



HAL
open science

Caractérisation par spectroscopie photoélectronique a rayonnement x (xps) de matériaux amorphes massifs et sous forme de couches minces, utilisables dans les microgénérateurs électrochimiques

Laurent Benoist

► **To cite this version:**

Laurent Benoist. Caractérisation par spectroscopie photoélectronique a rayonnement x (xps) de matériaux amorphes massifs et sous forme de couches minces, utilisables dans les microgénérateurs électrochimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10570 . tel-00150020

HAL Id: tel-00150020

<https://theses.hal.science/tel-00150020>

Submitted on 29 May 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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Laurent BENOIST

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE - SCIENCES DES MATERIAUX

**CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE
A RAYONNEMENT X (XPS) DE MATERIAUX AMORPHES MASSIFS
ET SOUS FORME DE COUCHES MINCES, UTILISABLES DANS DES
MICROGENERATEURS ELECTROCHIMIQUES**

Soutenu le 15 mai 1996

Après avis de :

M.	M. DELAMAR	Professeur - Université Paris VII	Rapporteurs
M.	M. RIBES	Professeur - Université Montpellier II	

Devant la commission d'examen formée de :

M.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
Mme	D. GONBEAU	Directeur de Recherche au CNRS	Rapporteur
M.	M. DELAMAR	Professeur	Examineurs
Mme	O. EISENSTEIN	Directeur de Recherche au CNRS	
M.	H. GASPAROUX	Professeur	
M.	A. LEVASSEUR	Professeur	
Mme	G. PFISTER-GUILLOUZO	Directeur de Recherche au CNRS	
M.	M. RIBES	Professeur	



Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Pau et des Pays de l'Adour et le groupe Ionique du Solide de l'ICMCB et de l'ENSCP.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame G. Pfister-Guillouzo, directeur de Recherche au CNRS et directeur du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, pour avoir initié avec Monsieur le Professeur A. Levasseur cette thèse et m'avoir permis de mener à bien cette étude dans des conditions de travail privilégiées au sein de son laboratoire. Je la remercie également pour son aide efficace et ses conseils judicieux tout au long de cette étude.

Ce travail a aussi été réalisé au sein du groupe Ionique du solide, interface entre l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux du CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur Jean 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'honneur qu'ils me font en acceptant de juger cette thèse.

Madame D. Gonbeau, directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, a su guider mes recherches et me faire profiter tout au long de ce travail de sa grande expérience et de son dynamisme permanent. Je la remercie aussi de sa constante disponibilité.

Monsieur A. Levasseur, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux I et co-directeur du groupe Ionique du Solide, a su me donner ma chance et m'aider quand il le fallait. Je le remercie pour l'attention constante qu'il a portée à ce travail et les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je remercie également Messieurs M. Delamar, professeur à l'Université de Paris VII et M. Ribes, professeur à l'Université de Montpellier II d'avoir bien voulu juger ce travail de thèse en consacrant une partie de leur temps si précieux.

Madame O. Eisenstein, directeur de Recherche au CNRS (Université de Montpellier II) a bien voulu participer à ce jury de thèse. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Dans le cadre de cette collaboration, j'ai été amené à travailler avec d'autres doctorants E. Schmidt, P. Vinatier, D.Y. Seung à Bordeaux et K. Dartigeas à Pau. Sans eux, ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.

Je remercie également le Docteur G. Ouvrard (I.M.N. Nantes) pour avoir fourni les échantillons de disulfures de métaux de transition.

Monsieur C. Guimon m'a souvent permis de bénéficier de sa grande connaissance de l'XPS, qu'il en soit ici remercié.

Madame M. Navarro a dactylographié de façon très soignée ce mémoire. Je la remercie pour ce travail de qualité.

Madame M.F. Guimon m'a aussi apporté une aide précieuse en particulier dans la très bonne présentation des spectres XPS.

J'ai été amené, durant toutes ces années de thèse, à cotoyer de près ou de loin de très nombreuses personnes essentiellement à Pau et plus rarement à Bordeaux. Afin de n'oublier personne, je ne citerai plus de noms et je me contenterai de les remercier toutes. Elles ont aussi contribué au bon déroulement de ce travail.

Je ne peux, cependant, m'empêcher d'avoir une pensée émue pour le bureau des camionneurs, le bureau des sirènes, Bouton d'or et toute sa troupe (d'à côté) et enfin la lionne et son gros chat. Ils ont su faire oublier au "horsain" que je suis dans ce pays, certains moments difficiles.

Enfin, pour être tout à fait juste, je me dois de remercier Messieurs les professeurs J. Claverie et B. Darriet qui m'ont aidé à poursuivre ma formation en doctorat et surtout qui ne m'ont pas oublié. Je les remercie très sincèrement.

L'argent étant le nerf de la guerre, qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance au Conseil Régional d'Aquitaine dont le support financier m'a permis de vivre et de mener à bien ce travail.

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE	5
Chapitre 1 - Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X de couches minces d'oxysulfures de molybdène et de titane	
Introduction	13
1.- Oxysulfures de molybdène	15
1.1- Composés de référence	15
1.11- MoO₂ - MoO₃	15
1.12- MoS₂ - MoS₃	17
1.2- Analyse des couches minces d'oxysulfures de molybdène	21
1.21- Pics de coeurs	21
1.211- Couches minces MoO_yS_z de composition riche en soufre y < 1 et z > 2	21
1.212- Couches minces MoO_yS_z de composition riche en oxygène y > 3 et z < 0,5	23
1.213- Couches minces intermédiaires MoO_yS_z 1 < y < 3 et 0,5 < z < 2	24
1.214- Discussion	28
1.22- Spectres de valence	31
2.- Oxysulfures de titane	35
2.1- Analyse des composés de référence	35
2.11- TiO₂	35
2.12- TiS₂ - TiS₃	36
2.121- TiS₂	36
2.122- TiS₃	38
2.2- Analyse des couches minces d'oxysulfures de titane	40
2.21- Pics de coeur	40
2.22- Discussion	45
Conclusion	48
Bibliographie	51

Chapitre 2 - Etude expérimentale (XPS) et théorique de disulfures d'éléments de transition des groupes IVB, VB, VIB

Introduction	55
1.- Caractéristiques structurales des disulfures de métaux de transition des groupes IVB, VB et VIB	56
2.- Analyse des pics de coeur	58
2.1- Résultats expérimentaux	58
2.2- Discussion	60
2.21- Modèle de potentiel (GPM)	61
2.22- Modèle de potentiel de transition (TPM)	63
2.23- Application des modélisations théoriques aux disulfures MS₂ examinés	64
3.- Analyse des spectres de valence	68
3.1- Spectres de valence XPS	68
3.2- Calculs en méthode TB-EHT	71
3.21- Analyse des courbes de densité d'états	71
3.22- Spectres de valence - Confrontation expérience-théorie	78
Conclusion	85
Bibliographie	87

Chapitre 3 - Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X du processus d'intercalation du lithium dans les oxy-sulfures de molybdène et de titane

Introduction	91
1.- Quelques caractéristiques de l'intercalation d'éléments alcalins dans des réseaux chalcogènes hôtes	92
1.1- Modes de préparation	92
1.2- Réseau hôte	93
1.3- Coordination de l'élément alcalin	94
1.4- Transition de phase	95
1.5- Modélisations théoriques	97
2.- Analyse des processus d'intercalation du lithium dans les composés de référence	100
2.1- MoO₃	100
2.2- MoS₂	102

2.21-	Intercalation électrochimique	103
2.22-	Intercalation chimique ($x \sim 1,2$)	103
2.3-	MoS ₃	106
3.-	Analyse des processus d'intercalation du lithium dans les couches minces oxysulfurées	107
3.1-	Couches minces MoO _y S _z	107
3.11-	Couche mince riche en soufre MoO _{0,6} S ₂	108
3.111-	Analyse après la première décharge ($x=2,2$).....	108
3.112-	Analyse après la première charge ($x=1,2$).....	108
3.12-	Couche mince riche en oxygène MoO _{2,4} S _{0,7}	111
3.121-	Analyse après la première décharge ($x = 2,9$).....	111
3.122-	Analyse après la première charge ($x = 1$).....	114
3.13-	Discussion	115
3.2-	Couches minces TiO _y S _z	118
	Conclusion	121
	Bibliographie	124

DEUXIEME PARTIE..... 125

Chapitre 1 - Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X des systèmes binaires (1-x) B₂S₃ -x Li₂S.

Introduction.....	131
1.- Analyse par XPS des entités de base : B ₂ S ₃ , Li ₂ S	132
1.1- B ₂ S ₃	132
1.2- Li ₂ S	137
2.- Analyse par XPS des verres (1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S $x = 0,375 ; 0,6 ; 0,67 ; 0,75$..	138
2.1- (1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S $x = 0,375$	138
2.2- (1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S $x = 0,6 ; 0,67 ; 0,75$	141
3.- Analyse théorique de la composition (1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S $x = 0,75$ - Cristal Li ₃ BS ₃	148
3.1- Modèle cluster - Calculs ab initio	148
3.11- Paramètres géométriques.....	149
3.12- Analyse de la structure électronique	149
3.13- Analyse des orbitales moléculaires du motif Li ₃ BS ₃	151

3.2- Modélisation périodique - calculs en méthode TB-EHT	153
3.21- Analyse des courbes de densités d'états	153
3.22- Analyse de population	157
3.3- Analyse du spectre de valence XPS du cristal Li_3BS_3	158
3.4- Spectres de valence obtenus en XPS pour les verres $(1-x) \text{B}_2\text{S}_3-x\text{Li}_2\text{S}$ ($x = 0,67 ; 0,7 ; 0,75$)	160
Conclusion	162
Bibliographie	164

Chapitre 2 - Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X des systèmes binaires $(1-x) \text{As}_2\text{S}_3 - x \text{Li}_2\text{S}$

Introduction	167
1.- Formateur de base As_2S_3	168
2.- Analyse par XPS des cristaux LiAsS_2 et Li_3AsS_3	172
2.1- LiAsS_2 ($0,5 \text{Li}_2\text{S} - 0,5 \text{As}_2\text{S}_3$)	172
2.2- Li_3AsS_3 ($0,75 \text{Li}_2\text{S} - 0,25 \text{As}_2\text{S}_3$)	174
3.- Analyse par XPS des verres binaires $(1-x) \text{As}_2\text{S}_3 - x \text{Li}_2\text{S}$ ($0,67 \leq x \leq 0,75$) ..	177
4.- Analyse théorique du cristal de composition Li_3AsS_3	180
4.1- Modèle cluster - calculs ab initio	180
4.11- Paramètres géométriques optimisés	180
4.12- Analyse de la structure électronique	182
4.13- Analyse des orbitales moléculaires du cluster Li_3AsS_3	183
4.2- Modélisation périodique - calculs en méthode TB-EHT	186
4.3- Analyse du spectre de valence XPS du cristal Li_3AsS_3	189
Conclusion	192
Bibliographie	194

CONCLUSION GENERALE

Annexe 1 Elaboration des couches minces et compositions vitreuses	201
Annexe 2 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA) ..	211
Annexe 3 Modélisations théoriques : méthodes "ab initio" et "Tight binding-EHT" ..	243

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, le marché des appareils à énergie autonome n'a cessé de se développer avec une demande toujours plus exigeante pour des systèmes aux performances et à la fiabilité accrues.

Dans ce contexte, les générateurs électrochimiques au lithium, systèmes à haute densité d'énergie, ont vu leur domaine d'utilisation s'étendre considérablement. Les microaccumulateurs, fabriqués avec des techniques couches minces, ont un marché spécifique lié à la miniaturisation de nombreux systèmes, utilisables par exemple en électronique, monétique, génie biomédical, ...

Ce développement technologique important a suscité de nombreuses études visant à améliorer les caractéristiques de ces générateurs avec des travaux axés sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes et de nouveaux électrolytes.

A ce titre, les matériaux amorphes dont les propriétés évoluent continuellement avec la composition ont suscité un intérêt croissant ; en particulier, les techniques de préparation de couches minces ont donné accès, à côté de chalcogénures classiques, à des matériaux dont l'utilisation, en tant qu'électrode positive, a conduit à des performances très intéressantes.

Au delà de l'élaboration, la caractérisation des constituants de ces générateurs et la connaissance des processus électrochimiques mis en jeu, lors de leur fonctionnement, sont des étapes indispensables à tout progrès dans ce secteur.

Or, si les mesures de propriétés macroscopiques s'effectuent indifféremment sur les solides cristallisés ou non, celles relatives à l'ordre local sont assez limitées dans le cas des amorphes, sous forme de couches minces. L'une des méthodes les plus performantes à ce niveau est la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), technique d'extrême surface et moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux.

C'est dans ce cadre général que s'inscrit ce travail de thèse développé sur la base d'une collaboration étroite entre le Groupe Ionique du Solide (ICMCB-ENSCP) de Bordeaux et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Pau. Il est axé sur l'étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X de matériaux amorphes utilisables dans des microgénérateurs électrochimiques.

Le travail a été effectué sur la base des informations fournies :

- par l'analyse en haute résolution des pics de coeur, qui renseignent sur les environnements atomiques à l'échelle locale, sur les degrés d'oxydation et les transferts électroniques...

- par l'étude des bandes de valence, mode d'investigation moins fréquemment utilisé mais qui constitue une sonde bien adaptée pour appréhender la liaison chimique et apprécier les possibilités de délocalisation électronique.

Ce dernier type d'exploitation nécessitant des confrontations expérience - théorie, diverses modélisations ont été conjointement mises en oeuvre.

Une première partie du mémoire est relative à l'étude de matériaux amorphes d'électrode positive et plus précisément d'oxysulfures de molybdène et de titane.

Leur conditionnement par pulvérisation cathodique radiofréquence sous forme de couches minces a permis l'accès à une gamme modulable de compositions $MOySz$ ($M = Mo, Ti$) dont les performances ont été testées dans des accumulateurs expérimentaux.

Les analyses ont été menées selon un double objectif :

- apprécier les caractéristiques de ces matériaux en précisant les environnements des éléments métalliques et les distributions électroniques sur les atomes
- acquérir une meilleure connaissance des processus d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans ces amorphes afin de mieux appréhender les processus redox mis en jeu lors du cyclage en batterie.

Le travail a été effectué sur la base des informations recueillies en XPS pour des sulfures et oxydes convenablement choisis de structure et de comportement définis.

Ces investigations ont suscité une analyse d'ensemble sur différents disulfures de métaux de transition dans le but d'appréhender les interactions soufre - métal et les transferts associés en fonction de la nature de l'élément métallique.

La deuxième partie du mémoire est consacrée à l'étude de matériaux vitreux utilisables en tant qu'électrolytes. Des verres à base de sulfures présentant une excellente conductivité $(1-x) B_2S_3-x Li_2S$ et $(1-x) As_2S_3-x Li_2S$ ont été analysés.

L'objectif de ce travail, par l'étude de différentes compositions et celle de certaines phases cristallisées associées, a été de mieux percevoir l'influence du modificateur de réseau (Li_2S) sur le formateur de base (B_2S_3 ou As_2S_3).

En utilisant comme sonde le pic de coeur S_{2p} des informations directes ont été recherchées sur les différents types d'atomes de soufre et les résultats obtenus ont été confrontés à ceux déduits d'autres techniques spectroscopiques.

Enfin, une analyse approfondie a été effectuée pour deux compositions particulières Li_3BS_3 et Li_3AsS_3 existant sous forme vitreuse et cristallisée. Sur la base de calculs effectués en modèle cluster et périodique des confrontations expérience-théorie ont été réalisées dans le but :

- de mieux appréhender les caractéristiques électroniques de ces binaires
- de préciser les interactions essentielles à l'origine de leur stabilité.

PREMIERE PARTIE

—

Parmi les techniques de dépôt couramment employées de nos jours dans les industries électroniques, optiques, nucléaires, ... la pulvérisation cathodique est particulièrement adaptée pour l'obtention de matériaux cristallisés ou amorphes sous forme de films minces.

Cette méthode a été ainsi utilisée avec succès lors de l'élaboration de matériaux d'électrode positive en couches minces ; elle a, dans ce cadre, permis l'accès à différentes compositions d'oxysulfures de métaux de transition.

Toutefois, il est apparu que la stoechiométrie des films MoO_yS_z obtenus dépendait de plusieurs facteurs :

- du rendement de pulvérisation des différents éléments présents dans le matériau cible
- de la pression gazeuse à l'intérieur de l'enceinte de travail
- de la distance cible substrat
- de la température du substrat.

La reproductibilité des compositions des couches minces préparées nécessitait une bonne maîtrise des conditions de préparation. Une caractérisation systématique très précise des couches minces obtenues a permis d'appréhender l'influence des différents paramètres.

Par ailleurs, leur utilisation en tant qu'électrode positive dans des microbatteries au lithium et l'amélioration de leurs performances en décharge et en charge implique des investigations systématiques afin d'appréhender les mécanismes redox mis en jeu.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA), technique d'extrême surface est une méthode de choix pour de telles études.

Dans ce travail, nous avons entrepris des analyses par XPS de couches minces d'oxysulfures de molybdène et de titane amorphes testées parallèlement en batterie et dont les performances électrochimiques sont apparues pour certaines d'entre elles assez prometteuses.

Nous nous sommes fixés un double objectif :

- apprécier les caractéristiques électroniques de ces matériaux d'électrode positive
- acquérir une meilleure connaissance des processus redox lors de l'intercalation et la dé-intercalation du lithium.

Afin d'appréhender les caractéristiques chimiques de ces matériaux amorphes nous avons examiné dans un premier chapitre différentes séries de films minces élaborés dans des conditions précises de pulvérisation cathodique.

Etant donné le nombre très restreint de travaux reportés dans la littérature sur ces matériaux oxysulfurés, nous ne pouvions disposer d'aucune donnée de référence et nous avons travaillé sur la base de résultats obtenus pour des sulfures et oxydes de structure définie.

Nous nous sommes attachés au travers de cette analyse :

- à préciser les degrés d'oxydation formels et les divers types d'environnement de l'atome métallique et du soufre
- à appréhender l'évolution de la structure électronique en fonction de la teneur en oxygène.

Ce travail a été réalisé en utilisant comme sondes principales le pic de coeur classique de l'élément métallique et le pic S_{2p} de l'atome de soufre ; les résultats relatifs au déplacement chimique de ce dernier pic nous ont conduits à entreprendre dans un deuxième chapitre une étude approfondie de différents disulfures de métaux de transition (le métal ayant une configuration électronique d variable).

Dans un troisième chapitre sur la base des connaissances acquises sur les couches minces, nous avons entrepris l'analyse des processus redox liés à l'intercalation et la dé-intercalation du lithium dans des couches oxysulfurées de molybdène et de titane à différentes étapes de leur cyclage en batterie en cherchant

- à préciser les sites concernés lors des mécanismes redox mis en jeu
- à analyser l'influence d'une variation de composition des couches et celle de la nature du métal de transition.

Avant d'aborder cette étude il était nécessaire d'apprécier les possibilités de la technique spectroscopique à rendre compte de ces mécanismes pour des matériaux connus. Une étude préliminaire a donc consisté à examiner par XPS les processus d'intercalation dans des sulfures et oxydes de structure définie et à confronter les résultats obtenus avec ceux acquis par le biais d'autres techniques analytiques.

CHAPITRE 1

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X DE COUCHES MINCES D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE ET DE TITANE

INTRODUCTION

Les oxysulfures de métaux de transition existant à l'état cristallisé sont peu nombreux. Dans la littérature seuls quelques cas sont reportés tels que $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}^{1a}$, $\text{ZrOS}^{1b,c}$, $\text{HfOS}^{1d,e}$. Obtenus à partir de mélanges d'oxydes et de sulfures des métaux correspondants portés à haute température, ils cristallisent dans des réseaux compacts mais se révèlent peu favorables aux réactions d'intercalation.

Par contre, quelques matériaux amorphes à base de molybdène de formulation MoOS_2 et MoO_2S^2 ont été obtenus dans des conditions thermiques plus douces et ont conduit à des résultats électrochimiques encourageants. Quelques autres travaux signalent l'existence d'oxysulfures de vanadium^{3a} et de manganèse^{3b} mais pour lesquels aucune caractérisation physico-chimique n'a été réalisée.

Dans le cadre d'une recherche de nouveaux matériaux cathodiques, des films amorphes d'oxysulfures de molybdène et de titane ont été préparés par dépôt radio-fréquence à partir de cibles de MoS_2 et de TiS_2 . Différentes compositions MoO_yS_z et TiO_yS_z ont été obtenues en fonction de la pression partielle en oxygène introduite dans le plasma en cours d'élaboration (cf. annexe 1).

Des travaux effectués en microscopie électronique à transmission sur des couches minces d'oxysulfures de molybdène ont montré l'existence de micro-domaines ordonnés, identifiés comme étant $\text{MoS}_2\text{-}2\text{H}$ et orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres ; le déplacement des raies principales de diffraction X en fonction de la composition des films est indicatif d'une substitution partielle d'atomes de soufre par des atomes d'oxygène.

A côté de ces informations d'ordre structural, nous avons entrepris dans ce travail d'analyser par XPS (cf. annexe 2) les caractéristiques électroniques de ces matériaux amorphes et leur variation en fonction de la teneur en oxygène.

Nous avons cherché en particulier à appréhender :

- les degrés d'oxydation formels de l'élément métallique et du soufre
- l'ordre local au niveau de l'élément métallique.

Afin de disposer de données de référence précises, des études préliminaires ont été nécessaires pour déterminer les énergies de liaison associées à des environnements bien définis des atomes métalliques et des atomes de soufre.

L'analyse des oxysulfures de molybdène et de titane est ainsi précédée de celle d'oxydes et de sulfures connus du métal de transition qu'il nous est apparu dans chaque cas, judicieux d'examiner.

Avant d'aborder la présentation de nos résultats, rappelons qu'en spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, les mesures permettent d'accéder aux énergies de liaison ou potentiels d'ionisation des photoélectrons.

L'énergie de liaison d'un électron k associée à une orbitale donnée correspond à la différence d'énergie entre un état final ionisé ($N-1$ électrons) et un état initial neutre (N électrons)

$$E_l(k) = E_k^f(N-1) - E_k^i(N)$$

Elle représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour amener l'électron k au niveau du vide avec une énergie cinétique nulle. D'un point de vue pratique et quasiment imposé par le principe de la mesure, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides (cf. annexe 2).

Par ailleurs, l'exploitation des résultats nécessite un traitement des spectres (désommutations) dont les différentes étapes et les caractéristiques sont présentées en fin d'annexe 2.

Enfin il est important de noter que les discussions seront menées sur la base de degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent exister mais qu'il n'est pas possible dans l'état actuel de quantifier.

1.- OXYSULFURES DE MOLYBDENE

1.1- Composés de référence

Parmi les oxydes, nous avons choisi d'examiner les composés associés aux états d'oxydation les plus fréquents de l'atome de molybdène à savoir MoO_2 et MoO_3 correspondant respectivement aux degrés d'oxydation formels de +4 et +6.

Concernant les sulfures, à côté de MoS_2 caractérisé par un degré d'oxydation formel de l'atome de molybdène de +4 et des atomes de soufre de -2 (" S^{2-} "), nous avons entrepris l'étude de MoS_3 dans le but de préciser les énergies de liaison associées à des ions de type disulfure " $(\text{S}_2)^{2-}$ ".

1.11- MoO_2 - MoO_3

MoO_2 cristallise dans le système monoclinique, c'est une structure rutile déformée dans laquelle l'atome de molybdène se trouve en site octaédrique $[\text{MoO}_6]$ ($a = 5,584 \text{ \AA}$, $b = 4,842 \text{ \AA}$, $c = 5,608 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ 59'$)⁴ (figure I.1a).

Elle peut être décrite comme un enchaînement infini d'octaèdres $[\text{MoO}_6]$ à arêtes communes selon l'axe a . Dans le plan $(\vec{c} \text{ O } \vec{b})$, les octaèdres qui se développent autour du cation d'un sommet de la maille élémentaire se situent à 90° des octaèdres $[\text{MoO}_6]$ au centre de cette maille et sont joints par des sommets communs. MoO_2 possède ainsi une structure tridimensionnelle.

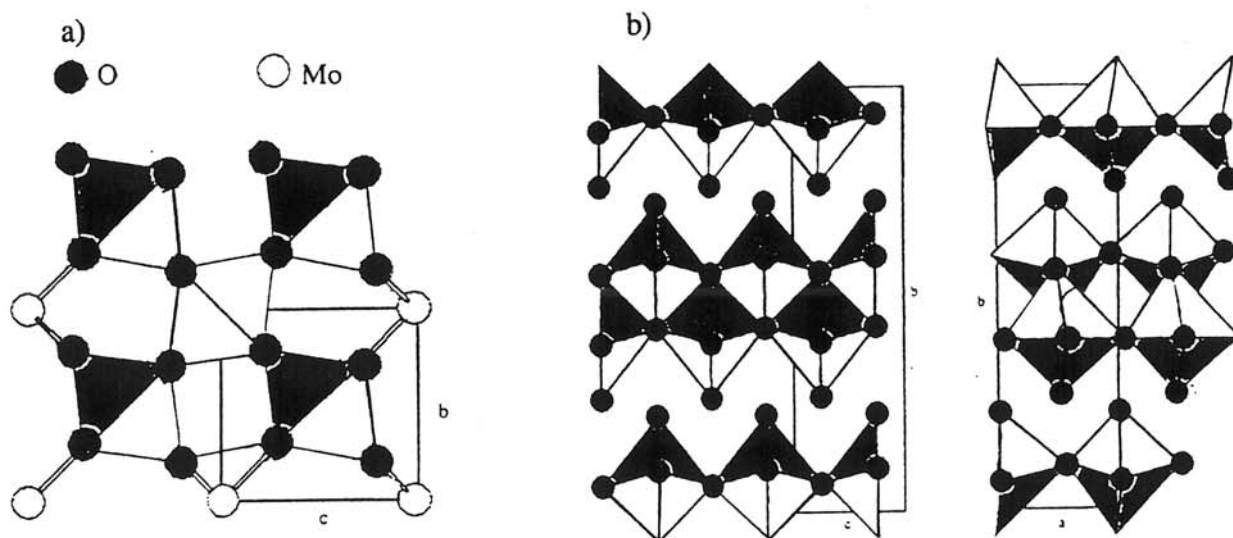


Figure I.1 a - structure rutile de MoO_2
b - projections de la structure de MoO_3 dans les plans $(\vec{c} \text{ O } \vec{b})$ et $(\vec{a} \text{ O } \vec{b})$

Dans MoO_3 orthorhombique, le molybdène est également placé en site octaédrique $[\text{MoO}_6]$ mais les octaèdres sont à arêtes communes dans le plan $(\vec{c} \text{ O } \vec{b})$ et à sommets communs dans le plan $(\vec{a} \text{ O } \vec{b})$ ($a = 3,92 \text{ \AA}$, $b = 13,94 \text{ \AA}$, $c = 3,66 \text{ \AA}$)⁵ (figure I.1b).

MoO_3 qui correspond à l'oxyde le plus stable a été largement étudié notamment en catalyse^{6a-d}. Le pic Mo_{3d} présente un seul doublet parfaitement défini (figure I.2a).

MoO_2 est peu stable et s'oxyde facilement en MoO_3 . Ne disposant que d'une pastille préparée à partir de poudre commerciale il ne nous a pas été possible en dépit d'un décapage mécanique sous ultravide d'obtenir un doublet unique. Le pic Mo_{3d} observé correspond à la présence de trois doublets (figure I.2b) dont deux attribuables à MoO_3 (232,7 - 235,8 eV) et MoO_2 (229,4 - 232,6 eV) et un troisième à une énergie de liaison intermédiaire (231 - 234,2 eV) ; lors de travaux antérieurs⁷ les mêmes résultats ont été reportés lors de la caractérisation de MoO_2 , un degré d'oxydation formel de +5 ayant été proposé pour les atomes de molybdène associés au doublet en position intermédiaire.

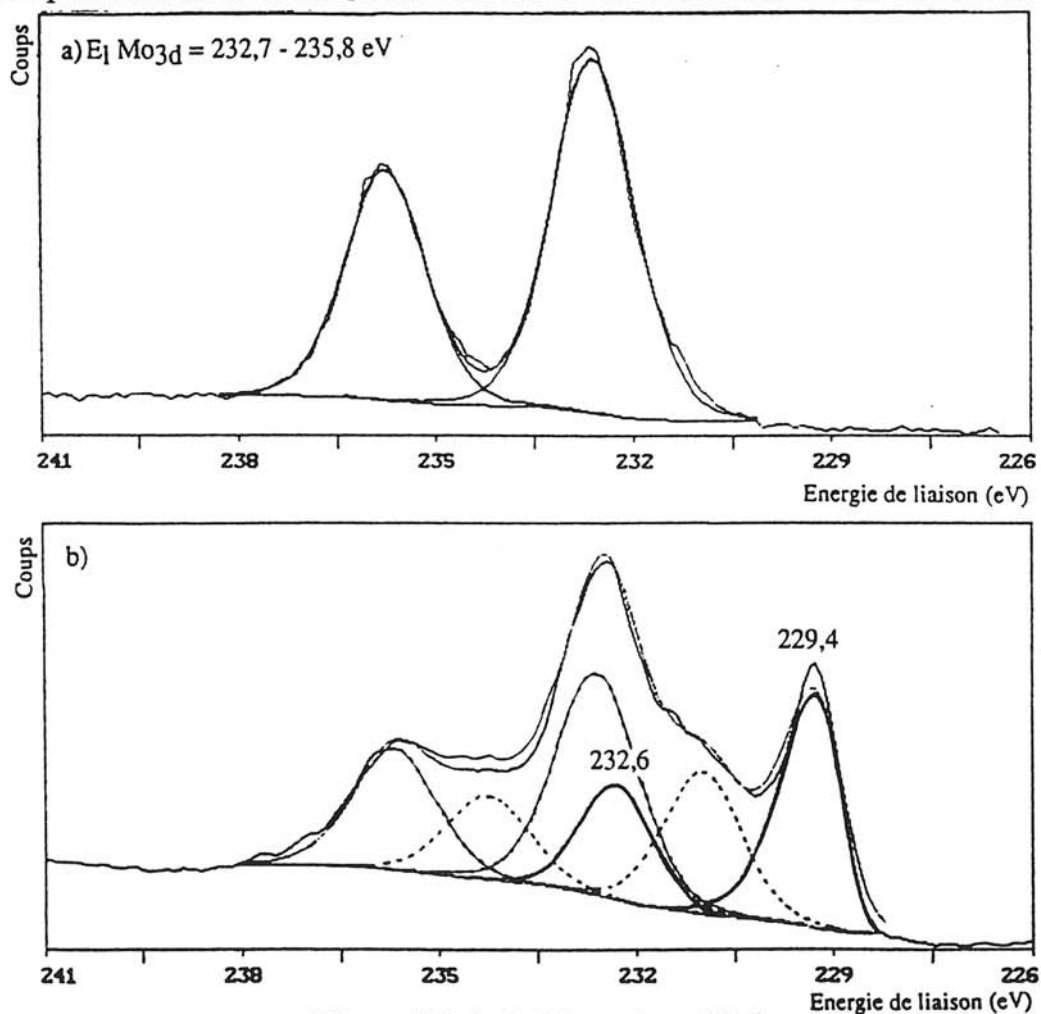


Figure I.2 a) pic Mo_{3d} dans MoO_3
 b) pic Mo_{3d} dans MoO_2

1.12- MoS_2 - MoS_3

MoS_2

MoS_2 est un composé lamellaire de structure hexagonale constitué de feuillets de type S-Mo-S, entre lesquels n'existent que de faibles interactions de type Van der Waals. Le polytype le plus courant est dénommé MoS_2 -2H, chaque atome de molybdène étant en site trigonal prismatique ; dans une même couche tous les prismes sont à arêtes communes ($a = b = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 12,29 \text{ \AA}$)⁸ (figure I.3).

Son caractère hygroscopique étant moins important que celui d'autres disulfures de métaux de transition, différents travaux ont été réalisés en XPS sur MoS_2 ⁹⁻¹². Toutefois ce sont essentiellement les énergies de liaison du doublet $Mo3d_{5/2-3/2}$ qui sont reportées, celles associées au doublet $S2p_{3/2-1/2}$ sont plus rares ou bien réduites à une seule valeur pour les deux composantes du doublet compte tenu d'un manque de résolution dans ces études souvent anciennes.

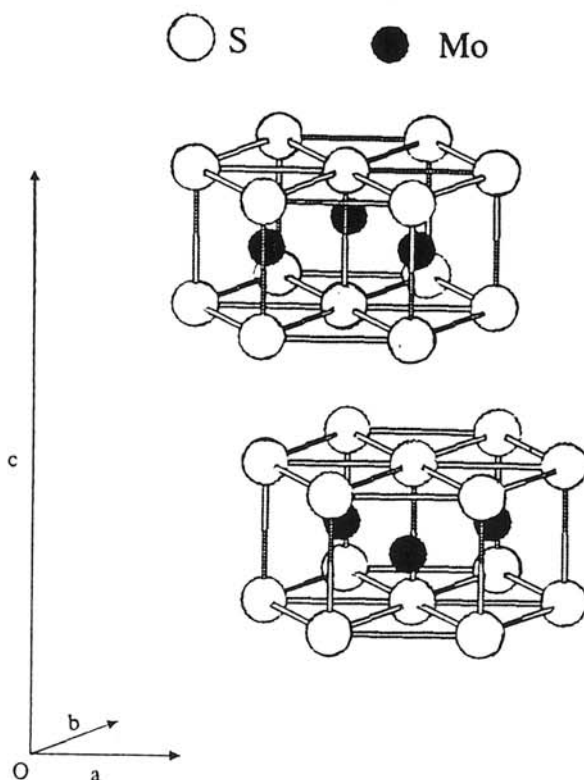


Figure I.3 - Structure de 2H- MoS_2

Nous avons procédé dans ce travail à l'analyse par XPS de deux échantillons de MoS_2 : un cristal après clivage afin de s'affranchir d'une trop forte pollution en surface, une pastille préparée à l'aide de poudre compactée commerciale CERAC (pureté ~99 %).

Dans les deux cas, des valeurs identiques, proches des données de la littérature ont été obtenues pour les énergies de liaison des doublets $\text{Mo}3d$ et $\text{S}2p$ (figure I.4a ; tableau I.1).

MoS_3

MoS_3 est un composé amorphe n'ayant pas été à ce jour cristallisé, toutefois, une approche de sa structure a été avancée suite à des travaux réalisés en EXAFS et à des modélisations de fonctions de distribution radiales $\text{RX}^{13,14}$. De longues chaînes, constituées de motifs Mo_2S_6 se répétant le long d'un axe, sont en interaction les unes avec les autres (figure I.5) ; chaque motif Mo_2S_6 se caractérise par deux atomes de molybdène en forte interaction et la présence d'une paire d'atomes de soufre type disulfure. L'unité répétitive serait ainsi de type $\text{Mo}_2(\text{S}^{2-})_4(\text{S}_2)^{2-}$ avec un degré d'oxydation formel de +5 pour l'atome de molybdène^{15a}.

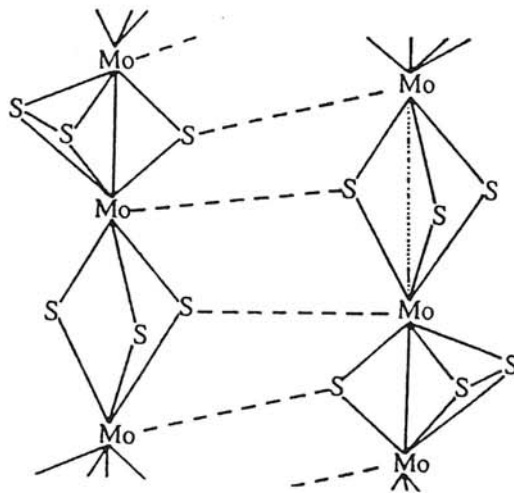


Figure I.5 - Structure de MoS_3

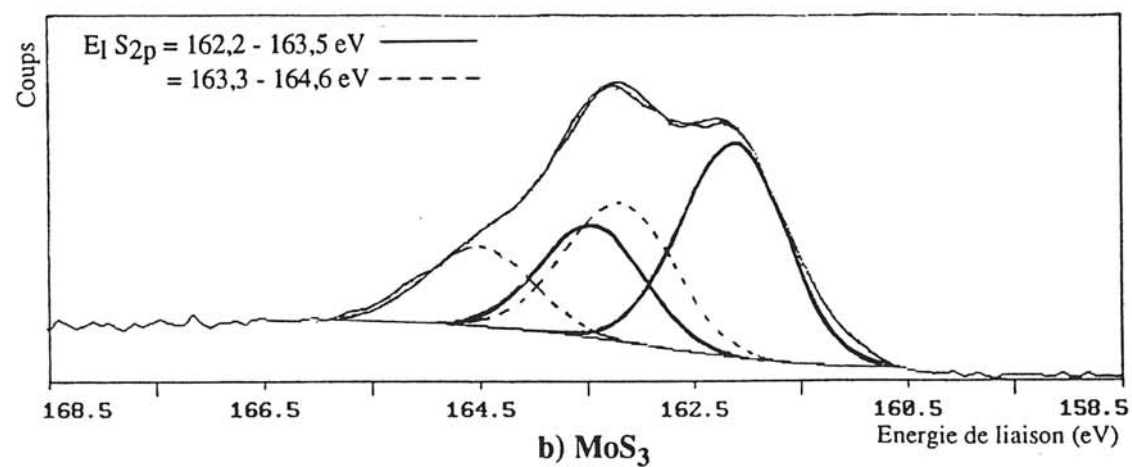
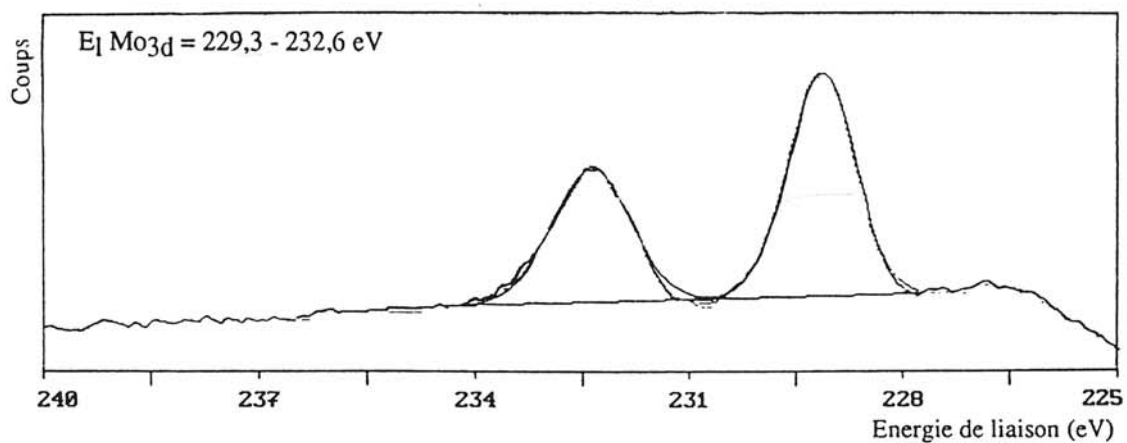
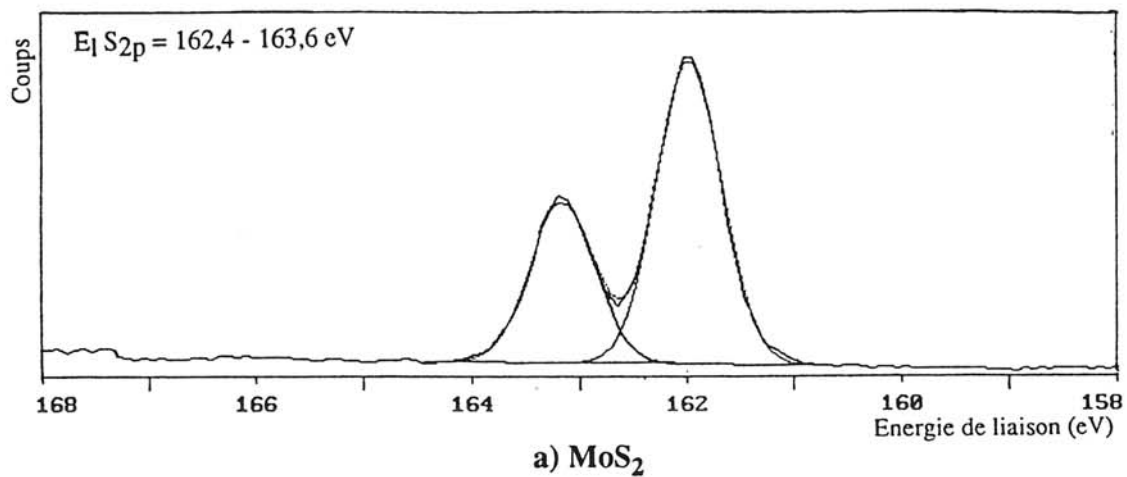
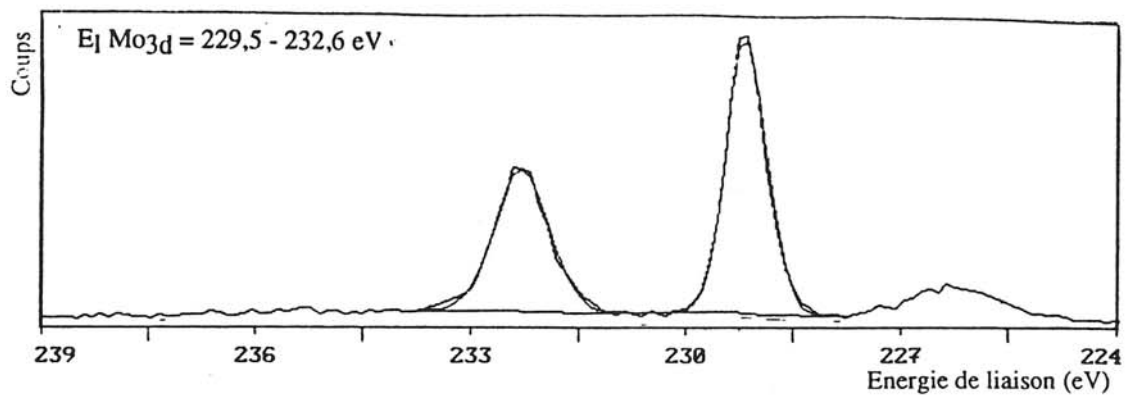


Figure I.4 - Pics Mo_{3d} et S_{2p} ; a) MoS_2 b) MoS_3

Il existe dans la littérature deux études aux conclusions contradictoires réalisées en XPS sur ce composé. Pour Stevens et Edmonds⁹ le pic S_{2p} est décomposé en deux doublets dont celui vers les hautes énergies (S_{2p_{3/2}} = 162,9 eV) est plus intense que celui vers les basses énergies (S_{2p_{3/2}} = 161,8 eV). Ces deux doublets encadrent celui caractéristique de MoS₂.

Dans le travail plus récent de Liang et coll.^{15b}, l'allure globale du pic S_{2p} n'est pas la même, le doublet à basse énergie de liaison (S_{2p_{3/2}} = 162,5 eV) est deux fois plus intense que le doublet à haute énergie (S_{2p_{3/2}} = 163,6 eV).

Les résultats que nous avons obtenus sont voisins de ceux reportés par Liang et coll. (figure I.4b). Le doublet du côté des basses énergies correspond à une énergie de liaison voisine de celle de l'atome de soufre de MoS₂ ; son intensité est deux fois plus importante que celle du doublet vers les hautes énergies.

Ces données sont en accord avec la formulation proposée Mo⁵⁺[(S₂)²⁻]_{1/2}(S²⁻)₂.

Les énergies de liaison des principaux pics de coeur des composés de référence analysés sont rassemblées dans le tableau I.1*.

	Mo3d _{5/2-3/2}	S _{2p_{3/2-1/2}}	X / Mo X = S ou O
MoS ₂ (cristal)	229,5 - 232,6 (0,8) (1,0)	162,4 - 163,6 (0,85) (0,85)	2,1
MoS ₃	229,3 - 232,6 (1,1) (1,3)	162,2 - 163,5 [64 %] (1,15) (1,15) 163,3 - 164,6 [36 %] (1,15) (1,15)	3,4
MoO ₃	232,7 - 235,8 (1,2) (1,2)		2,9
MoO ₂	229,4 - 232,6 (0,95) (1,0)		

Tableau I.1 - Energies de liaison (eV) des pics Mo3d et S_{2p} dans les composés de référence (largeur à mi-hauteur des pics désommés) [pourcentages relatifs]

*Des informations concernant le traitement des spectres et la précision des résultats sont données en annexe 2.

1.2- Analyse des couches minces d'oxysulfures de molybdène

Trois couches ont été préparées sans ajout d'oxygène dans le gaz de décharge. Cependant, elles présentaient des teneurs faibles et variables en oxygène, ce dernier provenant de l'hydrolyse en surface de la cible de MoS_2 ; elles constituaient ainsi un excellent point de départ à l'étude de la modulation de la composition des couches minces MoO_yS_z .

D'autres couches minces MoO_yS_z , correspondant à des pressions partielles d'oxygène variables dans le gaz de décharge (de $8 \cdot 10^{-4}$ Pa à 10^2 Pa) ont été analysées.

Des informations plus précises concernant le mode d'élaboration de ces couches minces et leur composition sont données en annexe 1.

Les analyses XPS ont été réalisées de façon systématique sur les couches minces brutes et après décapage mécanique sous ultra-vide. Dans les deux cas des résultats très similaires ont été observés ; toutefois, une résolution légèrement supérieure caractérisant les spectres après décapage mécanique ; ce sont ces derniers résultats que nous présentons dans ce travail. Elles nous ont permis en fonction des pourcentages atomiques déterminés pour les différents éléments, d'établir la composition MoO_yS_z pour chaque couche examinée.

Trois domaines distincts de composition ont été définis sur la base d'une analyse du pic Mo_{3d} .

1.21- Pics de coeur

1.211- Couches minces MoO_yS_z de composition riche en soufre $y < 1$ $z > 2$

La couche $\text{MoO}_{0,2}\text{S}_{2,3}$ a conduit à des résultats voisins de ceux obtenus avec MoS_2 massif, seule une légère augmentation des largeurs à mi hauteur pour les pics Mo_{3d} et S_{2p} de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV est constatée.

Pour les couches $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{2,2}$ et $\text{MoO}_{0,4}\text{S}_2$, nous n'observons que peu de variation du pic Mo_{3d} , les largeurs à mi hauteur des pics augmentent d'une couche à l'autre de 0,1 à 0,2 eV (tableau I.2). Toutefois des modifications plus perceptibles interviennent au niveau des pics S_{2p} (figure I.6).

	MoO _{0,2} S _{2,3}	MoO _{0,3} S _{2,2}	MoO _{0,4} S ₂
Mo3d _{5/2-3/2} doublet A-A'	229,5 - 232,6 [100 %] (1) (1,2)	229,6 - 232,8 [100 %] (1,1) (1,25)	229,5 - 232,6 [100 %] (1,2) (1,4)
S _{2p} _{3/2-1/2} doublet D-D'		161,7 - 162,9 [8 %] (0,85) (1)	161,8 - 163 [8 %] (0,9) (1)
doublet E-E'	162,3 - 163,5 [100 %] (0,9) (1)	162,4 - 163,7 [81 %] (0,9) (0,95)	162,4 - 163,6 [72 %] (0,9) (1)
doublet F-F'		163,3 - 164,6 [11 %] (0,95) (0,95)	163,2 - 164,5 [20 %] (0,95) (1,95)

Tableau I.2 - Couches minces MoO_yS_z. Pics Mo_{3d}, S_{2p} - énergies de liaison en eV (largeur à mi-hauteur des pics désommés) ; [pourcentages relatifs]

Pour rendre compte de la courbe expérimentale par sommation, il est nécessaire d'introduire deux doublets supplémentaires :

- l'un situé vers les plus hautes énergies de liaison par rapport au doublet principal. Sa position énergétique (doublet F-F' : 163,3 - 164,6 eV) correspond à celle caractérisant les atomes de soufre de type disulfure présents dans MoS₃
- le second doublet, à plus basses énergies de liaison (doublet D-D' : 161,8 - 163,1 eV) est à associer à des atomes de soufre à caractère plus négatif que les atomes de soufre majoritaires.

Dans ce domaine de composition, l'analyse de ces résultats, en liaison avec la caractérisation des composés de référence, montre que les atomes de molybdène sont principalement en site trigonal prismatique (MoS₆), tels qu'ils le sont dans MoS₂ ("Mo⁴⁺") et les atomes de soufre sont essentiellement de type "S²⁻".

Etant donné la composition déterminée par XPS et pour satisfaire la condition globale de neutralité électrique, l'hypothèse d'atomes de molybdène de type "Mo⁵⁺" pouvait être envisagée compte tenu d'énergies de liaison voisines pour les atomes de molybdène "Mo⁵⁺" (dans MoS₃) et "Mo⁴⁺" (dans MoS₂).

Toutefois, l'allure du pic S 2p et le faible pourcentage atomique associé au doublet F-F' caractérisant les atomes de soufre de type disulfure exclut la présence d'une quantité importante d'environnements type MoS₃.

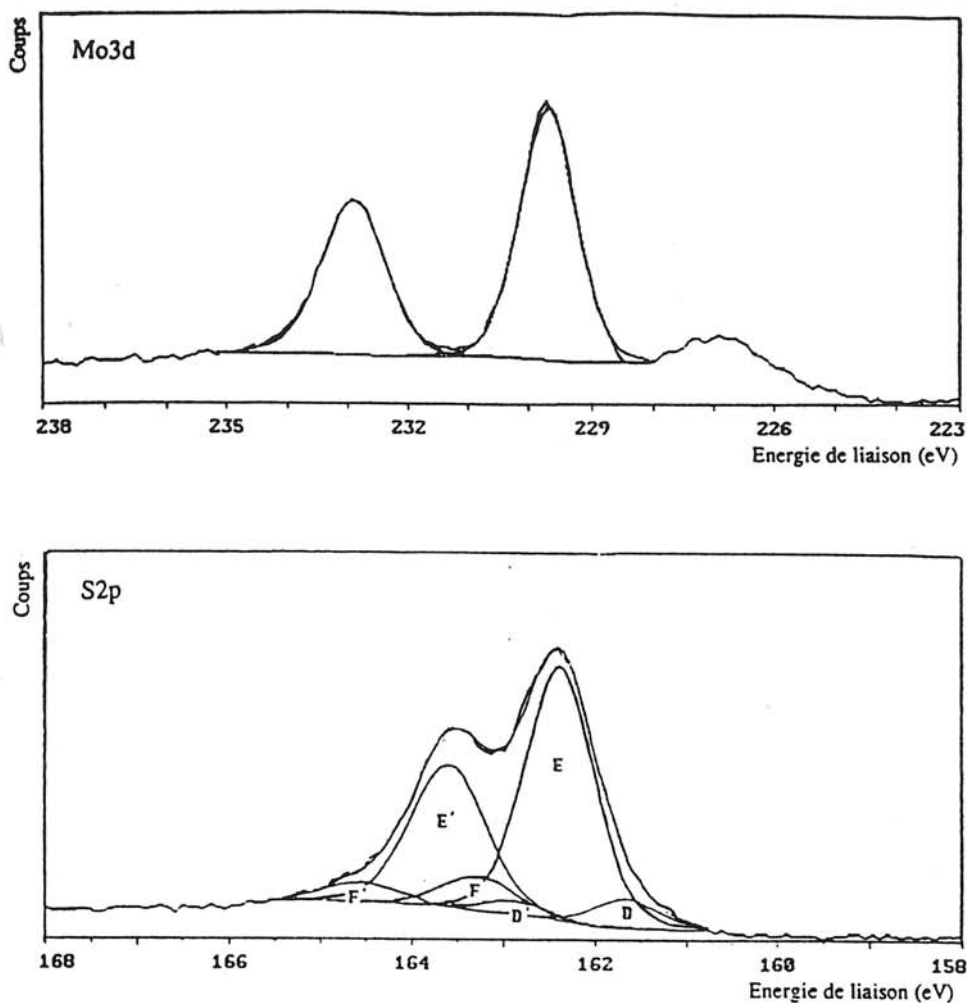


Figure I.6 - Pics Mo_{3d} et S_{2p} d'une couche mince de composition MoO_{0,4}S₂

**1.212- Couches minces MoO_yS_z de composition riche en oxygène
y > 3 et z < 0,5**

Plusieurs couches ont été analysées dans ce domaine de composition ; les spectres quasi identiques obtenus nous ont conduits à ne présenter que les résultats concernant l'une d'elles de composition déterminée MoO₃S_{0,1}.

Pour cette couche riche en oxygène, un seul doublet Mo_{3d} a été observé (232,7 - 235,8 eV). Aucun signal S_{2p} n'a été détecté.

La composante principale du pic O_{1s} pour ces films se situe à une énergie de liaison voisine de celle du pic O_{1s} de MoO₃ (530,5 eV) ; un large épaulement apparaît à plus haute énergie pouvant recouvrir les énergies correspondant aux groupements "OH" et "O-" (une énergie de liaison voisine de 531 eV a été associée à des ions "O-" lors d'une étude approfondie réalisée récemment par Rao et Coll.¹⁶).

1.213- Couches minces intermédiaires MoO_yS_z $1 < y < 3$ et $0,5 < z < 2$

Les résultats concernant ces couches minces, obtenues pour des pressions partielles en oxygène comprises entre $8 \cdot 10^{-4}$ Pa et 10^{-2} Pa, sont présentés dans les figures I.7, I.8 et le tableau I.3 à côté de ceux caractéristiques des compositions riches en soufre et en oxygène.

Analyse du pic Mo_{3d}

- Compte tenu des résultats obtenus pour les couches dont la composition est importante soit en soufre, soit en oxygène, le pic Mo_{3d} a été décomposé en trois doublets. A côté des deux doublets (A-A' et C-C') observés précédemment (respectivement 229,6 - 232,8 eV et 232,7 - 235,8 eV), la présence d'un troisième doublet (B-B') à des énergies de liaison intermédiaires (230,8 - 234,4 eV) était indispensable pour rendre compte du spectre expérimental (figure I.7). Les variations des énergies de liaison associées aux trois doublets sont de l'ordre de $\pm 0,2$ eV pour l'ensemble des couches minces.

Ces valeurs pour le doublet B-B' différentes de celles déterminées pour les composés de référence sont à rapprocher des positions antérieurement obtenues par Grünert et coll.^{6c} lors de l'analyse de catalyseurs réduits à base de molybdène ; ces auteurs ont attribué le pic observé à la présence d'atomes de molybdène du type " Mo^{5+} ".

- Lorsque la pression partielle en oxygène augmente dans le gaz de décharge, l'intensité du doublet C-C' (atomes de molybdène " Mo^{6+} ", environnement type MoO_3) croît alors que celle du doublet A-A' (atomes de molybdène " Mo^{4+} ", environnement type MoS_2) diminue. Le doublet B-B' intermédiaire varie de façon moins évidente ; cependant, on peut noter que son intensité par rapport à celle du doublet A-A' (figure I.7) augmente avec la pression partielle en oxygène.

Analyse du pic S_{2p}

L'évolution de l'allure du pic S_{2p} (figure I.8) nous a conduits à une décomposition en trois doublets D-D', E-E', F-F' dont les énergies de liaison sont très proches de celles déterminées lors du traitement du pic S_{2p} des couches minces riches en soufre.

- Le doublet E-E' (162,5 - 163,8 eV) est attribuable à des atomes de soufre (S^{2-}) présentant un environnement analogue à celui existant dans MoS_2 .

- Le doublet F-F' (163,3 - 164,6 eV) est caractéristique d'atomes de soufre type disulfure " S_2^{2-} ".

- Concernant les atomes de soufre associés au doublet D-D' (161,8 - 163,1 eV), on peut pressentir une charge réelle sur ces atomes plus négative que la charge réelle des atomes de soufre " S^{2-} " présents dans MoS_2 .

	MoO _{0,4} S ₂	MoO _{1,2} S _{1,8} pO ₂ = 8·10 ⁻⁴ Pa	MoO _{1,7} S ₁ PO ₂ = 2,7·10 ⁻³ Pa	MoO _{1,9} S _{0,7} PO ₂ = 8·10 ⁻³ Pa	MoO _{2,1} S _{0,5} PO ₂ = 10 ⁻² Pa	MoO ₃ S _{0,1}
Mo3d _{5/2-3/2}						
Doublet A-A'	229,6 - 232,8 [100 %] (1,1) (1,25)	229,5 - 232,7 [55 %] (1,2) (1,4)	229,5 - 232,7 [30 %] (1,2) (1,4)	229,5 - 232,7 [17 %] (1,3) (1,5)	229,6 - 232,8 [7 %] (1,3) (1,5)	
Doublet B-B'		230,6 - 233,9 [27 %] (1,4) (1,5)	230,7 - 233,9 [25 %] (1,4) (1,5)	230,8 - 234,1 [15 %] (1,4) (1,5)	230,8 - 234,1 [13 %] (1,5) (1,6)	
Doublet C-C'		232,6 - 235,8 [18 %] (1,5) (1,5)	232,6 - 235,8 [45 %] (1,5) (1,5)	232,6 - 235,8 [68 %] (1,6) (1,6)	232,7 - 235,9 [80 %] (1,6) (1,6)	232,7 - 235,8 [100 %] (1,5) (1,5)
S2p _{3/2-1/2}						
Doublet D-D'	161,7 - 162,9 [8 %] (0,85) (1)	161,8 - 163 [17 %] (0,9) (0,95)	161,8 - 163 [21 %] (0,9) (0,95)	161,9 - 163 [20 %] (0,9) (0,95)	161,8 - 163 [23 %] (0,9) (0,95)	
Doublet E-E'	162,4 - 163,7 [81 %] (0,9) (0,95)	162,5 - 163,8 [57 %] (0,9) (1)	162,5 - 163,8 [53 %] (0,9) (1)	162,5 - 163,8 [40 %] (1) (1)	162,5 - 163,8 [25 %] (0,9) (1)	
Doublet F-F'	163,3 - 164,6 [11 %] (0,95) (0,95)	163,4 - 164,7 [26 %] (1) (1)	163,3 - 164,6 [26 %] (1) (1)	163,4 - 164,6 [40 %] (1) (1,1)	163,3 - 164,6 [52 %] (1) (1)	

Tableau I.3 - Couches minces MoOySz
Pics Mo3d, S2p ; énergies de liaison en eV ; (largeur à mi-hauteur des pics desommés) ; [pourcentages relatifs]

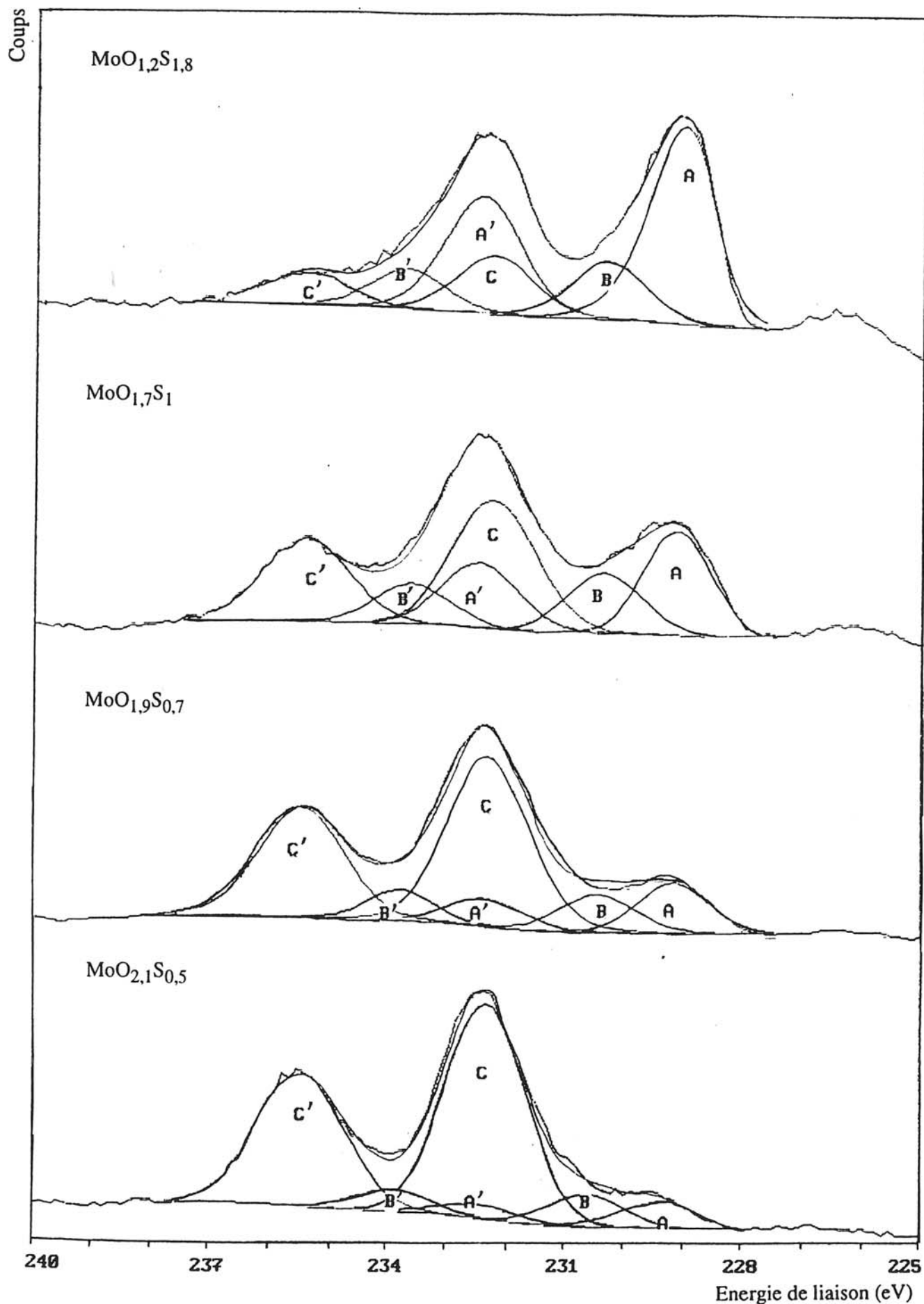


Figure I.7 - Evolution du pic de coeur Mo_{3d} dans les couches minces de composition intermédiaire $1 < y < 3$ et $0,5 < z < 2$

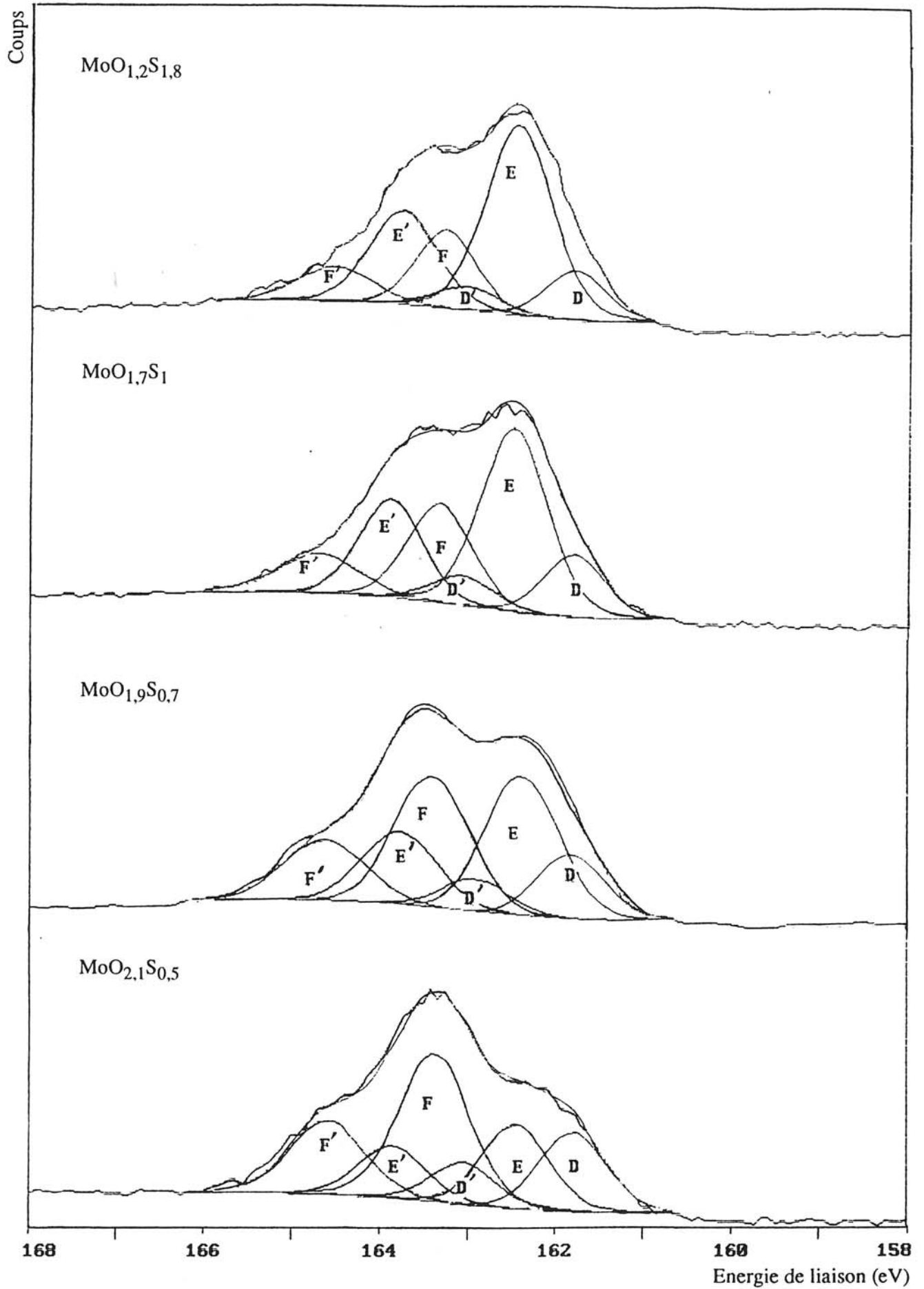


Figure I.8 - Evolution du pic de coeur S_{2p} dans les couches minces de composition intermédiaire $1 < y < 3$ et $0,5 < z < 2$

Lorsque le taux d'oxygène croît au sein de la couche, le doublet central (E-E') diminue d'intensité alors que les deux autres doublets (D-D' et F-F') augmentent (figure I.8). Le pic O_{1s} est similaire au pic O_{1s} observé dans le cas des couches minces riches en oxygène (pic principal 530,5 eV ; épaulement 531,8 eV).

1.214- Discussion

Dans les domaines de composition extrêmes (riche en soufre et riche en oxygène), l'attribution des pics s'est révélée relativement simple. Dans le domaine intermédiaire ($1 < y < 3$ et $0,5 < z < 2$), une étude plus détaillée des résultats a été nécessaire.

- Pour les compositions riches en soufre, d'après l'analyse du pic S_{2p} le doublet A-A' du pic Mo_{3d} a été principalement attribué à des atomes de molybdène dans un environnement d'atomes de soufre comme dans MoS₂ (malgré un faible taux d'atomes de soufre type disulfure "S₂²⁻" comme dans MoS₃).

- Dans le domaine de composition intermédiaire, nous remarquons un changement progressif de l'allure du pic S_{2p} (présence accrue des atomes de soufre type disulfure ("S₂²⁻") lorsque le taux d'oxygène croît). Etant donné les énergies de liaison similaires associées aux atomes de molybdène dans les espèces MoS₂ ("Mo⁴⁺") et MoS₃ ("Mo⁵⁺"), l'observation d'atomes de soufre type disulfure pose le problème d'une coexistence de ces deux types d'environnement du molybdène ; on note en particulier pour les couches minces riches en oxygène un doublet F-F' dont l'intensité n'est pas en rapport avec la partie basse énergie du spectre dans l'hypothèse d'une présence de MoS₃ (pourcentages atomiques respectifs des deux doublets de MoS₃). Afin de mieux appréhender ce point, nous avons réalisé une étude par XPS de mélanges MoS₂ - MoS₃ dans les rapports (2/3, 1/3) et (1/2, 1/2).

Comme le montre un examen des figures I.4 et I.9 les allures des pics S_{2p}, obtenus dans le cas des mélanges MoS₂ - MoS₃ et pour les différentes couches minces examinées, sont différenciées. De plus, bien que les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de couches minces par pulvérisation des cibles soient mal connus, il convient de noter que les conditions usuelles d'obtention de MoS₃ excluent la présence d'oxygène en quantité notable. Ces deux arguments nous amènent à ne pas considérer dans les couches minces la présence d'environnements d'atomes de molybdène analogues à ceux existant dans MoS₃.

Par ailleurs, une autre hypothèse pouvait être avancée sur la base du seul examen des énergies de liaison, celle de la formation d'environnements type MoO₂. Toutefois, les difficultés d'obtention de MoO₂ et la présence simultanée, même dans des conditions

extrêmes de MoO_3 , nous conduisent à rejeter l'hypothèse d'une quantité notable de MoO_2 pour les couches minces examinées.

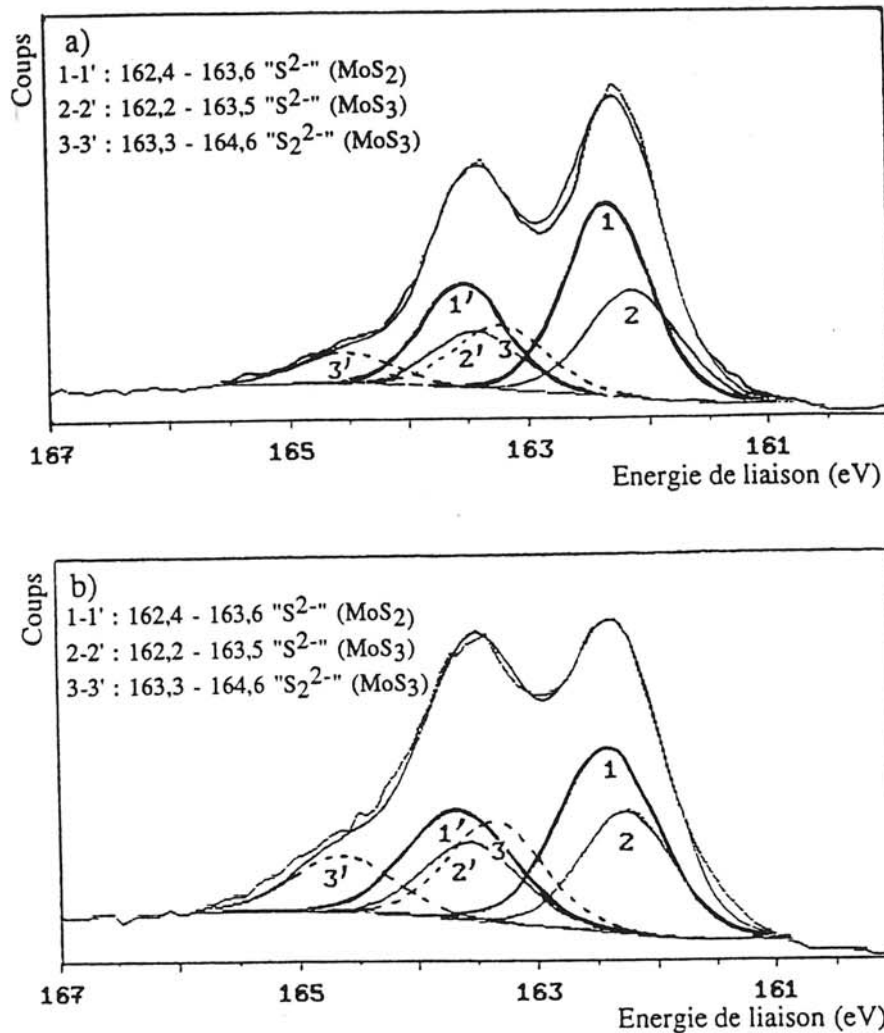


Figure I.9 - Pics S_{2p} dans les mélanges
a) $2/3 \text{ MoS}_2 - 1/3 \text{ MoS}_3$; b) $1/2 \text{ MoS}_2 - 1/2 \text{ MoS}_3$

Ces diverses remarques nous ont amenés à attribuer :

- le doublet A-A' (Mo_{3d}) à la seule présence d'atomes de molybdène type (" Mo^{4+} ") comme dans MoS_2 . Les variations similaires des doublets A-A' (Mo_{3d}) et E-E' (S_{2p}) renforcent d'ailleurs cette interprétation.
- le doublet C-C' (Mo_{3d}) à des atomes de molybdène à environnement oxygéné comme dans MoO_3 .
- le doublet B-B' à un nouvel environnement du molybdène de part une énergie de liaison différente de celles déterminées pour tous les composés de référence analysés.

Pour ce doublet B-B' quelques remarques peuvent être effectuées :

* Sa valeur, plus élevée que dans les composés sulfurés permet de conclure à la présence d'atomes d'oxygène dans l'environnement des atomes de molybdène qui lui sont associés.

* De plus, lorsque la pression partielle en oxygène croît nous pouvons remarquer que l'intensité du doublet B-B' augmente par rapport à celle du doublet A-A', tout comme les doublets D-D' et F-F' par rapport au doublet E-E' (figures I.7, I.8, tableau I.3).

Des atomes de soufre sont également à considérer dans l'environnement des atomes de molybdène correspondant au doublet B-B' : atomes de soufre type disulfure (" S_2^{2-} ") (doublet F-F') et (" S^{2-} ") (doublet D-D'), plus négatifs que ceux de MoS_2 ; pour ces derniers nous proposons, compte tenu d'autres caractérisations effectuées dans ce travail, qu'ils soient associés à des liaisons non satisfaites.

* Bien qu'il soit difficile dans nos conditions opératoires (présence d'un taux important de carbone de pollution en surface) d'effectuer des mesures quantitatives précises, nous avons estimé les proportions relatives d'atomes d'oxygène et de soufre constituant l'environnement des atomes de molybdène associés au doublet B-B'. Sur la base des rapports O/Mo et S/Mo déterminés pour les composés de référence et des pourcentages relatifs déduits de la décomposition du pic Mo_{3d} (tableau I.3), nous avons évalué des rapports O/S compris entre 0,9 et 1,2.

Nous en déduisons donc que le nouvel environnement "oxysulfuré" caractérisé pour les atomes de molybdène est constitué :

- d'atomes d'oxygène (sous forme " O^{2-} ")
- d'atomes de soufre (sous forme " S^{2-} " et " S_2^{2-} ")

en proportions équivalentes.

Il n'existe dans la littérature qu'un nombre restreint de travaux concernant les oxysulfures de molybdène. Bensimon et coll.¹⁷⁻¹⁸ ont étudié des composés massifs de type MoS_{2+x} ($0 < x < 1$) qui, traités sous pression d'oxygène à haute température conduisent à des composés $MoOySz$. Ces auteurs ont mis en évidence par RPE un signal attribuable à des atomes de molybdène à environnement mixte soufre-oxygène et dont l'intensité croît avec la teneur en oxygène ; un degré d'oxydation formel de +5 a été attribué à ces atomes de molybdène.

Par ailleurs, Abraham et coll.^{2,b-c} ont synthétisé des oxysulfures de molybdène sous forme massive à partir du précurseur $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_2\text{S}_2$. Leur étude centrée sur l'analyse du comportement électrochimique de ces composés dans des cellules au lithium comprend quelques caractérisations par IR et XPS ; très peu de données sont fournies concernant cette dernière approche mais les auteurs signalent la présence d'un pic $\text{Mo}3d_{5/2}$ à 230,3 eV et proposent pour les atomes de molybdène associés un environnement mixte soufre-oxygène ; ils émettent l'hypothèse que les atomes de soufre interviennent sous forme S^{2-} et $(\text{S}_2)^{2-}$.

Les résultats des travaux de ces deux équipes sont cohérents avec ceux obtenus dans ce travail concernant le nouvel environnement de molybdène caractérisé dans les couches minces à côté des environnements classiques tels que ceux existant dans MoO_3 et MoS_2 .

1.22- Spectres de valence

L'analyse des bandes de valence permet d'appréhender les électrons directement impliqués au niveau des liaisons et fournit des renseignements sur les possibilités de délocalisation électronique en relation avec de nombreuses propriétés de matériaux.

Bien qu'une exploitation approfondie nécessite un support théorique non envisageable pour ces oxysulfures à structure complexe, nous avons examiné l'évolution de ces spectres dans les différents films minces. Ils sont reportés pour les couches du domaine intermédiaire sur une plage comprise entre 0 et 28 eV dans la figure I.10.

L'étude des pics de coeur ayant permis de mettre en évidence, à côté de l'environnement mixte du molybdène des environnements voisins de ceux existant dans MoS_2 et MoO_3 les spectres de valence de ces entités sont également présentés.

L'examen de la figure I.10 a) permet de constater pour la couche $\text{MoO}_{1,2}\text{S}_{1,8}$ la présence :

- du côté des hautes énergies de liaison de deux pics vers 22,4 eV et 14,5 eV que l'on peut considérer comme caractéristiques d'ionisations mettant essentiellement en jeu les orbitales 2s et 3s des atomes d'oxygène et de soufre.

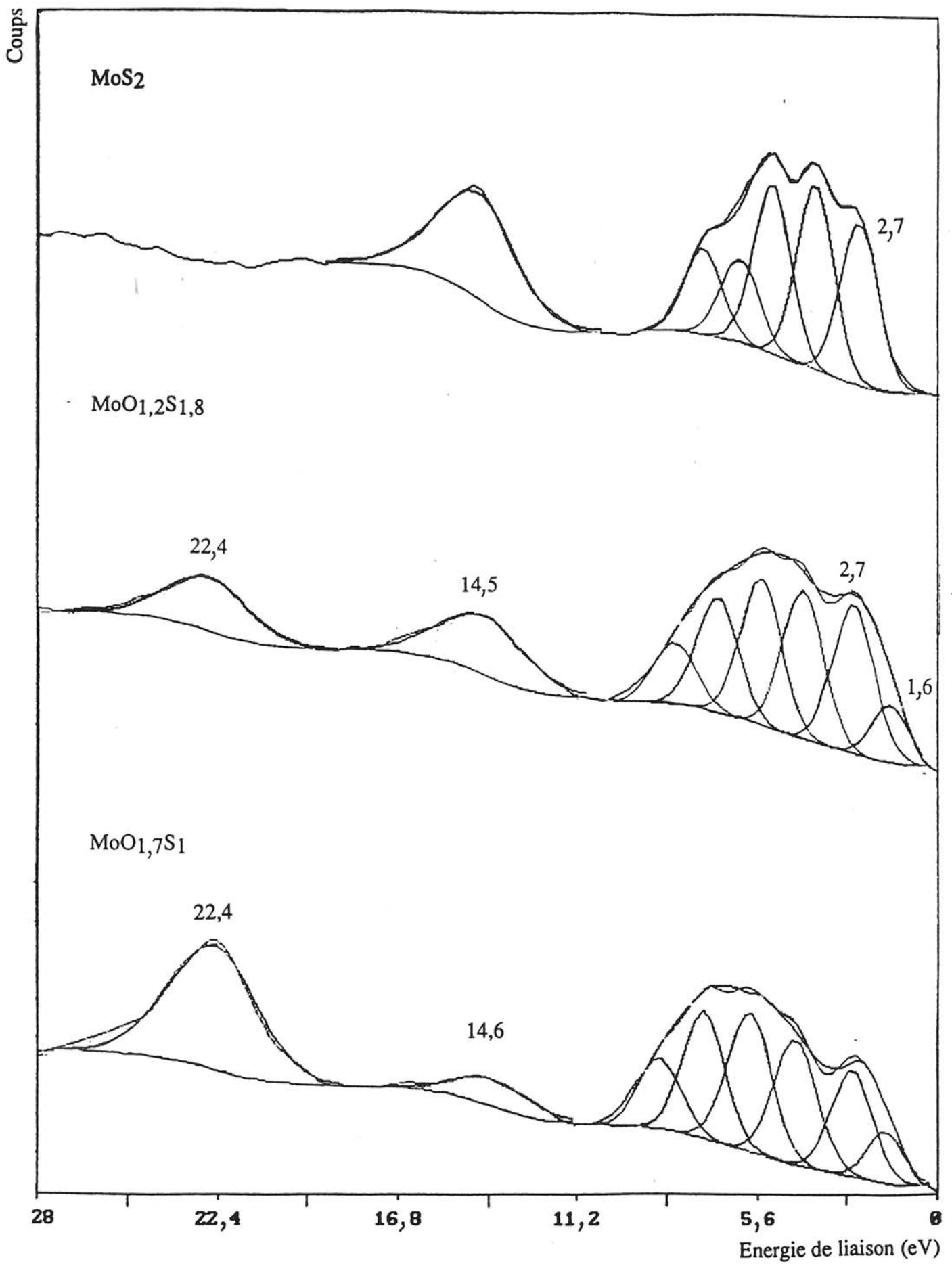


Figure I.10 - a) Spectres de valence de MoS₂ et des couches minces MoO_yS_z

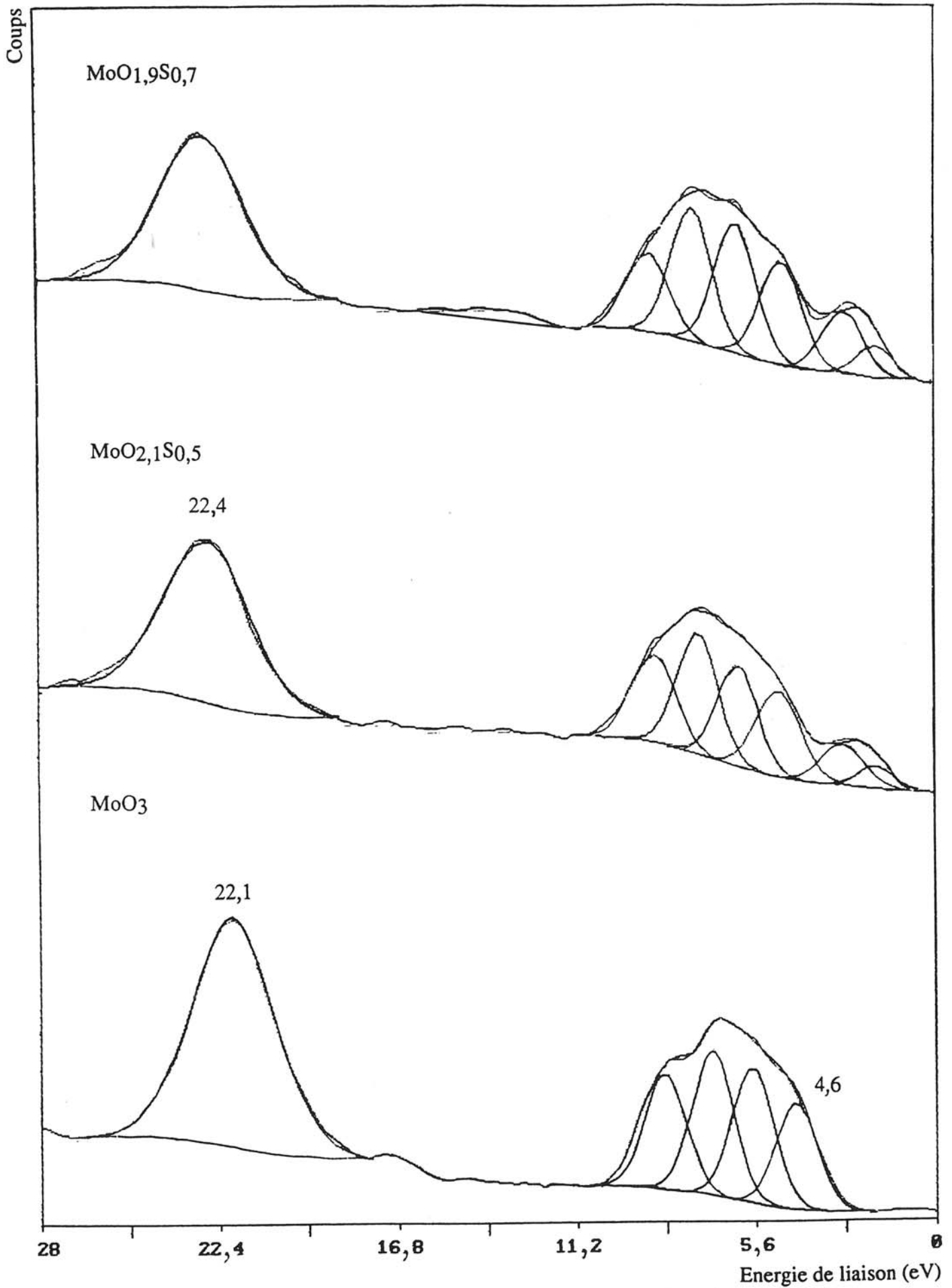


Figure I.10 - b) Spectres de valence de MoO_3 et des couches minces MoO_yS_z

- du côté des basses énergies un massif large avec une structuration aisément repérable à 2,7 eV et une bande de plus faible intensité à 1,6 eV qu'il est nécessaire d'introduire pour traduire l'asymétrie observée expérimentalement.

Pour les deux couches $\text{MoO}_{1,7}\text{S}_1$ et $\text{MoO}_{1,9}\text{S}_{0,7}$ (figure I.10 a et b) on observe une diminution d'intensité du pic aux environs de 14,5 eV et simultanément une augmentation de celui à 22,4 eV. Dans la zone des basses énergies de liaison on note une évolution dans l'allure du massif large mais dans les deux cas les structurations vers 2,7 eV et 1,6 eV sont nettement identifiables.

Enfin, pour la couche $\text{MoO}_{2,1}\text{S}_{0,5}$ (figure I.10 b) la présence du seul pic à 22,4 eV du côté des hautes énergies de liaison traduit une composition riche en oxygène ; toutefois, on remarque le maintien des structurations à 2,7 eV et 1,6 eV.

Par ailleurs, il convient de noter, pour le massif vers les basses énergies de liaison, que le spectre de MoS_2 se caractérise par la présence d'un premier pic à 2,7 eV suivi d'un deuxième vers 4,1 eV alors que MoO_3 présente son premier épaulement vers 4,6 eV. La structuration supplémentaire à 2,7 eV dans le cas de MoS_2 a son origine dans la configuration électronique "d²" de l'atome de molybdène dans ce composé (cf. chapitre II) ; cette structuration n'existe pas pour MoO_3 étant donné la configuration électronique "d⁰" de l'atome de molybdène.

Il est intéressant d'observer, dans le cas des oxysulfures de molybdène, que même pour des compositions riches en oxygène la présence d'environnements sulfurés du molybdène en faible quantité induit une empreinte au niveau du spectre de valence vers les basses énergies de liaison. A côté de la composante précédemment observée pour MoS_2 vers 2,7 eV, caractéristique d'une configuration électronique "d²", on note une deuxième composante vers 1,6 eV ; cette structuration, plus basse en énergie, peut être attribuée à une configuration électronique "d¹" (cf. chapitre II) ; certains atomes de molybdène seraient ainsi du type " Mo^{5+} " en accord avec les conclusions de Bensimon et coll. 17-18.

2.- OXYSULFURES DE TITANE

2.1- Analyse des composés de référence

Des oxydes et sulfures de titane avaient fait l'objet d'études antérieures par XPS au laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Pau^{19,20} ; nous rappelons les caractéristiques structurales essentielles de ces composés et les énergies de liaison associées aux principaux pics de coeur.

2.11- TiO_2

Bien qu'il se rencontre dans la nature sous trois formes cristallines : le rutile, la brookite et l'anatase c'est la première de ces formes le rutile (système quadratique) ($a = b = 4,59 \text{ \AA}$, $c = 2,96 \text{ \AA}$)²¹ qui est la plus répandue et qui a été analysée. Dans TiO_2 l'atome de titane se trouve au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène : quatre atomes d'oxygène coplanaires sont associés à des distances Ti-O de $1,94 \text{ \AA}$, les deux autres atomes d'oxygène correspondant à des distances Ti-O de $1,99 \text{ \AA}$.

Deux échantillons de TiO_2 ont été analysés :

- une pastille de poudre pressée (produit CERAC)
- une couche mince déposée sur silicium.

Les énergies du doublet $Ti_{2p_{3/2-1/2}}$:

TiO_2 poudre El $Ti_{2p_{3/2-1/2}}$: 458,7 - 464,4 eV

TiO_2 couche mince El $Ti_{2p_{3/2-1/2}}$: 458,5 - 464,1 eV

se situent dans la plage des données reportées dans la littérature²²⁻²⁹ pour ces atomes de titane type " Ti^{4+} ". En ce qui concerne le pic O_{1s} , à côté de la composante principale associée à TiO_2 (530 eV) une deuxième composante déjà observée lors de travaux antérieurs a été distinguée (531,8 eV) ; elle est attribuée à la présence d'ions " OH^- " ou " O_2^{2-} ".

Deux autres oxydes de titane Ti_2O_3 et TiO ont également été analysés, les énergies de liaison associées au pic Ti_{2p} sont reportées dans le tableau I.4 (page 39) avec celles de TiO_2 .

2.12- TiS_2 - TiS_3

2.121- TiS_2

TiS_2 possède une structure hexagonale compacte de type CdI_2 ($a = b = 3,405 \text{ \AA}$, $c = 5,689 \text{ \AA}$)³⁰. L'atome de titane se trouve en site octaédrique de soufre. Les octaèdres $[TiS_6]$ à arêtes communes sont arrangés en plans, tous perpendiculaires à l'axe c . Entre deux plans successifs d'octaèdres $[TiS_6]$, un plan de lacunes, appelé gap de Van der Waals, confère à ce composé une structure lamellaire (figure I.11).

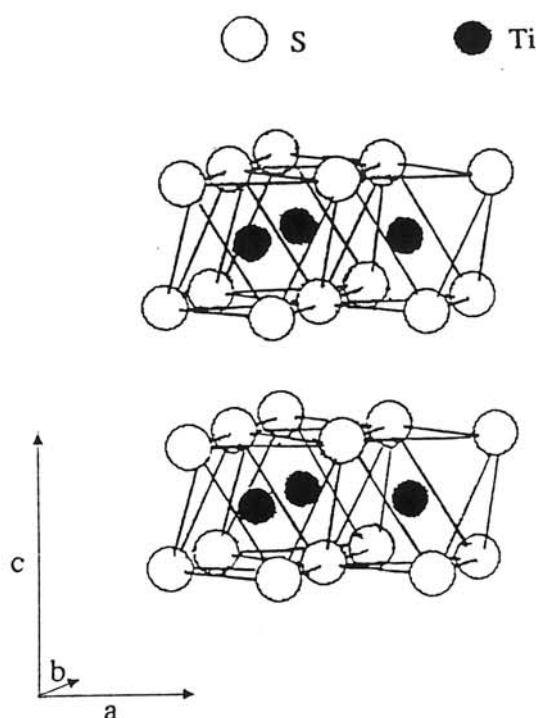
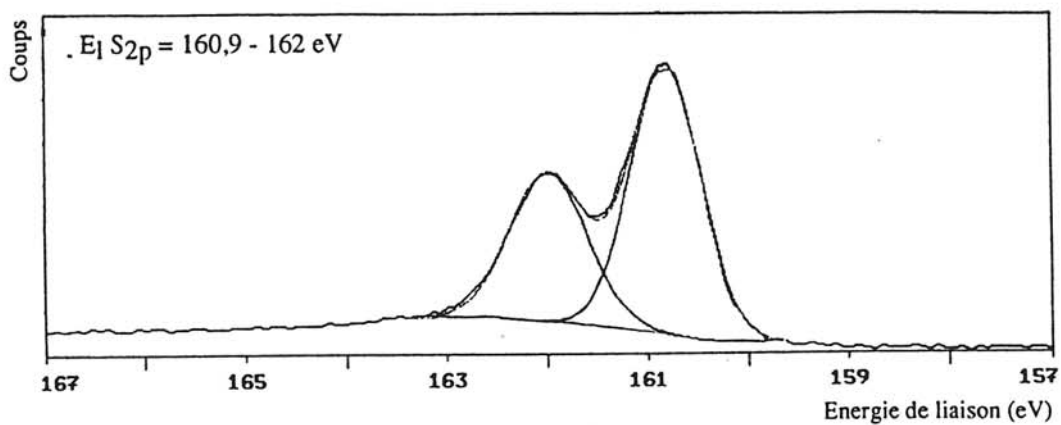
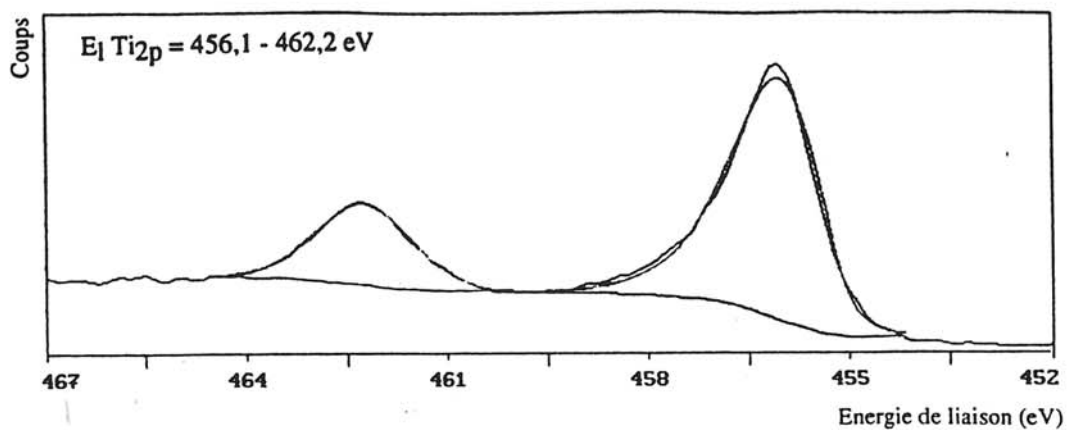


Figure I.11 - Structure de TiS_2 -1T

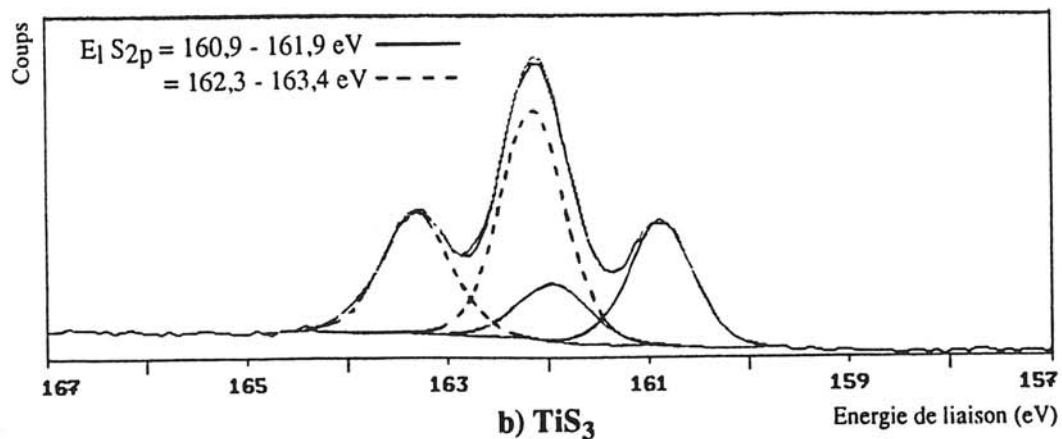
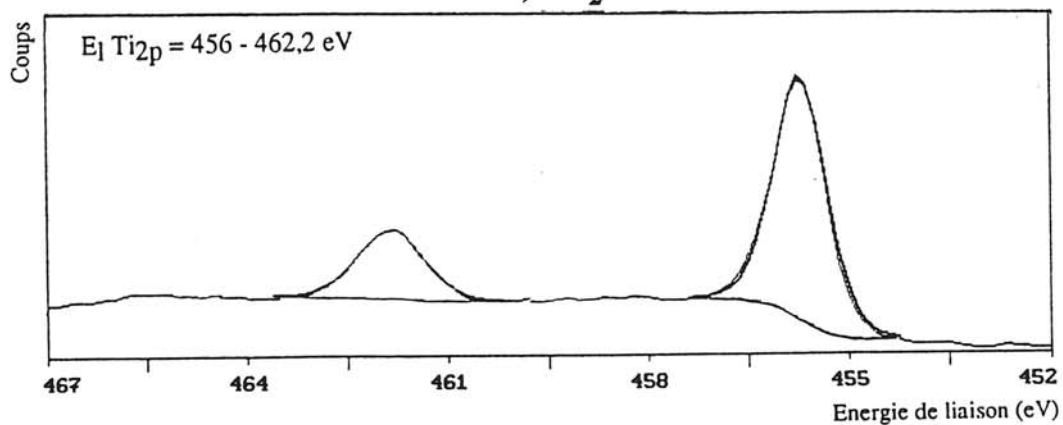
Antérieurement à l'étude réalisée en XPS²⁰ il n'existait que peu de données dans la littérature concernant les pics de coeur de ce matériau.

Deux échantillons de TiS_2 ont été analysés :

- un cristal après clivage afin de s'affranchir d'une trop forte pollution de surface
- une pastille préparée à l'aide de poudre compactée commerciale CERAC (pureté 99,9 %).



a) TiS_2



b) TiS_3

Figure I.12 - Pics Ti_{2p} et S_{2p} ; a) TiS_2 (cristal), b) TiS_3

Dans le cas du cristal les énergies de liaison des doublets Ti_{2p} et S_{2p} associés aux atomes type " Ti^{4+} " et " S^{2-} " ont été identifiés précisément (Figure I.12a).

On peut noter que les énergies de liaison caractérisant les atomes de soufre de TiS_2 et de MoS_2 sont notablement différentes ; une analyse spécifique concernant les atomes de soufre de charge formelle " $2-$ " sera effectuée au chapitre II.

Dans le cas de l'échantillon poudre la présence au niveau du pic Ti_{2p} de deux doublets (456,1 - 462,2 eV et 458,2 - 464,1 eV) correspond à l'existence à côté des atomes de titane caractéristiques de TiS_2 d'atomes de titane environnés d'atomes d'oxygène comme dans TiO_2 . Ceci traduit une sensibilité à l'hydrolyse nettement plus grande pour TiS_2 que pour MoS_2 puisque dans ce dernier cas une identité de spectres avait été obtenue pour le cristal et l'échantillon poudre.

Une analyse chimique réalisée sur la poudre CERAC montre la présence de 5 à 7 % d'oxygène. La pureté annoncée par le fabricant ne correspond en fait qu'à une analyse cationique.

2.122- TiS_3

TiS_3 cristallise dans le système monoclinique ($a = 4,95 \text{ \AA}$, $b = 3,4 \text{ \AA}$, $c = 8,78 \text{ \AA}$, $\beta = 97,32^\circ$)³¹. L'atome de titane se situe dans un site trigonal prismatique (TiS_6) particulier puisque chaque base du prisme comporte deux atomes de soufre type disulfure. Contrairement à MoS_3 , il y a deux fois plus d'atomes de soufre type " S_2^{2-} " que d'atomes type " S^{2-} " dans TiS_3 . Les prismes (TiS_6) se répètent le long de l'axe b formant alors de longues chaînes ordonnées les unes par rapport aux autres. Des interactions de Van der Waals entre les atomes de titane et de soufre les deux chaînes adjacentes assurent la cohésion de la structure (figure I.13).

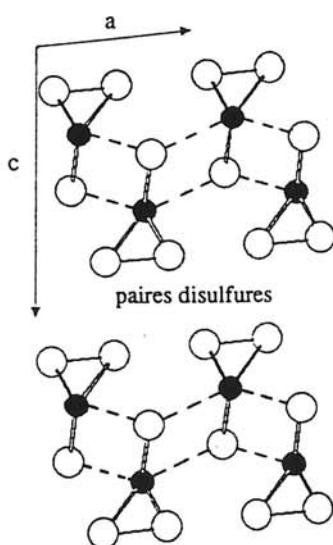


Figure I.13 - Structure de TiS_3

Une pastille de TiS_3 a été analysée en XPS. Le pic Ti_{2p} associé à ces atomes de titane type " Ti^{4+} " correspond à une énergie de liaison très voisine de celle observée pour TiS_2 . Le pic S_{2p} (figure I.12b) apparaît sous forme de deux doublets se recouvrant, partiellement, attribués pour le plus intense du côté des hautes énergies de liaison aux atomes de soufre type disulfure et pour celui du côté des basses énergies de liaison aux atomes de soufre type " S^{2-} " porteurs des charges négatives les plus importantes.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Endo et coll.³² et correspondent à la formulation $\text{Ti}^{4+} (\text{S}_2)^{2-} \text{S}^{2-}$.

Les énergies de liaison des principaux pics de coeur pour l'ensemble des composés de référence sont reportées dans le tableau I.4.

	$\text{Ti}_{2p_{3/2-1/2}}$	$\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$	X / Ti X = S ou O
TiO_2	458,7 - 464,4 (1,5) (2,2)		2,1
TiO_3	456,6 - 461,8 (1,4) (2)		
TiO	454,4 - 460 (1,6) (1,8)		
TiS_2 (cristal)	456,1 - 462,2 (1,6) (1,7)	160,9 - 162,1 (0,8) (0,9)	2,3
TiS_3	456 - 462,2 (0,9) (1,2)	161 - 162,1 [34 %] (0,7) (0,8) 162,3 - 163,4 [66 %] (0,75) (0,8)	4,3

**Tableau I.4 - Energies de liaison (eV) des pics Ti_{2p} et S_{2p}
dans les composés de référence (largeur à mi-hauteur des pics désommés
[pourcentages relatifs])**

2.2- Analyse des couches minces d'oxysulfures de titane

Une démarche similaire à celle suivie pour l'analyse des couches minces MoOySz a été adoptée.

En un premier temps, deux couches minces (TiOS_{2,1} et TiO_{1,5}S_{1,7}) obtenues sans ajout d'oxygène dans le gaz de décharge ont été examinées, la présence d'oxygène dans les films n'ayant son origine que dans une hydrolyse plus ou moins importante de la cible de départ.

En un second temps, nous avons cherché à moduler la composition des couches par un ajout gradué d'oxygène ; toutefois, des problèmes sont apparus au niveau de l'élaboration : seules de très faibles pressions partielles en oxygène, difficilement accessibles dans les conditions opératoires, permettaient l'obtention de couches oxysulfurées présentant un intérêt du point de vue électrochimique. Ainsi, une seule couche de ce type (TiO_{2,6}S_{0,4}) associée à une pression pO₂ = 1,3·10⁻³ Pa a été analysée.

Des informations plus précises concernant l'élaboration de ces couches minces sont présentées en annexe 1.

Comme précédemment, nous avons procédé de façon systématique à des analyses sur les couches brutes et après décapage mécanique sous ultra vide ; peu de différences ont été observées entre les deux séries de mesures. Seuls les résultats après décapage mécanique correspondant à une teneur en oxygène légèrement plus faible seront reportés.

L'analyse des pics Ti_{2p} et S_{2p} de ces trois couches minces a permis de suivre l'évolution des espèces présentes dans ces compositions TiOySz.

2.21- Pics de coeur

Analyse du pic Ti_{2p}

Au vu des résultats obtenus pour les composés de référence (largeur à mi hauteur des pics, éclatement spin-orbite et rapport des aires des composantes d'un doublet) le pic Ti_{2p} des couches TiOS_{2,1} et TiO_{1,5}S_{1,7} a été décomposé en trois doublets (figure I.14 - tableau I.5).

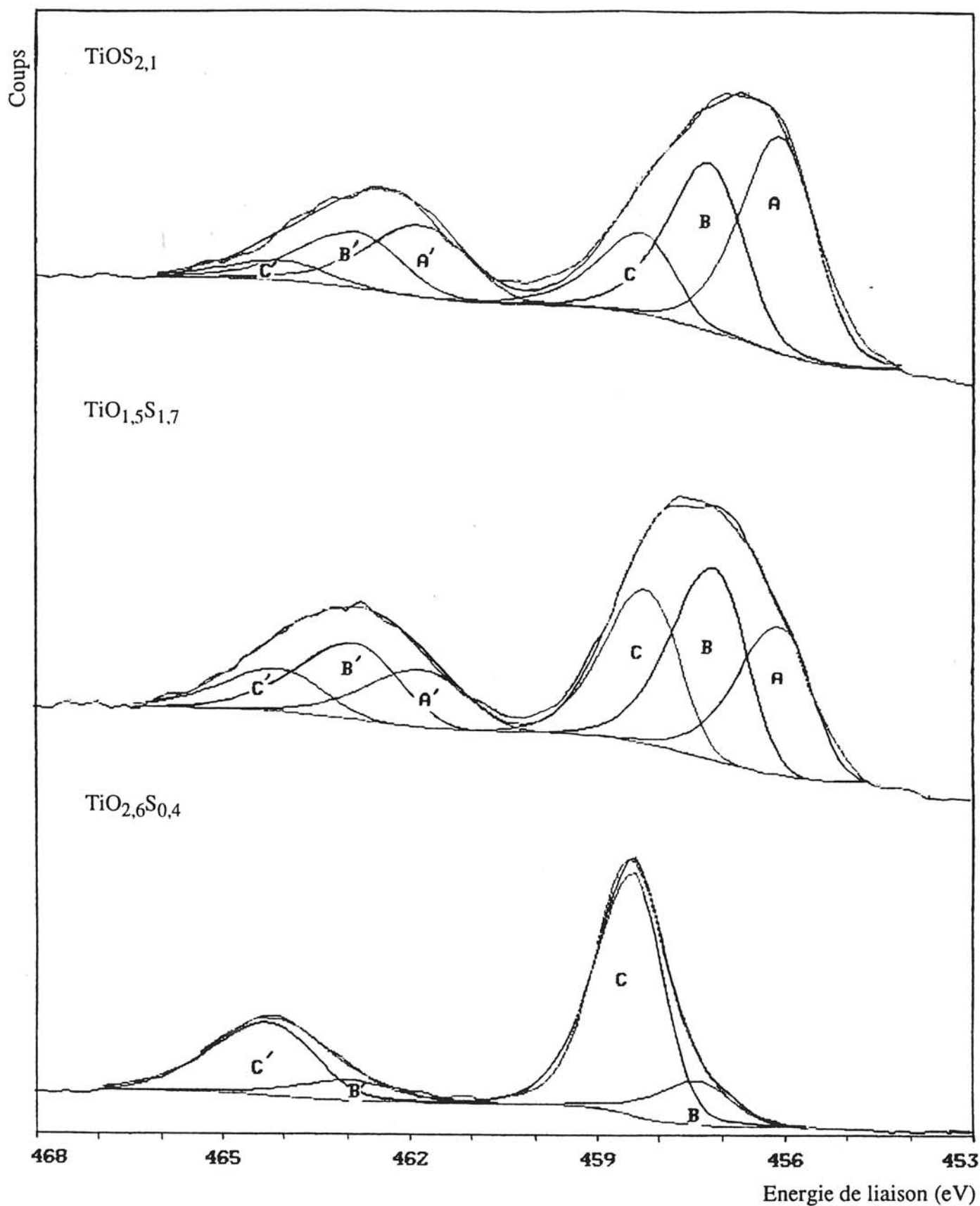


Figure I.14 - Evolution du pic Ti_{2p} dans les couches minces TiO_yS_z

Le doublet A-A' du côté des basses énergies de liaison (456,3 - 462 eV) peut être attribué à des atomes de titane à environnement octaédrique de soufre [TiS₆] comme dans TiS₂.

Le doublet C-C' du côté des hautes énergies (458,5 - 464,3 eV) est associé à des atomes de titane à environnement octaédrique d'oxygène [TiO₆] comme dans TiO₂.

Pour rendre compte du spectre expérimental, il a été nécessaire d'introduire un troisième doublet à des énergies de liaison intermédiaires (457,4 - 463,1 eV).

Pour la couche très riche en oxygène TiO_{2,6}S_{0,4}, le doublet A-A' n'est plus détectable et le doublet C-C' caractéristique d'atomes de titane à environnement oxygéné est très largement majoritaire (figure I.14).

Analyse du pic S_{2p}

Etant donné l'allure du spectre expérimental et afin de respecter en particulier des largeurs à mi hauteur convenables, le pic S_{2p} a été décomposé en trois doublets (figure I.15 - tableau I.5).

Le doublet D-D' du côté des basses énergies de liaison (161 - 162,2 eV) peut être attribué à des atomes de soufre type "S²⁻" analogues à ceux présents dans TiS₂.

Le doublet E-E' en position intermédiaire (162,2 - 163,4 eV) peut être associé à des atomes de soufre type disulfure comme dans TiS₃.

Concernant les atomes de soufre correspondant au troisième doublet F-F' (163,1 - 164,3 eV), il est probable que leur charge réelle soit moins négative que celle d'atomes de soufre (S₂)²⁻ et a fortiori S²⁻. Compte tenu de caractérisations antérieures²⁰ on peut émettre l'hypothèse qu'ils présentent dans leur proche environnement des atomes d'oxygène, nous les qualifierons de type "S(O)".

Il convient de noter que les doublets D-D' et E-E' sont les plus intenses au niveau des couches TiOS_{2,1} et TiO_{1,5}S_{1,7} alors que le doublet F-F' est d'intensité nettement plus faible, une situation inverse étant constatée pour la couche TiO_{2,6}S_{0,4}.

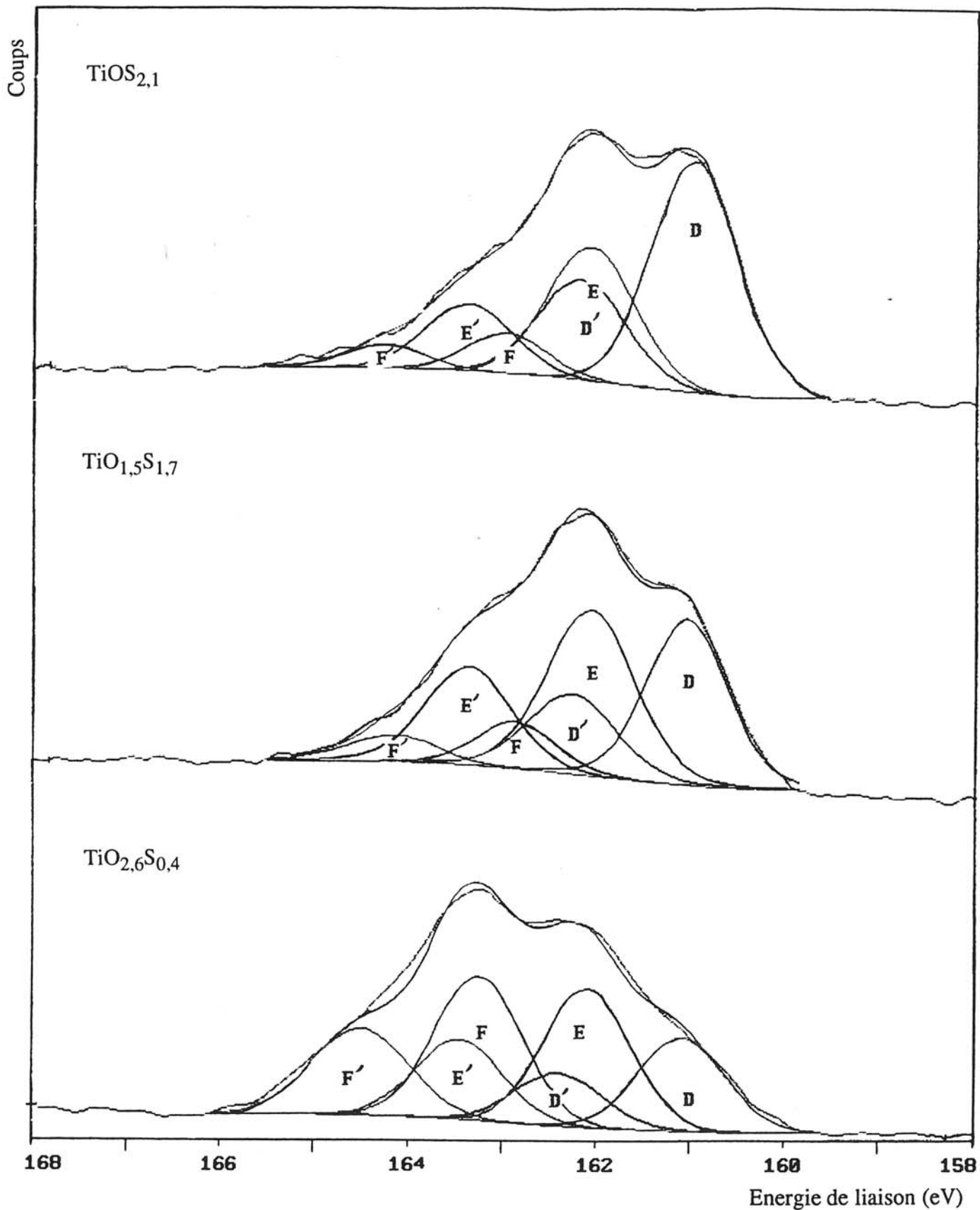


Figure I.15 - Evolution du pic S_{2p} dans les couches minces TiO_yS_z

	TiO ₂	TiO _{1,5} S _{1,7}	Ti ₂ O ₆ S _{0,4}	TiO _{0,3} S _{1,5} 19,20	TiO _{0,3} S _{1,5} 19,20
Ti ₂ p _{3/2} -1/2					
Doublet A-A'	456,3 - 462 (1,4) (1,9) [46 %]	456,3 - 462 (1,4) (1,9) [28 %]		456,1 - 461,9 (1,6) (1,8) [30 %]	456,3 - 462,2 (1,5) (1,8) [15 %]
Doublet B-B'	457,4 - 463,1 (1,4) (1,9) [36 %]	457,3 - 463,1 (1,4) (1,9) [40 %]	457,4 - 463,1 (1,4) (1,9) [16 %]	457,3 - 463,2 (1,5) (1,85) [40 %]	457,4 - 463,4 (1,5) (1,8) [40 %]
Doublet C-C'	458,5 - 464,3 (1,4) (1,9) [18 %]	458,4 - 464,3 (1,4) (1,9) [32 %]	458,5 - 464,7 (1,3) (1,9) [84 %]	458,6 - 464,6 (1,5) (1,8) [30 %]	458,6 - 464,5 (1,5) (1,8) [45 %]
S ₂ p _{3/2} -1/2					
Doublet D-D'	161 - 162,2 (1,1) (1,1) [56 %]	161,1 - 162,3 (1,1) (1,1) [40 %]	161,1 - 162,3 (1,1) (1,1) [24 %]	160,9 - 161,9 (0,85) (1) [80 %]	161 - 162 (0,9) (0,85) [65 %]
Doublet E-E'	162,2 - 163,4 (1,1) (1,1) [34 %]	162,2 - 163,4 (1,1) (1,1) [46 %]	162,2 - 163,4 (1,1) (1,1) [36 %]	162,4 - 163,3 (0,8) (0,9) [20 %]	162,5 - 163,4 (0,9) (1) [35 %]
Doublet F-F'	163,1 - 164,3 (1) (1) [10 %]	163,1 - 164,3 (1) (1,2) [14 %]	163,3 - 164,5 (1,1) (1,2) [40 %]		

Tableau I.5 - Couches minces TiO_yS_z
Pics Mo_{3d}, S_{2p} ; énergies de liaison en eV ; (largeur à mi-hauteur des pics desommés) ; [pourcentages relatifs]

2.22- Discussion

L'analyse des résultats obtenus pour les trois couches a permis de caractériser un nouvel environnement de l'atome de titane correspondant à un pic Ti_{2p} (457,4 - 463,1 eV) différent de ceux existant dans tous les composés de référence examinés.

Sur la base des données obtenues pour TiO_2 et TiS_2 , il est très probable que des atomes d'oxygène interviennent parmi ses premiers voisins puisque le pic Ti_{2p} apparaît à plus haute énergie de liaison que celui des sulfures. L'examen du pic O_{1s} laisse pressentir d'un environnement en ions " O^{2-} " similaires à ceux présents dans TiO_2 .

Par ailleurs, l'analyse du pic S_{2p} a mis en évidence l'existence d'atomes de soufre " S^{2-} ", " $(S_2)^{2-}$ " et d'un autre type à caractère moins négatif qualifié de " $S(O)$ " ; ces deux derniers types sont vraisemblablement à considérer dans l'environnement des atomes de titane correspondant au doublet B-B' compte tenu en particulier des résultats obtenus au niveau de la couche $TiO_{2,6}S_{0,4}$.

Bien qu'il ne soit pas possible dans nos conditions opératoires d'effectuer de réelles mesures quantitatives, l'analyse des données obtenues pour les couches minces (tableau I.5) conjointement à celles des composés de référence (détermination des rapports O/Ti et S/Ti) a montré :

- que l'environnement "oxysulfuré" caractérisé pour les atomes de titane est constitué d'atomes d'oxygène (sous forme " O^{2-} ") et d'atomes de soufre (sous forme " $(S_2)^{2-}$ " et " $S(O)$ ") en proportions quasi égales puisque des rapports O/S d'environ 1,1 ont été évalués.

Lors d'un travail antérieur effectué dans le cadre de la thèse de R. Dormoy¹⁹ deux couches minces TiO_yS_z ont été élaborées et analysées par RBS (compositions déterminées $TiO_{0,3}S_{1,5}$ et $TiOS$).

Leur étude en XPS a mis en évidence d'importants changements entre les spectres avant et après décapage, ceci étant vraisemblablement lié à des conditions d'élaboration moins bien maîtrisées (quantité d'oxygène non contrôlée) que celles adoptées pour les couches minces examinées dans ce travail (annexe 1).

Nous avons reporté dans le tableau I.5 les données obtenues pour ces deux couches $\text{TiO}_{0,3}\text{S}_{1,5}$ et TiOS après décapage mécanique, ces dernières étant plus directement comparables à nos résultats.

Pour les deux compositions $\text{TiO}_{0,3}\text{S}_{1,5}$ et TiOS , le pic Ti_{2p} a été décomposé en fonction de son allure et des contraintes de traitement déduites de l'étude des composés de référence en trois doublets. Il convient de noter que les énergies de liaison associées sont tout à fait similaires à celles déterminées lors du traitement de nos spectres et permettent de caractériser :

- des atomes de titane à environnement oxygéné comme dans TiO_2 (doublet A-A')
- des atomes de titane à environnement sulfuré comme dans TiS_2 (doublet C-C')
- des atomes de titane à environnement oxysulfuré (doublet B-B').

Pour ce dernier type, l'hypothèse d'un degré d'oxydation formel "+3" pour les atomes de titane avait été avancée compte tenu d'un net déficit anionique au niveau de la stoechiométrie déterminée par RBS pour les couches minces ; cependant aucun signal paramagnétique n'avait pu être détecté par RPE.

En ce qui concerne l'environnement oxysulfuré, l'examen des pics O_{1s} et S_{2p} a permis de conclure à la présence :

- d'atomes d'oxygène sous forme " O^{2-} "
- d'atomes de soufre sous forme " S^{2-} " et " S_2^{2-} ".

Par ailleurs, il a été montré en fonction des données rassemblées pour les composés de référence que les atomes de soufre (type " S^{2-} " et " S_2^{2-} ") étaient présents en proportion pratiquement double de celle des atomes d'oxygène (type " O^{2-} ").

Il convient de noter que les deux points principaux différencient ces résultats de ceux que nous avons obtenus :

- au niveau du pic S_{2p} , à côté des atomes de soufre type " S_2^{2-} ", nous avons mis en évidence un troisième type d'atome de soufre non présent dans les couches élaborées par R. Dormoy à caractère moins négatif que les atomes de soufre disulfure et que nous avons qualifié de type " S(O) ".

- les proportions relatives en ions oxygène et soufre associées à l'environnement oxysulfuré traduisent un environnement plus riche en oxygène dans le cas de nos couches minces (O/S ~1) que dans celles de R. Dormoy (O/S ~0,5). Cette observation ne peut raisonnablement s'interpréter, compte tenu des conditions spécifiques d'élaboration que nous avons utilisées, que par une hydrolyse plus importante de la cible de départ dans notre cas.

Compte tenu de ces remarques il peut paraître surprenant, en première analyse, d'avoir déterminé une énergie de liaison similaire dans les deux études pour les atomes de titane associés à l'environnement mixte. Cependant, plusieurs facteurs doivent être considérés :

- un certain manque de précision en relation avec l'allure du spectre expérimental, pouvant produire une fluctuation de 0,2 à 0,3 eV sur l'énergie de liaison des doublets Ti_{2p} désommés.

- si la nature des premiers voisins de ce type de titane a pu être pressentie, beaucoup de paramètres demeurent inconnus quant à leur arrangement ou à leur distance à l'atome central, paramètres pouvant induire une variation d'énergie de liaison

- pour les couches que nous avons analysées on peut imaginer de façon qualitative un phénomène de compensation entre un caractère global plus négatif lié à une teneur en oxygène plus importante et une proportion d'atomes de soufre à caractère moins négatif que ceux présents dans les couches de R. Dormoy ; l'effet d'ensemble conduisant à une énergie de liaison pour les atomes de titane à environnement mixte voisine dans les deux séries de couches minces.

Pour ces films $TiOySz$, l'analyse des bandes de valence n'a amené aucune information supplémentaire en raison en particulier du nombre trop restreint d'échantillons examinés et de la qualité moyenne des spectres enregistrés.

Il est évident qu'une analyse plus approfondie que ce qui a pu être réalisé dans le cadre de ce travail de thèse serait nécessaire au niveau de ces oxysulfures de titane avec en particulier une plage plus complète au niveau des compositions.

CONCLUSION

Cette étude réalisée en XPS sur différentes couches minces d'oxysulfures de molybdène et de titane a permis de préciser certaines caractéristiques chimiques de ces matériaux d'électrode positive.

Pour les films MoO_yS_z, sur la base d'une analyse des pics de coeur Mo3d et S2p, nous avons mis en évidence une composition tout à fait modulable en fonction de la pression partielle en oxygène dans le plasma en cours de dépôt.

Les évolutions très nettes des pics de coeur ont montré l'existence, dans des proportions variables, de plusieurs environnements pour les atomes de molybdène correspondant à différents types d'"ions" :

- un environnement trigonal prismatique d'atomes de soufre analogue à ceux existant dans MoS₂ (ions "Mo⁴⁺") (E₁ = 229,5 - 232,7 eV)
- un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène du type de ceux présents dans MoO₃ (ions "Mo⁶⁺") (E₁ = 232,6 - 232,8 eV)
- un environnement non identifié au niveau des références et associé à un doublet à 230,6 - 233,9 eV ; cette énergie de liaison intermédiaire entre celles des doublets précédents et l'évolution du doublet en fonction de la teneur en oxygène nous ont conduits à attribuer à cet environnement un caractère mixte oxygène-soufre.

Conjointement trois types différents d'atomes de soufre ont été identifiés par trois doublets S2p_{3/2-1/2}

- des atomes de soufre type "S²⁻" analogues à ceux existant dans MoS₂ (E₁ = 162,5 - 163,8 eV)

- des atomes de soufre type disulfure " S_2^{2-} " voisins de ceux présents dans MoS_3 ($E_1 = 163,4 - 164,7$ eV)
- des atomes de soufre type " S^{2-} " associés à un doublet plus bas en énergie de liaison ($E_1 = 161,8 - 163,2$ eV).

L'examen comparatif des évolutions des pics de coeur $Mo3d$ et $S2p$ dans les différentes couches minces et les exploitations semi quantitatives réalisées ont permis de préciser que le nouvel environnement caractérisé pour les atomes de molybdène était constitué :

- d'ions " O^{2-} "
- de paires disulfures " S_2^{2-} " et d'ions " S^{2-} " moins précisément identifiés ; on peut toutefois affirmer qu'ils sont différents de ceux existant dans MoS_2 , une hypothèse raisonnable étant de les associer à des liaisons non satisfaites.

Des proportions globalement équivalentes d'ions oxygénés et sulfurés ont été déterminées.

Parallèlement à l'analyse des pics de coeur, nous avons examiné les bandes de valence des différentes compositions $MoOySz$. Nous avons mis en évidence des atomes de molybdène de configuration " d^1 " ce qui nous permet d'identifier le nouvel environnement comme étant celui d'ions type " Mo^{5+} " ; cette interprétation est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus sur d'autres systèmes $MoOySz$ par RPE.

Pour les couches minces $TiOySz$, selon une démarche similaire, nous avons caractérisé par le biais d'une analyse des pics de coeur $Ti2p$ et $S2p$ différents environnements pour les atomes de titane

- un environnement octaédrique d'atomes de soufre analogue à ceux présents dans TiS_2 ($E_1 = 456,3 - 462$ eV)
- un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène du type de ceux existant dans TiO_2 ($E_1 = 458,4 - 464,2$ eV)

- un environnement associé à un doublet en position intermédiaire ($E_1 = 457,3 - 463,1$ eV) pour lequel nous proposons un caractère mixte soufre oxygène ; d'après des estimations semi quantitatives, atomes d'oxygène et atomes de soufre interviendraient en proportions très voisines.

De façon plus précise, cet environnement oxysulfuré serait constitué :

- d'ions "O²⁻"
- de paires disulfures "S₂²⁻" et d'un autre type d'atomes de soufre moins précisément identifiés ; nous proposons de les caractériser comme étant de type "S(O)" c'est-à-dire présentant des atomes d'oxygène dans leur proche environnement.

Ainsi les deux types d'oxysulfures examinés présentent des points communs mais également certaines différences :

- dans les deux cas nous avons mis en évidence à côté d'environnements classiques totalement oxygéné et totalement sulfuré un environnement mixte oxygène-soufre des atomes métalliques ; cependant, ce dernier type n'est jamais apparu majoritaire dans les couches MoO_yS_z alors qu'il l'est pour certaines compositions TiO_yS_z
- l'environnement mixte est toujours composé d'atomes d'oxygène et de soufre en proportions globalement équivalentes
- l'environnement mixte des atomes de molybdène tout comme celui des atomes de titane fait intervenir deux types d'atomes de soufre ; le point commun est la présence toujours observée de paires disulfures ("S₂²⁻") dont la proportion est particulièrement élevée pour les compositions riches en oxygène.

Bibliographie

- 1 a) M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, P. Laruelle, *J. Solid. State Chem.*, 26 (1978) 185
b) J.D. Mc Cullough, L. Brewer, L.A. Bromley, *Acta Cryst.*, 1 (1948) 287
c) F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 791
d) K. Stocks, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 463 (1980) 105
e) G.A. Eisman, J. Steinfink, *J. Solid. State Chem.*, 43 (1982) 225
- 2 a) G. Spengler, A. Weber, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2163
b) K.C. Abraham, D.M. Pasquariello, E.B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 576
c) K.C. Abraham, D.M. Pasquariello, *Chem. Mater.*, 5, 9 (1993) 1233
- 3 a) J. Tudo, *Rev. Chim. Miner.*, 2 (1965) 53
b) S.S. Batsanov, L.I. Gorogotskaya, *Zh. Neorg. Khimii*, 4 (1959) 62
c) S.S. Batsanov, O.I. Ryabinina, *Inorg. Mat.*, 1 (1965) 1223
- 4 B.G. Brandt, A.C. Skapski, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 661
- 5 L. Kihlborg, *Ark. Kemi.*, 21 (1963) 357
- 6 a) A. Cimino, B.A. de Angelis, *J. Catal.*, 36 (1975) 11
b) J. Haber, W. Marczewski, J. Stoch, B. Bunsen, *Ges. Phys. Chem.*, 79 (1975) 970
c) W. Grünert, A. Stakhev, R. Feldhaus, K. Anders, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1323
d) P.A. Spevack, N.S. Mc Intyre, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9029
- 7 C. Tenret-Noel, J. Verbist, *J. Microsc. Spect. Elect.*, 1 (1976) 255
- 8 J.C. Wilderwanck, F. Jellinek, *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, 328 (1964) 309
- 9 G.C. Stevens, T. Edmonds, *J. Catal.*, 37 (1975) 544
- 10 D. Lichtman, J.H. Craig Jr, V. Sailer, M. Drinkwine, *Appl. Surf. Sc.*, 7 (1981) 325
- 11 T.B. Stewart, P.D. Fleischauer, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2426
- 12 P.D. Fleischauer, J.R. Lince, P.A. Bertrand, R. Bauer, *Langmuir*, 5 (1989)
- 13 R.A. Scott, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, W.H. Pan, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1461

- 14 S.P. Cramer, K.S. Liang, A.J. Jacobson, C.H. Chang, R.R. Chianelli, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1215
- 15 a) F.Z. Chien, S.C. Moss, K.S. Liang, R.R. Chianelli, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4606
b) S. Liang, J.P. de Neufville, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, *J. of Non-Cryst. Sol.* 35-36 (1980) 1249
- 16 C.N.R. Rao, V. Vijayakrishnan, G.U. Kulkarni, M.K. Rajumon, *Appl. Surf. Sc.*, 84 (1995) 285-289
- 17 B. Deroide, Y. Bensimon, P. Belougne, J.V. Zanchetta, *J. Phys. Chem. Sol.*, 52 (1991) 853
- 18 B. Deroide, Y. Bensimon, P. Belougne, J.V. Zanchetta, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 149 (1992) 218
- 19 R. Dormoy, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I (1990)
- 20 D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy, *Surf. Science*, 254 (1991) 81
- 21 P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", ED. Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan (1965) "Complément du nouveau traité de chimie minérale"
- 22 C.N. Sayers, N.R. Armstrong, *Surf. Sci.*, 77 (1978) 301
- 23 M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 195 (1988) 429
- 24 M. Murata, K. Wakino, *J. Elect. Spect. Phenom.*, 6 (1975) 459
- 25 B. Wallbank, C.E. Johnson, I.G. Main, *J. Phys. Chem.*, C6 (1973) L340
- 26 I. Ikemoto, K. Ishii, H. Kuroda, J.M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 28 (1974) 55
- 27 K.S. Kim, N. Winograd, *Chem. Phys. Lett.*, 31 (1975) 312
- 28 S.K. Sen, J. Riga, J. Verbist, *Chem. Phys. Lett.*, 39 (1976) 560
- 29 C. Ocal, S. Ferrer, *Surf. Sci.*, 191 (1987) 147
- 30 a) J.B. Goodenough, "Progress in solid state chemistry", Ed. H. Reiss, Pergamon, Oxford (1971) vol. 5
b) D. Adler "Solid State Physics", ed. F. Sertz, D. Turnbull et h. Ehrenreich (Academic, New York, 1968, Vol. 21) ; *Rev. Mod. Phys.*, 40 (1968) 714
- 31 S. Furuseth, L. Brattas, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, A29 (1975) 623
- 32 K. Endo, H. Ihara, K. Watanabe et S.J. Gonda, *J. Solid State Chem.*, 44 (1982) 268

CHAPITRE 2

—

ETUDE EXPERIMENTALE (XPS) ET THEORIQUE DE DISULFURES D'ELEMENTS DE TRANSITION DES GROUPES IVB, VB, VIB

INTRODUCTION

Lors de l'étude effectuée sur les chalcogénures de molybdène et de titane des variations notables d'énergie de liaison ont été constatées pour les pics de coeur d'atomes de soufre considérés a priori de charge formelle "2-".

Souhaitant élargir cette investigation, afin de mieux appréhender l'origine des déplacements chimiques observés, nous avons entrepris une étude systématique par XPS de différents disulfures de métaux de transition. Nous avons choisi d'examiner une série de composés des groupes IVB, VB et VIB (TiS_2 , ZrS_2 , TaS_2 , MoS_2 , WS_2) présentant des caractéristiques structurales (1T, 2H) et/ou des configurations électroniques différentes du métal ("d⁰", "d¹", "d²").

Un nombre important de travaux a traité des propriétés électriques, optiques, magnétiques... de ces matériaux en relation avec leur caractère bidimensionnel. Toutefois, en dépit de l'intérêt qu'ils ont suscité il n'existe, à notre connaissance, aucune investigation systématique de ces composés par XPS.

Nous avons donc réalisé une étude approfondie en nous attachant à côté des pics de coeur, à effectuer une analyse des bandes de valence. Par le biais de modélisations périodiques (calculs TB-EHT) et de confrontations expérience-théorie nous avons tenté de rationaliser les données expérimentales et dégager certaines lignes directrices.

1.- CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES DISULFURES DE METAUX DE TRANSITION DES GROUPES IVB, VB et VIB

La particularité de ces composés réside dans leur structure lamellaire bidimensionnelle. Des feuillets de type S-M-S viennent s'empiler le long de l'axe cristallographique c . Entre deux plans d'atomes de soufre, les cations M occupent un plan sur deux, l'autre plan étant constitué de lacunes dites lacunes de Van der Waals (figure II.1).

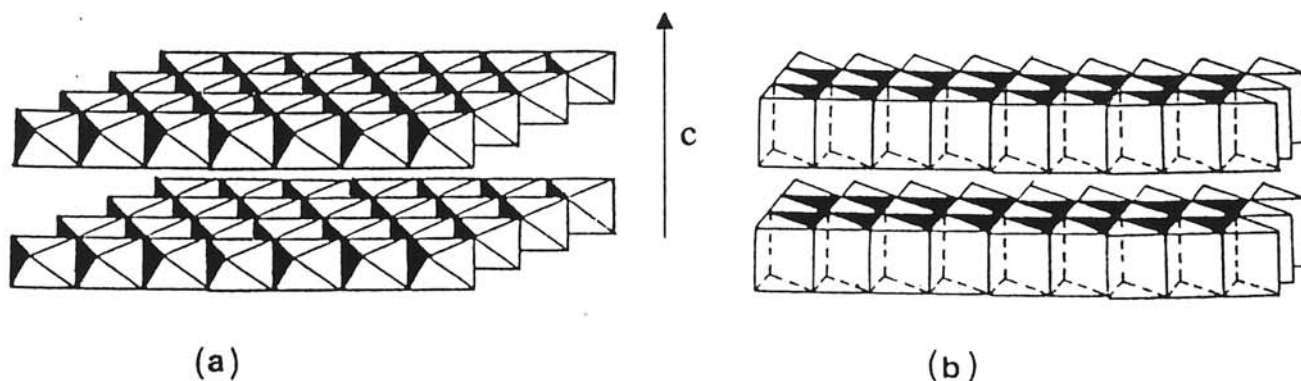


Figure II.1

De fortes interactions existent à l'intérieur de chaque feuillet alors que seules de faibles forces de type Van der Waals lient les différents feuillets entre eux.

Les feuillets S-M-S sont constitués d'octaèdres ou de prismes trigonaux, tous à arêtes communes dans les directions \vec{a} et \vec{b} . Au sein d'un feuillet, la séquence des plans d'atomes de soufre détermine directement la nature du site trigonal prismatique ou octaédrique du cation M . Lorsque les deux plans d'atomes de soufre sont superposés (séquence AA), le cation se situe en site trigonal prismatique (figure II.1b) alors que lorsque les deux plans de soufre sont décalés (séquence AB, AB, ...), le cation se situe en site octaédrique (figure II.1a).

Une nomenclature simple a été adoptée : 1T, 2H, 4R, ... Le chiffre désigne la périodicité de l'empilement des couches (1T : équivalence de toutes les couches), la lettre majuscule indique la symétrie du groupe d'espace décrivant le composé (T : trigonal, H : hexagonal). Une lettre minuscule peut aussi suivre la lettre majuscule (2Ha...) et permet de séparer les différents polytypes relatifs aux glissements des plans entre eux.

La structure 1T, vraisemblablement la plus simple, résulte de la superposition de feuillets S-M-S tous identiques, constitués d'octaèdres à arêtes communes (séquence AB, AB, ...).

L'empilement des feuillets de séquence AA s'accompagne du glissement des plans d'atomes de soufre de deux feuillets successifs. Les exemples les plus simples sont les structures 2H ou 3R résultant de l'empilement de plans tous constitués de prismes trigonaux (séquences AA, CC (2H) ; AA, BB, CC (3R)).

D'autres structures un peu plus complexes combinent d'une part l'empilement alterné de plans de prismes trigonaux et d'octaèdres, et d'autre part le glissement de ces plans entre eux (par exemple structure 4H_b : AA, CA, CC, AC). Ainsi, plusieurs polytypes sont parfois accessibles pour un même composé (par exemple TaS₂-1T, TaS₂-2H, TaS₂-4H_b).

Le cation métallique se trouve en site octaédrique d'atomes de soufre pour les éléments du groupe IVB (Ti, Zr) et trigonal prismatique d'atomes de soufre pour les éléments du groupe VIB (Mo, W) alors que pour les éléments du groupe VB (Ta), les deux sites sont possibles.

Dans ce travail nous avons analysé les phases TiS₂-1T, ZrS₂-1T, TaS₂-1T, MoS₂-2H et WS₂-2H. Tous ces composés, mis à notre disposition par G. Ouvrard (Nantes), ont été analysés sous forme de cristaux à l'exception de la poudre cristalline de WS₂-2H.

Nous reportons dans le tableau II.1 les valeurs des paramètres de maille de ces différents composés.

	Paramètres de maille		
	a=b (Å)	c (Å)	ref.
TiS ₂ -1T	3,40	5,69	1
ZrS ₂ -1T	3,66	5,82	2
TaS ₂ -1T	3,36	5,90	3
MoS ₂ -2H	3,16	12,29	4
WS ₂ -2H	3,18	12,50	5

Tableau II.1 - Caractéristiques structurales des disulfures examinés

2.- ANALYSE DES PICS DE COEUR

2.1- Résultats expérimentaux

Peu de travaux reportent avec précision les positions en XPS des pics S_{2p} de la plupart de ces composés (TiS_2^6 , ZrS_2^7 , TaS_2^8 et WS_2^9) vraisemblablement en raison de leur caractère hygroscopique. Dans le cas de MoS_2 , beaucoup plus stable à l'air, différentes études¹⁰ donnent l'énergie de liaison du pic Mo_{3d} alors que celles concernant le pic S_{2p} sont plus rares ou limitées à une seule composante.

Un clivage a été réalisé pour chaque cristal juste avant l'analyse. Aucune trace d'oxygène n'a été détectée et un assez faible pourcentage atomique de carbone a été déterminé pour tous les échantillons (10 à 20 %).

Nous présentons dans le tableau II.2 les énergies de liaison obtenues pour les principaux pics de coeur. Ces positions sont proches en moyenne des valeurs publiées dans la littérature avec des déviations de l'ordre de 0,1 à 0,3 eV du côté des hautes ou des basses énergies de liaison.

Les pics de coeur S_{2p} sont parfaitement résolus (figure II.2 - tableau II.2) avec une séparation entre les deux composantes $S_{2p_{3/2}}$ et $S_{2p_{1/2}}$ de l'ordre de 1,1 à 1,2 eV.

	TiS_2 -1T	ZrS_2 -1T	TaS_2 -1T	MoS_2 -2H	WS_2 -2H
$S_{2p_{3/2-1/2}}$	160,9 - 162,1 (0,8) (0,9)	161,4 - 162,6 (0,9) (1,0)	161,7 - 162,9 (0,8) (0,9)	162,4 - 163,6 (0,85) (0,85)	162,8 - 164,0 (0,75) (0,8)
M	$2p_{3/2-1/2}$ 456,1 - 462,2 (1,6) (1,7)	$3d_{5/2-3/2}$ 181,6 - 183,9 (1) (1,15)	$4f_{7/2-5/2}$ 23,8 - 25,7 (1,2) (1,7)	$3d_{5/2-3/2}$ 229,5 - 232,6 (0,8) (1,0)	$4f_{7/2-5/2}$ 33,3 - 35,4 (0,75) (0,75)

Tableau II.2 - Energies de liaison (eV) des pics de coeur pour les disulfures analysés MS_2 (M = Ti, Zr, Ta, Mo, W) (largeur à mi hauteur des pics désommés)

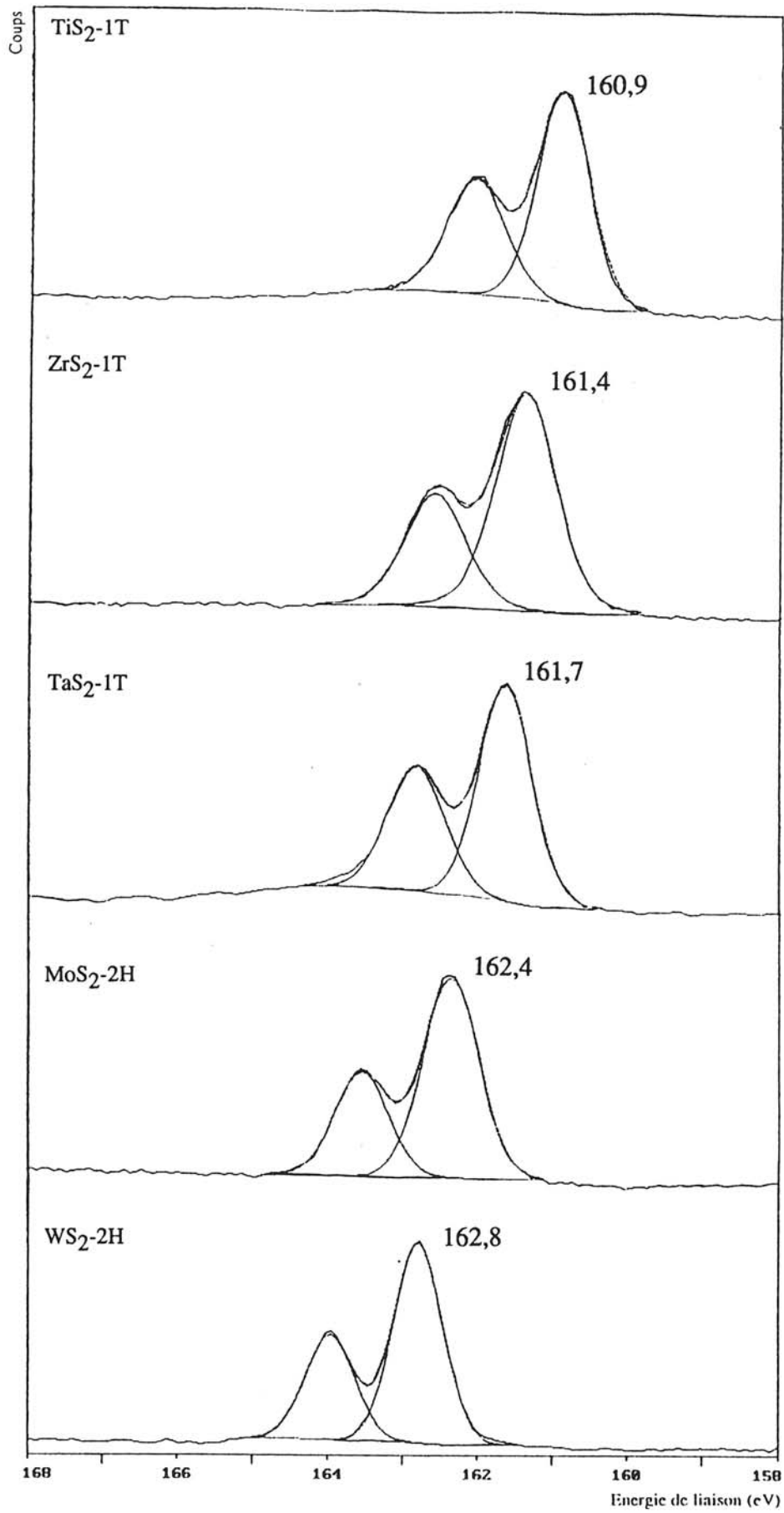


Figure II.2 - Pics S_{2p} des différents disulfures analysés

Il convient de remarquer la plage importante de variation des énergies de liaison des pics S_{2p} (~ 2 eV) de ces atomes de soufre tous associés a priori à une charge formelle de "2-". Les bornes inférieure et supérieure de ce domaine sont respectivement les pics S_{2p} des atomes de soufre de

	TiS ₂ - E ₁ S _{2p} :	160,9 - 162,1 eV
et de	WS ₂ - E ₁ S _{2p} :	162,8 - 164 eV.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues :

- pour des systèmes fortement ioniques¹¹ comme

Li ₂ S - E ₁ S _{2p} :	160,7 - 161,9 eV
Na ₂ S - E ₁ S _{2p} :	159,8 - 161 eV
- pour le soufre élémentaire S₈ - E₁ S_{2p} : 164 - 165,2 eV

Des changements notables sont ainsi pressentis pour les atomes de soufre de ces disulfures de métaux de transition.

2.2- Discussion

Au delà de l'observation expérimentale, nous avons cherché à mieux appréhender ces déplacements chimiques dans la série des dichalcogénures examinés.

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

$$E_l = E_f - E_i$$

le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_l .

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

Une approximation courante consiste à travailler dans le cadre du théorème de Koopmans ; les énergies de liaison sont alors assimilées à l'inverse des énergies orbitales ϵ_k obtenues à partir d'un simple calcul sur l'état initial neutre ; dans cette approximation des "orbitales gelées" qui ne prend évidemment pas en compte les effets de relaxation, le déplacement chimique s'écrit :

$$\Delta E_I = - \Delta \epsilon_k$$

A côté de ces approches basées sur l'évaluation directe d'énergie de liaison, d'autres modèles ont été élaborés pour interpréter, par le biais de calculs théoriques, les déplacements chimiques dans les spectres de photoélectrons ; parmi les plus connus et les plus utilisés nous citerons le modèle de potentiel (Ground state Potential Model ou GPM) et le modèle de potentiel de transition (Transition Potential Model ou TPM).

Pour toutes ces confrontations expérience-théorie, les calculs théoriques ont implicitement comme niveau de référence celui du vide. Ceci est parfaitement adapté pour les travaux expérimentaux en phase gaz mais ne l'est plus pour ceux en phase solide, les mesures expérimentales ayant pour référence dans ce cas le niveau de Fermi. Il faut donc en toute rigueur lors de confrontations expérience-théorie en phase solide prendre en compte cette différence entre les niveaux du vide et de Fermi par le biais des fonctions de travail ϕ (cf. annexe 2). Nous aurons ainsi au niveau des déplacements chimiques :

$$\Delta E_I^V = \Delta E_I^F + \Delta \phi$$

Après une présentation rapide des modèles GPM et TPM, nous discuterons des applications réalisées dans le cadre de ce travail.

2.21- Modèle de potentiel (GPM)

Comme cela est indiqué par son appellation "Ground state Potential Model", ce modèle ne prend pas en compte les effets d'état final (en particulier la relaxation).

Soit un atome A de charge q_A situé à proximité plus ou moins grande d'autres atomes B environnants. L'énergie de liaison du $k^{\text{ième}}$ électron de cet atome peut s'exprimer comme la somme de deux termes :

- un terme intraatomique d'ion libre **a**
- un terme de potentiel extraatomique **b**

$$E_l(k) = E_l(k, q_A) + V$$

a **b**

• Le premier terme correspond à l'énergie de liaison du $k^{\text{ième}}$ électron de l'ion libre de charge q_A ; il traduit le fait que pour un électron de coeur d'un atome, l'énergie de liaison est fortement influencée par la charge effective de cet atome ; toute variation sensible de la distribution électronique modifiant cette énergie de liaison. Il peut être évalué de plusieurs manières :

- * à partir d'un calcul Hartree-Fock sur l'ion libre
- * par le biais d'une simple corrélation avec la charge : $k_A q_A$

- k_A est une constante déterminée soit par une méthode de moindres carrés en ajustant sur un grand nombre de déplacements chimiques expérimentaux, soit par une valeur théorique égale à l'intégrale de coulomb associée à l'atome A (22,1 eV / unité de charge pour le carbone)

- q_A est la charge de l'atome A qui peut être déduite de calculs réalisés à des degrés divers d'approximation (semi-empirique, ab-initio, ...).

• Le second terme correspond à la prise en compte du potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les atomes dans l'environnement du site ionisé ; la façon la plus simple de l'évaluer est de considérer les autres atomes comme un ensemble de charges ponctuelles classiques ; on a ainsi

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

la sommation portant sur tous les atomes B autres que l'atome A. Dans le cas d'un cristal, V représente une somme infinie convergente qui est reliée à l'énergie de Madelung du solide que l'on exprime usuellement comme :

$$E_c = A \frac{q_A q_B e^2}{r}$$

r : distance de l'atome A à ses premiers voisins.

A : constante de Madelung :

- qui exprime les distances à l'atome central (r_{AB}) de tous les atomes $i^{\text{èmes}}$ voisins en fonction de la distance aux premiers voisins (r) par simple construction géométrique

- qui intègre de nombre des $i^{\text{èmes}}$ voisins.

Ces constantes de Madelung sont uniquement caractéristiques de la géométrie du réseau cristallin ; elles ont été calculées et tabulées pour les structures les plus caractéristiques.

L'expression utilisée communément pour évaluer un déplacement chimique est ainsi :

$$\Delta E_I = k_A q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}} + L$$

L : constante déterminée par le niveau d'énergie de référence.

Bien qu'il ne considère que la polarisation dans l'état initial et ignore la polarisation dynamique propre à l'état final ce modèle GPM a été largement utilisé avec succès dans de nombreux travaux¹². Il convient de noter que les applications les plus courantes concernent des corrélations $\Delta E_I \leftrightarrow q_A$ et que les travaux reportant une évaluation des deux termes intra et interatomique ont traité principalement de systèmes moléculaires.

Toutefois, certains cas d'échecs ont été constatés, liés à la non prise en compte de l'énergie de relaxation qui en toute rigueur varie selon l'environnement de l'atome considéré.

2.22- Modèle de potentiel de transition (TPM)

Selon cette approche un déplacement chimique peut être calculé par l'équation :

$$\Delta E = k_A^T q_A^T + V_A^T + L^T$$

La charge sur l'atome A (q_A^T) et le potentiel (V_A^T) sont obtenus à partir d'un calcul sur un état transitoire fictif, à mi-chemin entre les états fondamental et ionisé. De ce fait, q_A^T et V_A^T sont respectivement une pseudo-charge et un pseudo-potentiel correspondant à un atome fictif de charge Z_A^* égale à la charge nucléaire moins la charge moyenne sur les électrons de coeur avant et après l'ionisation.

Dans cette approximation, l'énergie de relaxation associée à l'ionisation d'un électron d'un niveau de coeur de l'atome A est donnée par

$$- E_{\text{rel}} = (k_A^T - k_A) q_A + k^T (q_A^T - q_A) + (V_A^T - V_A) + L^T - L$$

k_A et k_A^T : constantes (valeurs usuelles respectivement 22,1 eV/unité de charge et 24,3 eV/unité de charge).

Ce modèle basé sur la construction d'un état transitoire correspondant à l'émission d'un demi électron d'un niveau de coeur est purement formel. Il a cependant l'avantage de combiner la simplicité de l'approximation des "orbitales gelées" avec l'inclusion des effets de relaxation électronique. L'utilisation de ce modèle, bien que moins fréquente que le modèle de potentiel, a conduit à des résultats satisfaisants ^{12d,13}.

2.23- Application des modélisations théoriques aux disulfures MS_2 examinés

Nous avons tenté dans le cadre du modèle de potentiel d'apprécier les modifications de déplacement chimique observées.

Nous avons choisi d'effectuer des calculs en méthode TB-EHT dans des conditions précisées en annexe 3 ; les données structurales déduites des mesures expérimentales (tableau II.1) ont été utilisées et nous avons travaillé selon un procédé d'itération de charges sur les atomes, afin de limiter l'influence des paramètres dans cette approche semi-empirique.

Le type le plus simple de corrélation $\Delta E_l \leftrightarrow q_A$ a tout d'abord été examiné ; sur la figure II.3 nous avons reporté les variations d'énergies de liaison expérimentales en fonction des variations de charge de valence calculées sur les atomes de soufre dans les différents disulfures examinés.

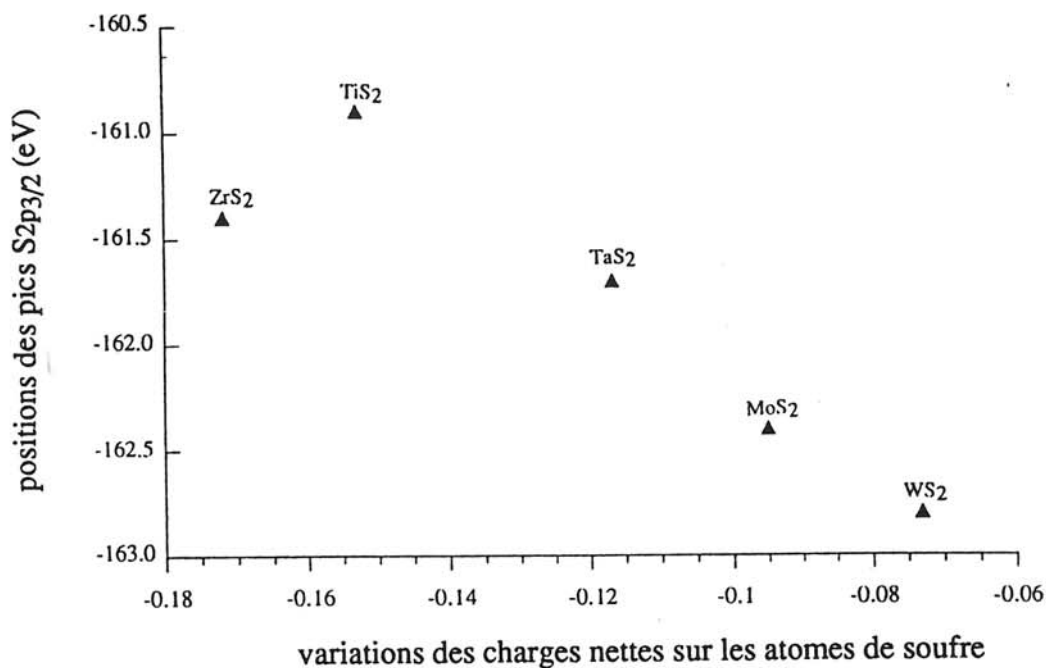


Figure II.3 - Energies de liaison expérimentale S_{2p3/2} en fonction de la variation de charge nette sur les atomes de soufre (calculs TB-EHT)

Bien qu'une tendance paraisse se dégager il existe une dispersion de points en particulier au niveau des systèmes "d⁰". Ainsi pour l'atome de soufre de ZrS₂ on attendrait d'après la charge calculée une énergie de liaison plus faible que pour celui de TiS₂ ce qui ne correspond pas à la donnée expérimentale ; une remarque similaire a été effectuée par Okada et coll¹⁴ lors de mesures effectuées au seuil d'absorption de l'atome de soufre pour ces deux composés.

Cette dispersion de points qui ne permet pas l'établissement d'une corrélation linéaire entre le déplacement chimique et la charge de l'atome concerné souligne les limites d'une telle rationalisation.

De fait, trois facteurs, peuvent au delà du terme kq_A modifier les énergies d'ionisation :

- le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges des atomes environnant le site ionisé (potentiel extraatomique dans le modèle GPM)
- les effets d'état final
- les fonctions de travail.

Nous avons cherché à préciser l'influence de chacun de ces facteurs :

- potentiel extraatomique -

Dans le cas des disulfures examinés, des valeurs similaires sont attendues pour les potentiels extraatomiques étant donné :

- des distances r métal-soufre peu différenciées : $d_{\text{Ti-S}} = 2,43 \text{ \AA}$, $d_{\text{Zr-S}} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ta-S}} = 2,43 \text{ \AA}$, $d_{\text{Mo-S}} = 2,38 \text{ \AA}$, $d_{\text{W-S}} = 2,38 \text{ \AA}$).
- de faibles variations calculées pour les charges q_B .
- des constantes de Madelung voisines pour des structures 1T et 2H.

$$A_{1T} \approx 3|q_M| - \frac{6|q_S|}{1,4} - \frac{6|q_S|}{1,42} + \frac{3|q_M|}{1,73} + \frac{3|q_M|}{1,93} - \frac{6|q_S|}{2} \\ + \frac{3|q_M|}{2,2} + \frac{3|q_M|}{2,38} - \frac{2|q_S|}{2,3} - \frac{6|q_S|}{2,42} + \dots$$

$$A_{2H} \approx 3|q_M| - \frac{|q_S|}{1,24} - \frac{6|q_S|}{1,32} - \frac{3|q_S|}{1,5} + \frac{3|q_M|}{1,66} - \frac{6|q_S|}{1,82} \\ + \frac{2|q_M|}{1,96} - \frac{3|q_S|}{2,03} + \frac{6|q_M|}{2,12} + \frac{6|q_M|}{2,3} + \frac{6|q_M|}{2,37} - \frac{6|q_S|}{2,43} + \dots$$

à titre indicatif à ce stade d'arrêt de la somme qui correspond à la prise en compte d'une sphère d'atomes de 6 Å environ nous avons des valeurs $A_{1T} \sim 0,44$ et $A_{2H} \sim 0,49$.

Siegbahn¹⁵ a d'ailleurs montré que ce terme ne prenait de réelle importance que lors de comparaisons entre des entités de caractères ioniques et de structures bien différenciés.

- effets d'état final -

Dans le cadre d'une étude effectuée selon un modèle de cluster en méthode MSX_α ¹⁶, les potentiels d'ionisation S_{2p} ont été évalués à l'aide du formalisme de l'état de transition pour les extrêmes de la série TiS_2 , ZrS_2 et WS_2 . Ce formalisme qui prend en compte les effets d'état final s'appuie sur les mêmes bases que celles du modèle de l'état de transition à savoir prise en compte de la relaxation électronique suite à la photoionisation, par le biais d'un état fictif à mi chemin entre les états neutre et ionisé.

Les valeurs moyennes obtenues pour le doublet $S_{2p_{3/2-1/2}}$ et reportées ci-dessous montrent un bon classement des énergies de liaison entre TiS_2 et WS_2 bien que l'écart soit sous estimé par rapport à la donnée expérimentale, mais ne permettent pas de traduire l'ordre expérimental entre TiS_2 et ZrS_2 .

	PI (calc) (eV)	PI (exp) (eV)
TiS_2	166	161,5
ZrS_2	165,6	162
WS_2	166,2	163,4

- fonction de travail -

Comme signalé précédemment (cf. paragraphe 2.2), une confrontation expérience-théorie nécessite de prendre en compte les variations des fonctions de travail.

Ces données dont l'évaluation est difficile et dont les valeurs sont dépendantes de l'état de surface du matériau n'existent que pour un nombre limité de composés. Toutefois, des déterminations ont été effectuées récemment par Parkinson¹⁷ pour quelques dichalcogénures dont MoS_2 -2H et TaS_2 -1T et 2H.

Pour TaS_2 -2H, dont nous disposons sous forme de poudre cristalline, il n'a pas été possible de déterminer précisément l'énergie de liaison du pic S_{2p} en raison d'une pollution trop importante ; cependant, nous pouvons estimer une valeur inférieure d'environ 0,6 eV à celle observée pour TaS_2 -1T. Les fonctions de travail données par Parkinson de 5,2 eV (1T) et 5,6 eV (2H) permettent de comprendre les différences d'énergies de liaison mesurées en dépit de charges calculées identiques sur les atomes de soufre de TaS_2 -1T et 2H.

Concernant MoS_2 -2H et TaS_2 -1T les valeurs obtenues pour les fonctions de travail de 4,8 eV et 5,2 eV vont dans le sens d'une réduction de l'écart ΔE_1 attribuable à un changement de charge sur l'atome de soufre dans ces deux matériaux. ($\Delta E_1^F [MoS_2 - TaS_2] = 0,7$ eV et $\Delta E_1^V [MoS_2 - TaS_2] = 0,3$ eV).

Ces résultats montrent que l'évolution des énergies de liaison dans la série étudiée est dépendante des modifications de distribution électronique sur les atomes de soufre mais également des fonctions de travail propres à chaque matériau.

D'après les valeurs déterminées par Parkinson¹⁷, ces fonctions dépendraient de la configuration électronique du métal mais aussi des interactions métal-chalcogène. Dans cette optique, afin de préciser pour les composés étudiés les interactions entre les orbitales du métal et des atomes de soufre, nous avons entrepris une analyse des spectres de valence par le biais de confrontations expérience-théorie.

3.- ANALYSE DES SPECTRES DE VALENCE

3.1- Spectres de valence XPS

Pour tous les disulfures étudiés, les spectres de valence se décomposent en deux bandes dont les maxima sont séparés d'environ 9 eV (tableau II.3, figure II.4).

La bande centrée entre 13 - 15 eV présente les mêmes caractéristiques pour tous les composés avec une largeur à mi-hauteur quasi constante sur toute la série.

Toutefois, l'allure de la bande centrée vers 3,5 - 6,6 eV nous a permis de classer en trois groupes les disulfures étudiés en fonction de leurs caractéristiques structurales (1T ou 2H) et de la configuration électronique d du métal ("d⁰", "d¹" ou "d²").

Ces résultats sont voisins de ceux présentés pour certains de ces composés dans la seule étude expérimentale¹⁸ existant à notre connaissance sur les spectres de valence de ces disulfures.

	Energie de liaison (eV) (largeur à mi hauteur des pics désommés)					
TiS ₂ -1T	12,9 (2,6)		5,2 (1,6)	3,5 (1,63)	2,2 (1,6)	
ZrS ₂ -1T	13,3 (2,9)		5,6 (1,6)	4,1 (1,5)	2,8 (1,6)	
TaS ₂ 1T	13,9 (2,7)	7,1 (1,7)	6 (1,5)	4,5 (1,5)	3,1 (1,75)	0,9 (1,15)
MoS ₂ -2H	14,6 (2,7)	7,4 (1,3)	6,3 (1,1)	5,3 (1,2)	4 (1,2)	2,6 (1,1)
WS ₂ -2H	14,8 (2,8)	7,8 (1,3)	6,6 (1,3)	5,5 (1,2)	4,2 (1,3)	2,6 (1,2)

**Tableau II.3 - Spectres de valence XPS des dichalcogénures MS₂ analysés
(M = Ti, Zr, Ta, Mo, W)**

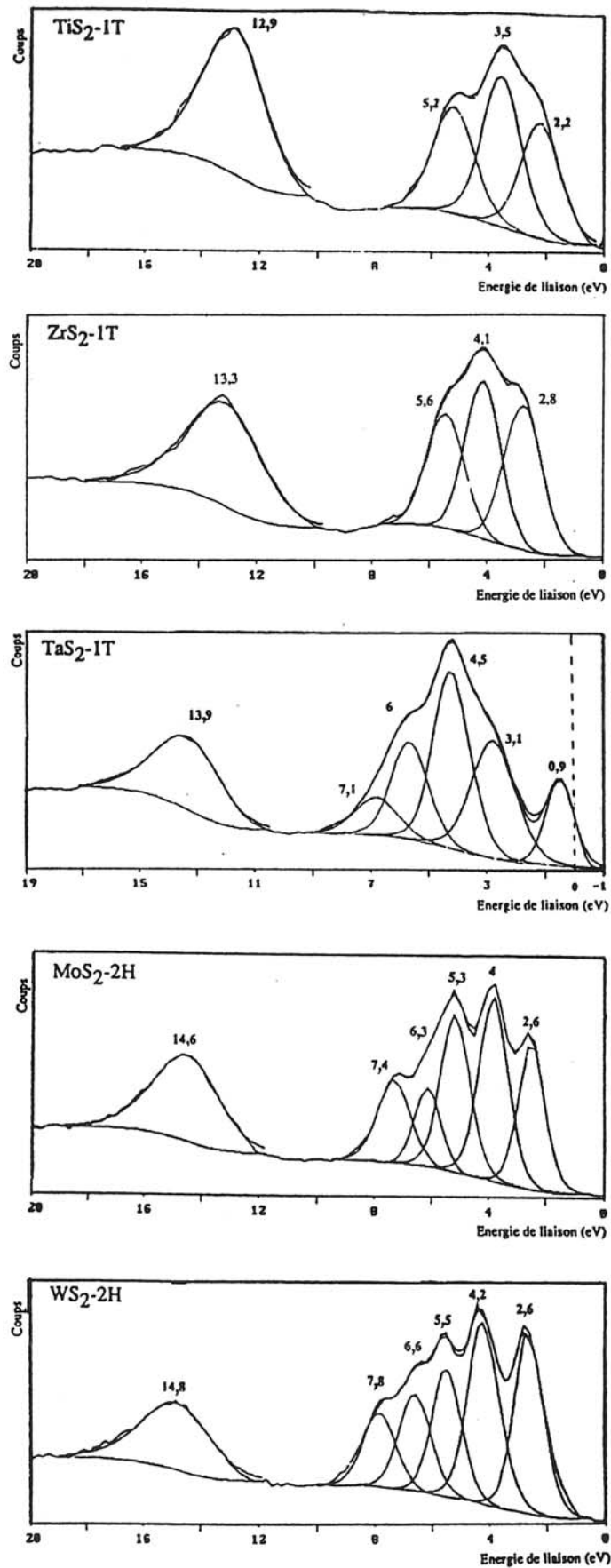


Figure II.4 - Spectres de valence XPS des disulfures analysés

Composés du groupe IVB TiS_2 -1T et ZrS_2 -1T (" d^0 ")

D'après l'allure de la courbe expérimentale, la bande du côté des basses énergies de liaison a été désommée en trois composantes (figure II.4).

Dans les deux cas, le pic le plus intense est le pic central (3,5 eV pour TiS_2 , 4,1 eV pour ZrS_2). Le passage de TiS_2 à ZrS_2 se traduit par un déplacement des positions des pics vers les hautes énergies de liaison, ainsi que par un rétrécissement de cette bande puisque la largeur à mi hauteur diminue de 4,7 eV pour TiS_2 à 4 eV pour ZrS_2 . Les résultats obtenus par Wertheim¹⁸ mettent en évidence des variations d'énergie de liaison similaires par rapport à TiS_2 .

Rappelons que nous avons observé un déplacement similaire pour les pics de coeur S_{2p} de ces deux composés. Cette évolution vers les hautes énergies de liaison s'interprète par une position différente du niveau de Fermi et donc des fonctions de travail différentes pour ces deux dichalcogénures.

Comme signalé, ces fonctions sont fortement dépendantes de l'état de surface des matériaux et de fait, des différences ont été observées à ce niveau entre les deux échantillons examinés de TiS_2 et ZrS_2 ; Parkinson¹⁷ avait déjà signalé certaines singularités au niveau des fonctions de travail des dérivés du zirconium.

Composé du groupe VB TaS_2 -1T (" d^1 ")

L'identification de la bande associée à l'occupation des orbitales atomiques d est relativement aisée puisqu'on distingue au niveau du spectre une structure bien résolue juste en dessous du niveau de Fermi (0,9 eV) (figure II.4).

A la structure en "trident" caractérisée pour les autres dérivés 1T correspond un ensemble de trois composantes à 3,1, 4,5 et 6 eV ; il convient de remarquer en comparaison avec TiS_2 et ZrS_2 qu'une composante supplémentaire aux environs de 7,1 eV a été nécessaire pour rendre compte de la courbe expérimentale.

Composés du groupe VIB MoS_2 -2H et WS_2 -2H (" d^2 ")

Pour ces composés l'allure de la bande située vers les basses énergies de liaison est notablement différente de celles observées précédemment (figure II.4) avec une structuration plus marquée et une largeur à mi-hauteur plus importante (5,3 eV pour MoS_2 ; 5,7 eV pour WS_2 et 4,7 eV pour TiS_2 ; 4 eV pour ZrS_2).

La bande la plus structurée obtenue pour WS_2 a été désommée en cinq composantes bien individualisées compte tenu de l'allure du spectre expérimental ; une décomposition similaire a été adoptée pour MoS_2 .

Ces résultats expérimentaux mettant bien en évidence d'importantes différences au niveau des spectres de valence des disulfures examinés, nous avons, afin de mieux appréhender ces informations, effectué des calculs en méthode TB-EHT.

3.2- Calculs en méthode TB-EHT

Nous avons procédé à une analyse des courbes de densités d'états qui, après modulation par les sections efficaces de photoionisation peuvent être directement confrontées aux spectres de valence XPS.

Nous avons travaillé sur la base des calculs précédemment exploités lors des corrélations théoriques au niveau des déplacements chimiques des pics S_{2p}.

Par le biais des courbes de densités d'états partielles par type d'atome et d'orbitale nous avons procédé à l'attribution des données expérimentales.

3.21- Analyse des courbes de densités d'états

Sur les figures II.5a, II.6a, II.7a, II.8a et II.9a nous avons reporté les tracés des courbes de densités d'états totales des dichalcogénures examinés sur une fenêtre d'énergie couvrant la zone de valence et les bandes de conduction les plus basses.

Pour tous ces systèmes, nous pouvons remarquer une participation majoritaire des orbitales 3s et 3p des atomes de soufre respectivement dans les massifs B₁ et B₂, alors que l'intervention des orbitales des atomes de métal est prépondérante dans les massifs B₃ et B₄.

TiS₂-IT et ZrS₂-IT

L'analyse des densités d'états partielles par type d'orbitale met en évidence des tendances similaires pour ces deux composés.

La séparation marquée des massifs B₃ - B₄ visualise dans ce calcul périodique, l'éclatement des orbitales d du métal en deux blocs : t_{2g} et e_g caractéristiques du champ octaédrique local de l'atome de métal (figures II.5b, II.5c, II.6b, II.6c).

La bande B₁ correspond à la mise en jeu prépondérante des orbitales 3s des atomes de soufre en légère interaction avec le bloc e_g.

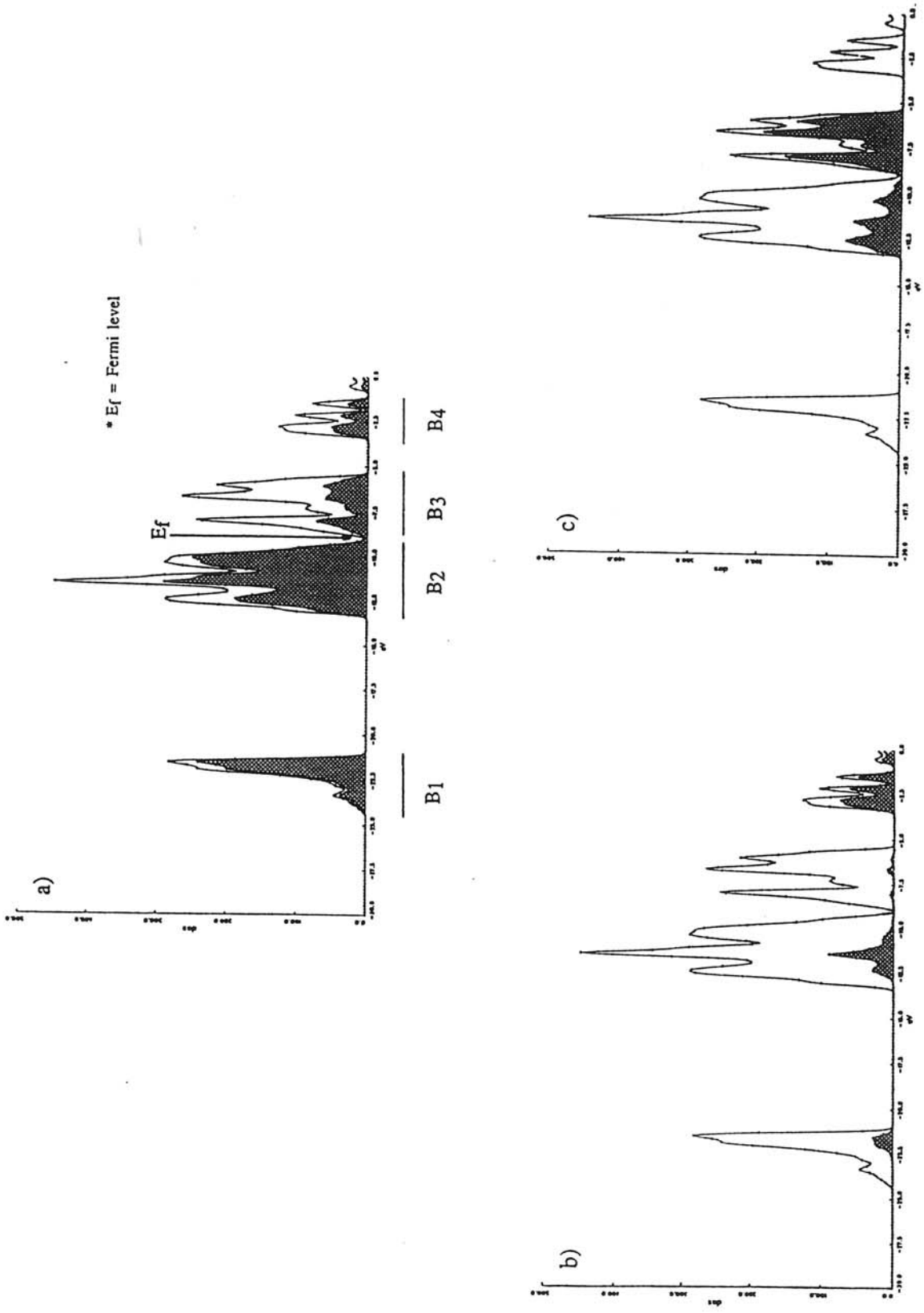


Figure II.5 - $\text{TiS}_2\text{-1T}$ - Densités d'états (TB-EHT) sur les atomes de soufre
 a) Densités totale et partielles (partie hachurée) sur les atomes de soufre
 b) Densités totale et partielles de l'ensemble e_g
 c) Densités totale et partielles de l'ensemble t_{2g}

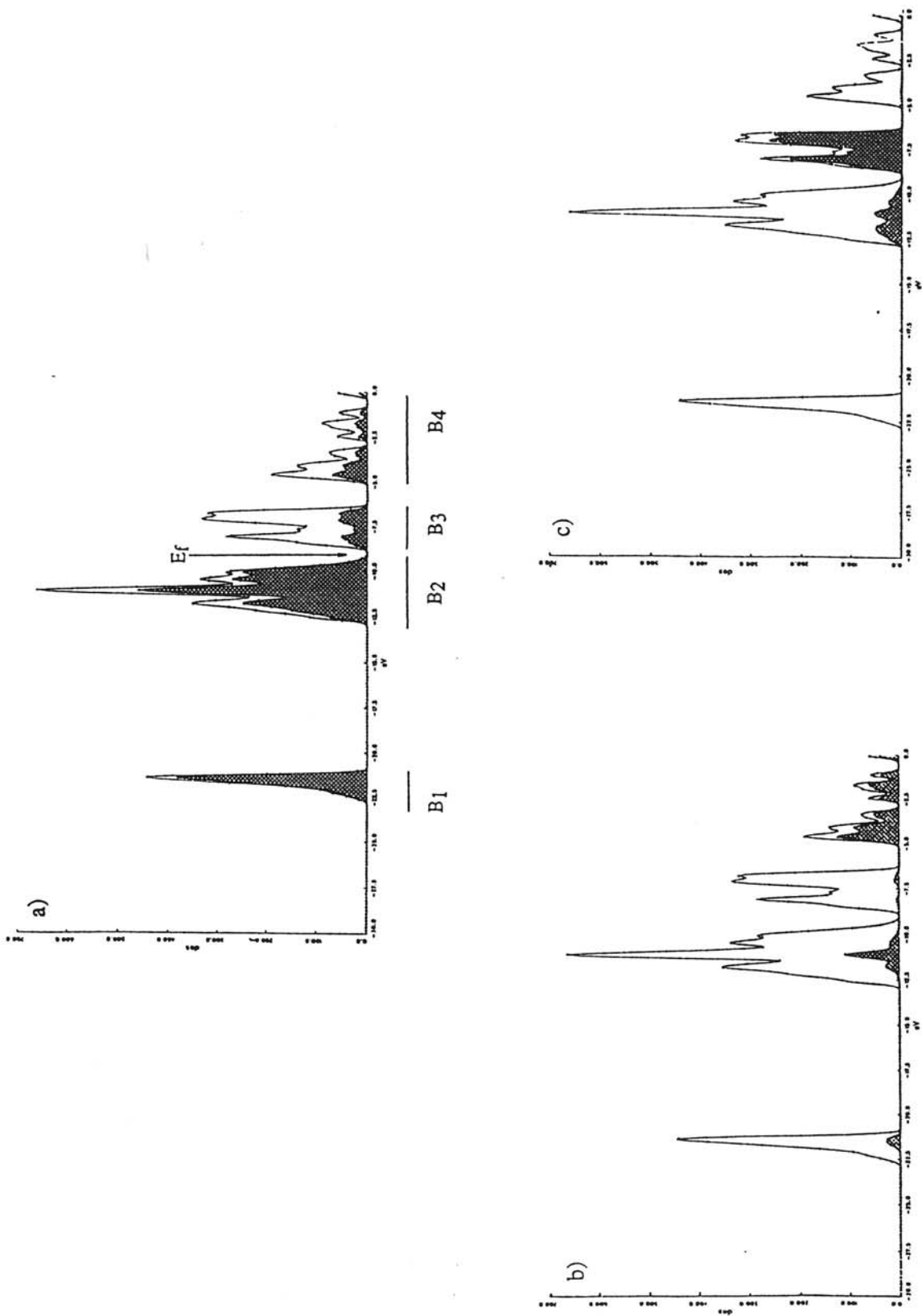


Figure II.6 - ZrS₂-1T - Densités d'états (TB-EHT)
 a) Densités totale et partielles (partie hachurée) sur les atomes de soufre
 b) Densités totale et partielles de l'ensemble e_g
 c) Densités totale et partielles de l'ensemble t_{2g}

La participation des orbitales d est plus importante au niveau de la bande B₂ ; l'intervention des ensembles t_{2g} et principalement e_g dans sa partie centrale correspond à un mélange significatif des orbitales 3p des atomes de soufre et des orbitales d du métal.

TaS₂-1T

Les caractéristiques générales de la densité d'états totale (figure II.7a) avec quatre blocs distincts B₁, B₂, B₃, B₄ sont les mêmes que celles précédemment discutées dans le cas de TiS₂ et ZrS₂. Cependant, TaS₂-1T possède un électron de valence supplémentaire (configuration "5d¹" qui correspond au remplissage partiel du bas de la bande à forte délocalisation sur les orbitales d du métal (B₃). Le niveau de Fermi se trouve ainsi déplacé dans la première bande de conduction et un comportement de type métallique est attendu pour ce composé.

L'analyse des densités d'états partielles montre par rapport à TiS₂ et ZrS₂ une intervention de nature similaire des ensembles t_{2g} et e_g dans les bandes B₁ et B₂ de TaS₂ :

- de e_g dans B₁ et dans la partie centrale de B₂ (figure 7b)
- de t_{2g} sur toute la plage énergétique de B₂ (figure 7c).

Par ailleurs, l'intégration des densités d'états partielles par type d'atome vis à vis de la densité d'états totale (figure II.10) met en évidence des différences entre ces disulfures. Globalement, une plus grande intervention du métal est constatée pour TaS₂ par rapport à TiS₂, observation en relation avec le remplissage partiel de la bande B₃ dans le cas de TaS₂ (configuration "5d¹").

MoS₂-2H et WS₂-2H

Les courbes de densités d'états totales de ces deux matériaux 2H ("d²") (figures II.8a, II.9a) présentent plusieurs différences vis à vis des disulfures 1T ("d⁰" et "d¹") précédemment examinés :

- L'éclatement B₃-B₄ (t_{2g} - e_g) disparaît en relation avec le changement d'un environnement octaédrique local en un environnement trigonal prismatique. En effet, comme antérieurement signalé¹⁹, le passage pour un complexe MX₆ d'un environnement octaédrique à un environnement trigonal prismatique s'accompagne d'un éclatement du niveau t_{2g} (d_{z²}, d_{xy}, d_{x²-y²} dans le repère convenable) en un niveau simple a'₁ (d_{z²}) et un niveau dégénéré (d_{xy}, d_{x²-y²}). De fait, pour ces systèmes 2H, des interactions métal-ligand de nature spécifique interviennent comme visualisé par les courbes de densités d'états totales projetées des blocs a'₁ (d_{z²}), e' (d_{xy}, d_{x²-y²}) et e'' (d_{xz}, d_{yz}) induisant une forte

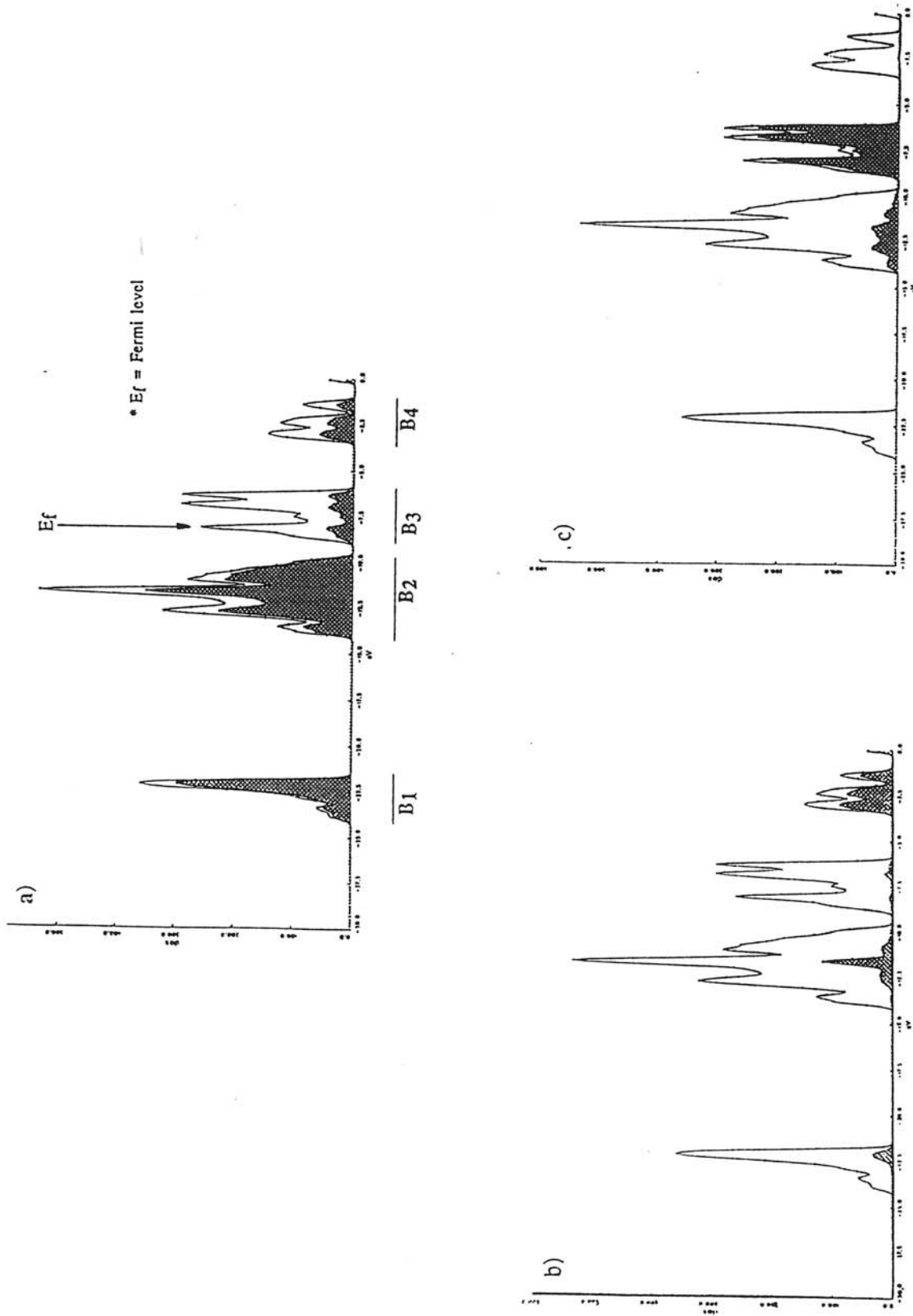


Figure II.7 - TaS₂-1T - Densités d'états (TB-EHT)
 a) Densités totale et partielles (partie hachurée) sur les atomes de soufre
 b) Densités totale et partielles de l'ensemble e_g
 c) Densités totale et partielles de l'ensemble t_{2g}

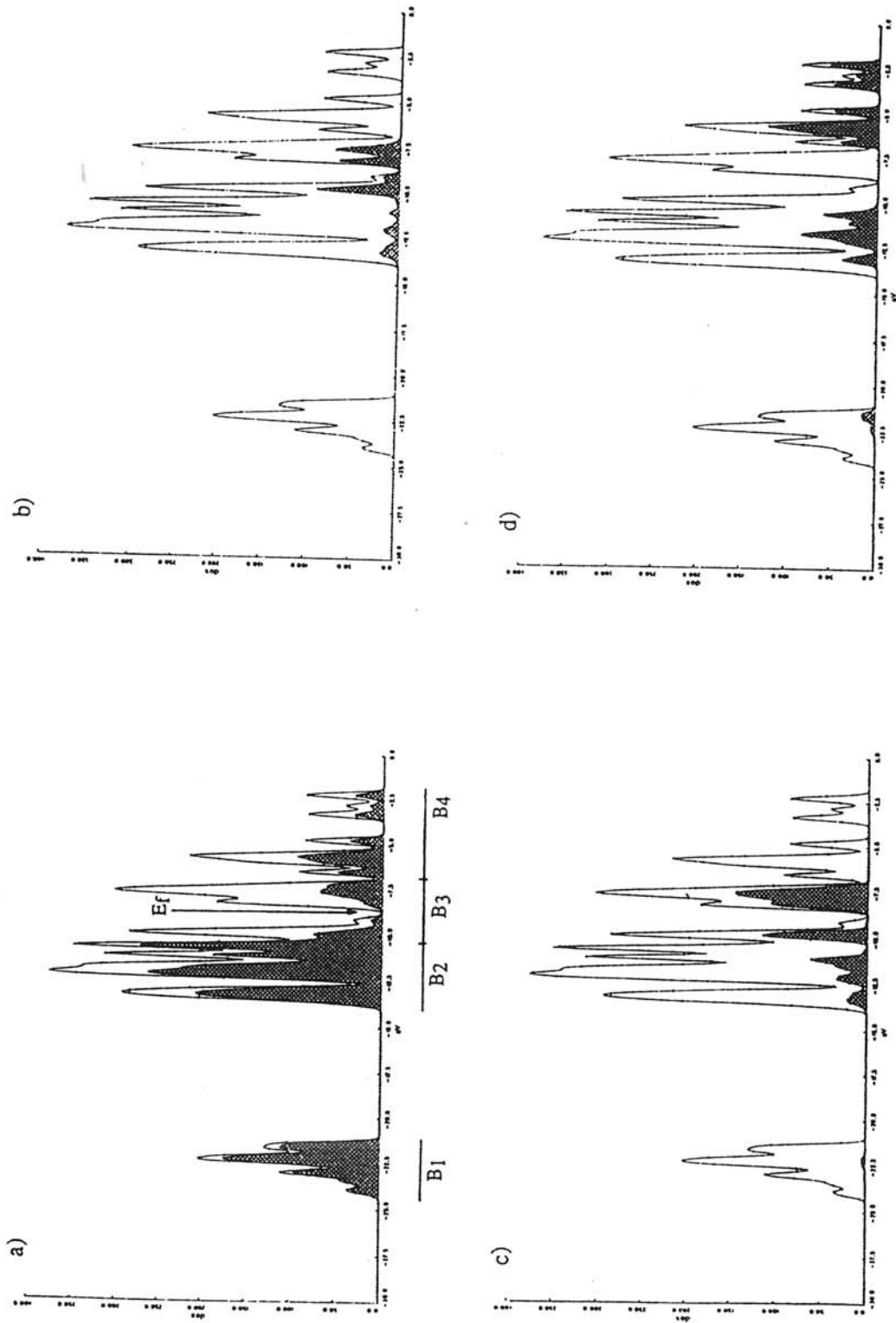


Figure II.8 - MoS₂-2H - Densités d'états (TB-EHT)
 a) Densités d'états totale et partielles (partie hachurée) sur les atomes de soufre
 b) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble a'
 c) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble e'
 d) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble e''

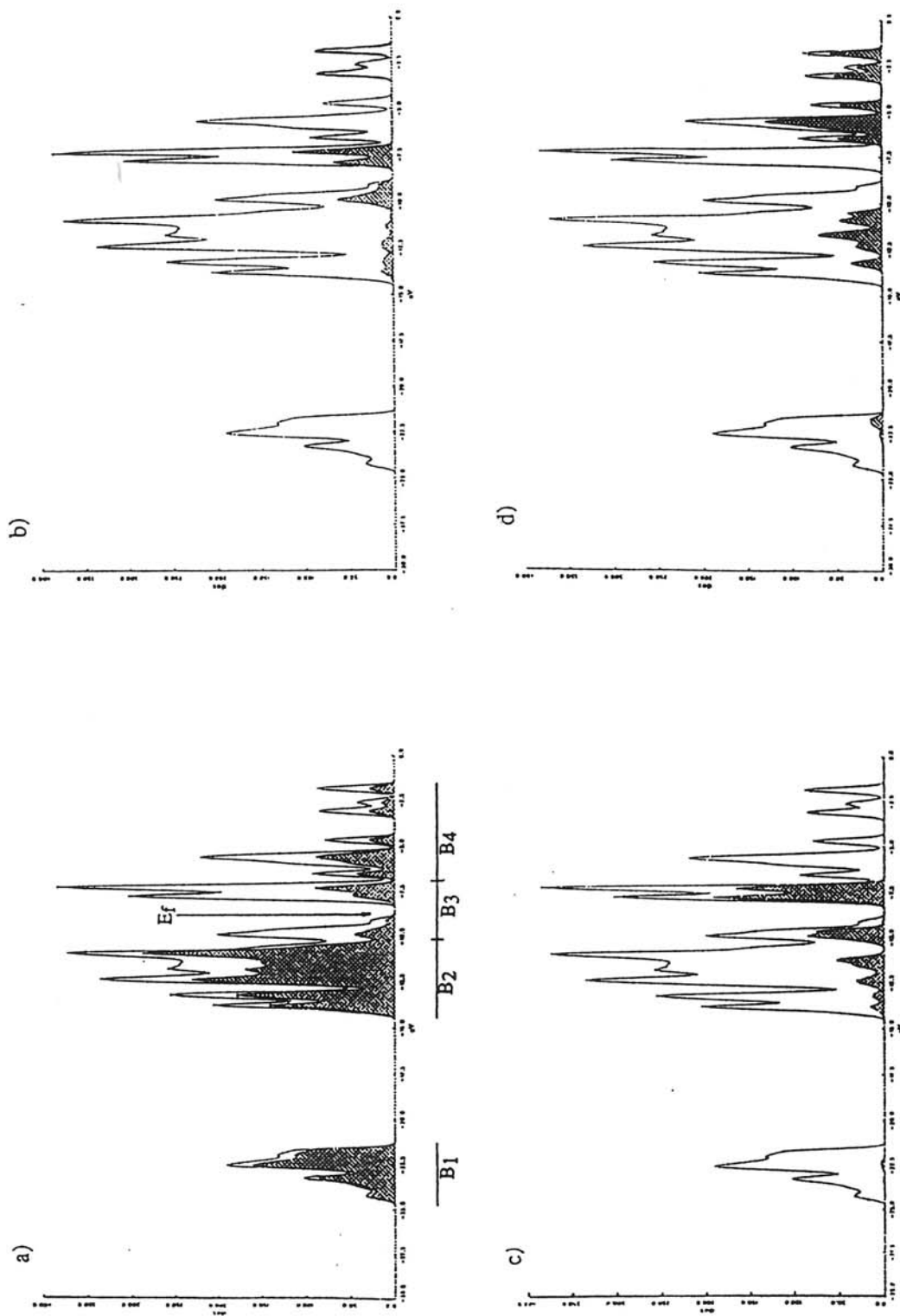


Figure II.9 - WS₂-2H - Densités d'états (TB-EHT)
 a) Densités d'états totale et partielles (partie hachurée) sur les atomes de soufre
 b) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble a'
 c) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble e'
 d) Densités d'états totale et partielles de l'ensemble e''

modification de l'éclatement B3-B4 ; par rapport aux composés 1T ceci conduit à une structuration plus importante de la bande de valence juste en dessous du niveau de Fermi (figures 8b, 9b, 8c, 9c, 8d, 9d).

- Une largeur plus importante de la bande de valence est observée pour MoS₂ et WS₂. Ceci est associé au recouvrement de la bande B2 et de la partie basse énergie de la bande B3 peuplée par les deux électrons supplémentaires des atomes de molybdène et de tungstène (configurations "4d²" et "5d²") ; rappelons qu'un recouvrement semblable n'existe pas dans le cas de TaS₂-1T où un gap non négligeable intervient entre la bande B2 et la partie basse énergie de la bande B3 peuplée par l'électron supplémentaire de l'atome de tantale.

- L'intervention globale plus grande du métal sur toute la bande de valence traduit des interactions métal-ligand plus importantes que pour les disulfures 1T et correspond à un caractère covalent plus marqué pour ces composés 2H. Globalement, les intégrations des densités d'états projetés par type d'atome (figure II.10) font apparaître une participation plus faible des atomes de soufre pour WS₂ que pour TaS₂ et à fortiori que pour TiS₂.

3.22- Spectres de valence - Confrontation expérience-théorie

Dans les figures II.11, II.12, II.13 la courbe des densités d'états modulées et le spectre expérimental sont présentés à la même échelle pour chaque disulfure.

Comme cela est fait généralement, nous avons calé la courbe des densités d'états modulées sur la partie basse énergie de liaison du spectre expérimental. En effet, compte tenu des approximations de la méthode de calcul (non prise en compte des effets de la relaxation), différence entre les zéros expérimental (niveau de Fermi) et théorique (niveau du vide) une comparaison quantitative des énergies de liaison n'était pas possible. Par contre, nous avons pu confronter aux données expérimentales les écarts entre massifs, les intensités relatives et les largeurs de bandes théoriques.

Les écarts entre massifs sont dans l'ensemble assez bien traduits. Par contre, les largeurs des massifs théoriques sont un peu trop faibles vis à vis des valeurs expérimentales. Cette observation déjà effectuée lors de travaux antérieurs^{20,21} est liée aux approximations de la technique de calcul qui sous estime la dispersion des bandes.

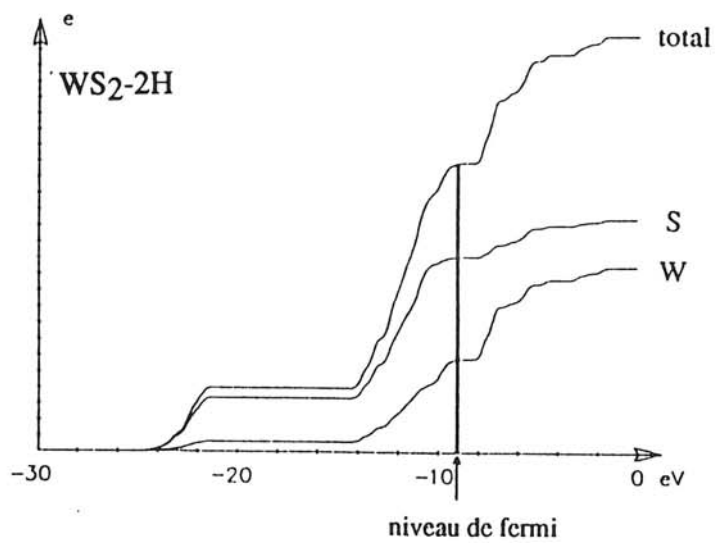
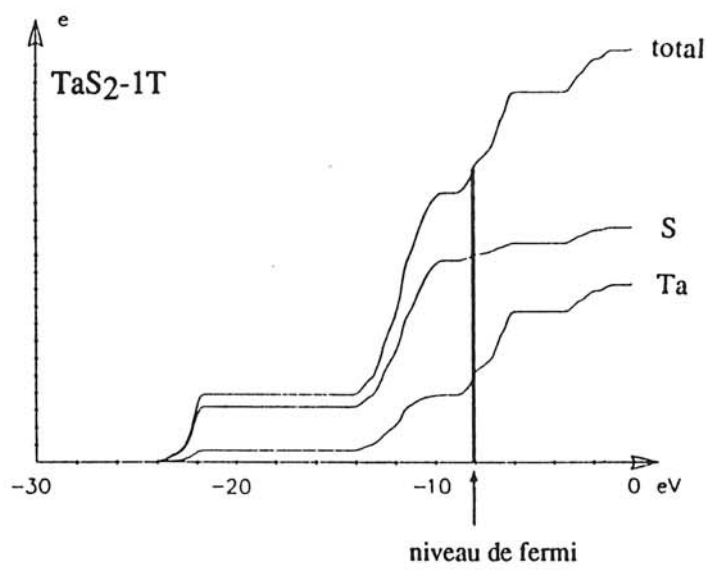
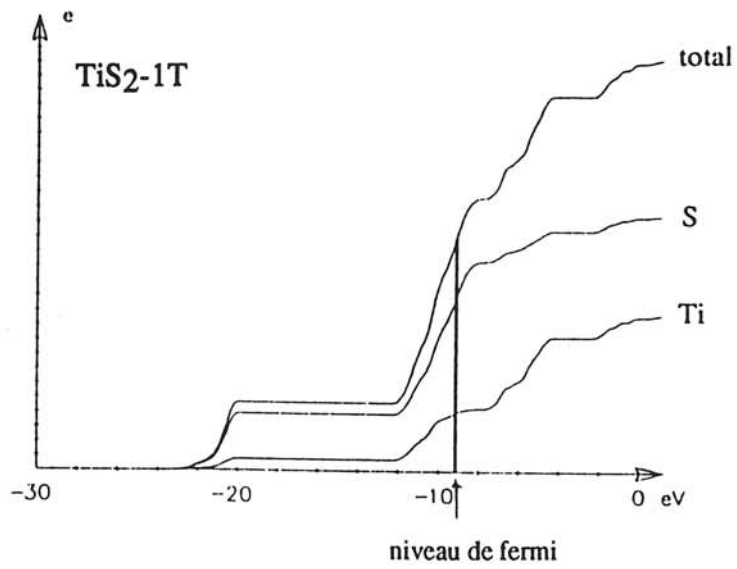
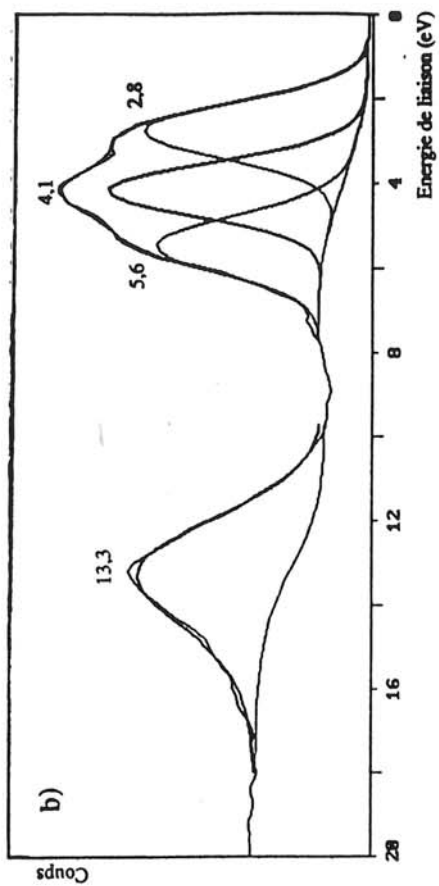


Figure II.10 - Intégration des densités d'états partielles par type d'atome



$\text{TiS}_2\text{-1T}$

$\text{ZrS}_2\text{-1T}$

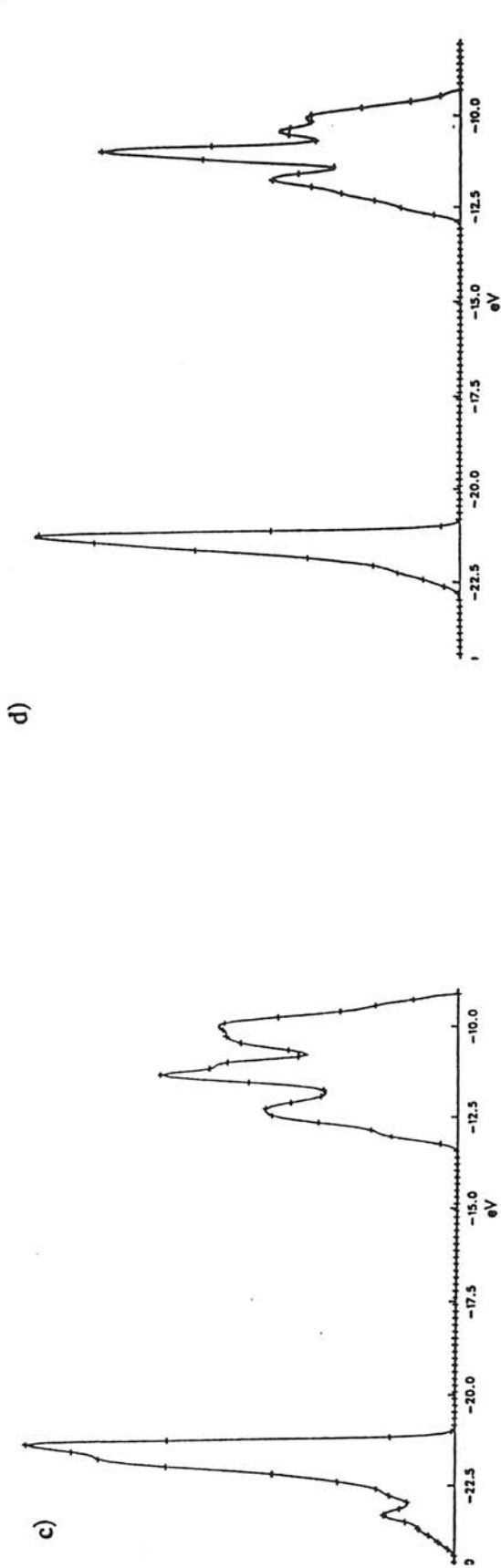


Figure II.11 - $\text{TiS}_2\text{-1T}$; $\text{ZrS}_2\text{-1T}$
a) b) Spectres de valence XPS
c) d) Spectres théoriques TB-EHT (Densités d'états modulées)

L'accord d'ensemble peut être considéré comme satisfaisant puisque les résultats obtenus rendent compte des principales caractéristiques du massif situé vers les basses énergies de liaison.

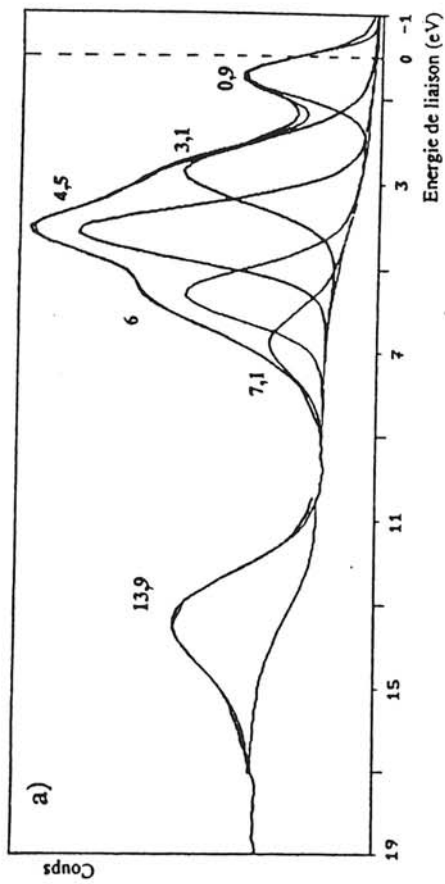
TiS₂, ZrS₂, TaS₂ (structures 1T)

La bande centrée à 12,9 eV, 13,3 eV et 13,9 eV respectivement pour TiS₂, ZrS₂ et TaS₂ correspond à l'ionisation d'orbitales fortement localisées sur les orbitales 3s des atomes de soufre ; on note toutefois une faible interaction avec le métal via les ensembles e_g et s (figures II.5, II.6, II.7).

Les bandes centrées à 3,5 et 4,2 eV pour TiS₂, ZrS₂ et désommées en trois composantes sont associées aux orbitales 3p des atomes de soufre mais avec une participation non négligeable des orbitales d du métal, particulièrement dans la partie centrale des bandes où les interactions p_σ-d_σ sont prépondérantes (interactions S3p-Me_g). Il est intéressant de remarquer que la structure en "trident" caractéristique de ces composés 1T résulte principalement de ces interactions. Par ailleurs la plus faible largeur de bande observée expérimentalement pour ZrS₂ en comparaison de TiS₂ est bien traduite par les courbes de densités d'états modulées ; ceci est essentiellement lié à une ampleur et une dispersion différente des interactions p_π-d_π (interactions S3p-Mt_{2g}) qui modifient les parties basse et haute énergie de cette bande.

Concernant la bande expérimentale correspondante dans le cas de TaS₂-1T (centrée à 4,5 eV) deux structures supplémentaires doivent être notées : celle qui apparaît sous forme d'une bande bien individualisée aux environs de 0,9 eV est principalement localisée sur l'atome de tantale avec une forte intervention de l'ensemble t_{2g} visualisant la configuration électronique "d¹" du métal ; cette bande qui a son origine dans des interactions p_π-d_π est en relation directe avec une structuration de même origine aux environs de 7,1 eV.

Il convient de remarquer que c'est au niveau de ces interactions p_π-d_π que l'on peut appréhender les différences de charge observées entre les atomes de soufre de TaS₂-1T et TiS₂ ou ZrS₂-1T. En effet, dans le cas de TaS₂-1T cette interaction p_π-d_π entre les orbitales p occupées des atomes de soufre et les orbitales d partiellement occupées de l'élément métallique est associée à un transfert de charge supplémentaire S → Métal et par suite à des atomes de soufre moins chargés.



TaS₂-1T

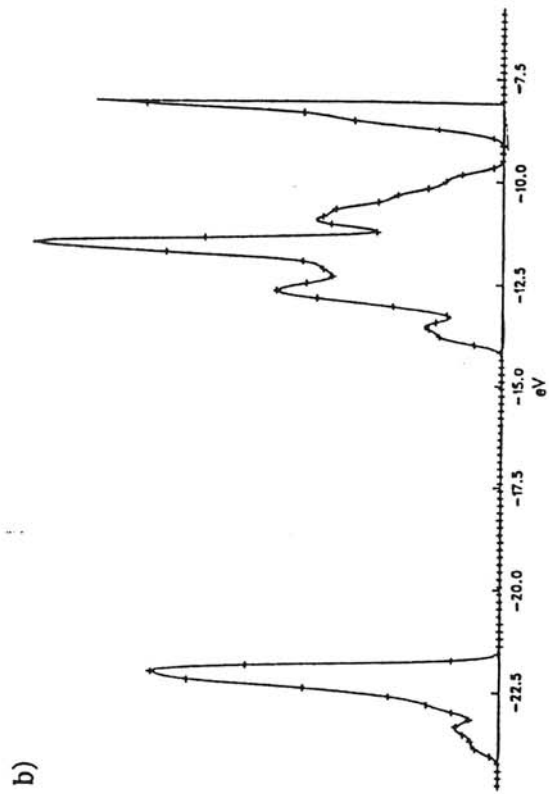


Figure II.12 - TaS₂-1T

a) Spectre de valence XPS
 b) Spectre théorique TB-EHT (Densités d'états modulées)

MoS₂, WS₂ (structures 2H)

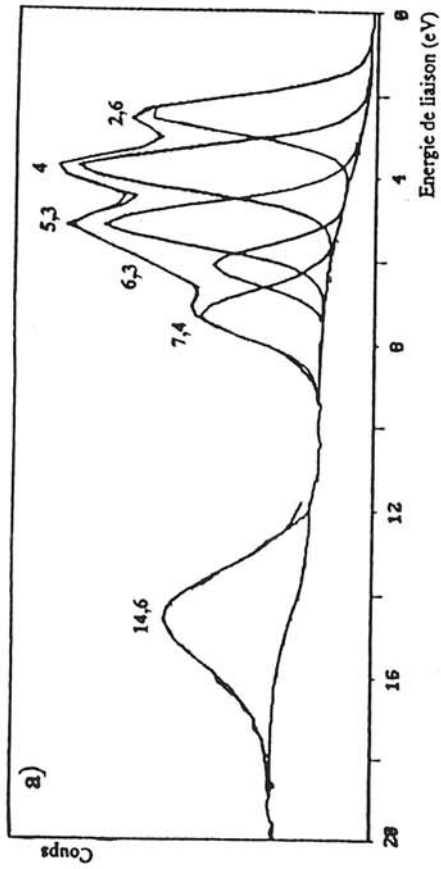
La bande centrée à 14,6 eV et 14,8 eV respectivement pour MoS₂ et WS₂ correspond à la mise en jeu des orbitales 3s des atomes de soufre avec une faible contribution du métal par le biais des ensembles e" et s (figures II.8, II.9).

Du côté des basses énergies de liaison la courbe de densités d'états modulées rend bien compte du spectre expérimental en traduisant de nettes différences entre les composés 1T ("d⁰", "d¹") et 2H ("d²") ; pour MoS₂ et WS₂ la structure en "trident" a disparu et est remplacée par une bande beaucoup plus large et plus structurée.

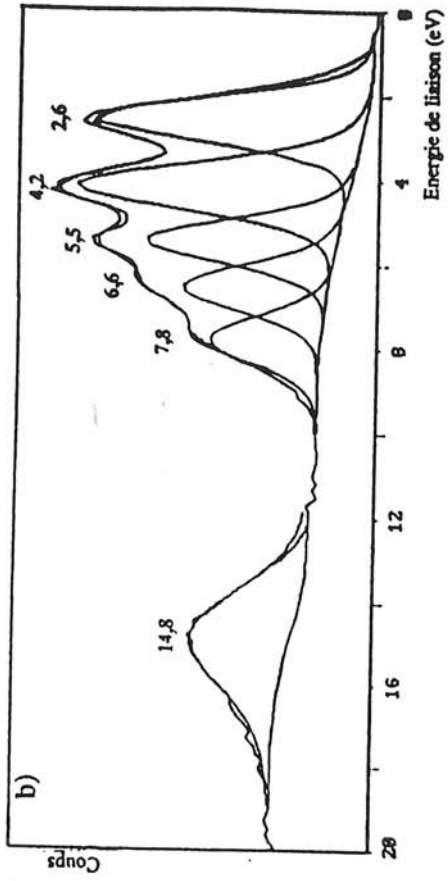
Concernant cette bande la composante étroite à 2,6 eV pour les deux composés est fortement localisée sur le métal comme le font apparaître les contributions simultanées des ensembles a'₁ et e'. L'autre partie de la bande est associée à des orbitales cristallines faisant principalement intervenir les orbitales 3p des atomes de soufre ; cependant les composantes les plus intenses (à 4 et 5,3 eV pour MoS₂-2H et à 4,2 et 5,5 eV pour WS₂-2H) recouvrent une intervention non négligeable de l'atome métallique (contributions simultanées des ensembles e' et e").

Pour ces composés 2H l'allure générale de cette bande large est donnée par l'ensemble des interactions p-d.

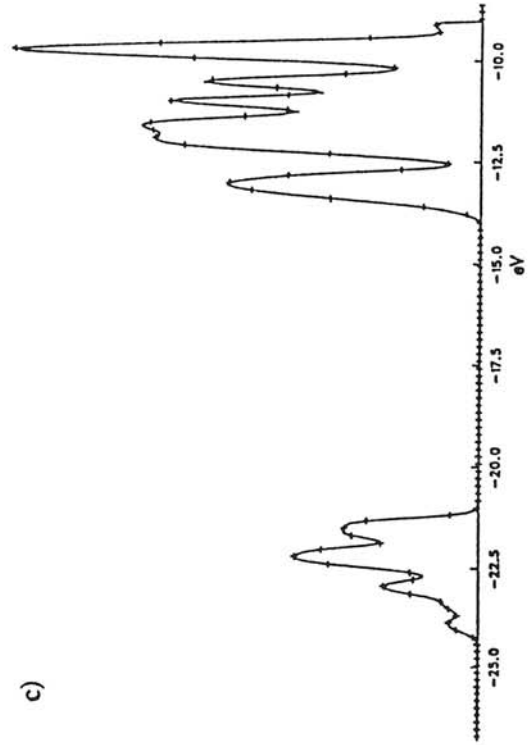
Comme signalé précédemment ce sont les modifications des interactions p_π-d_π qui permettent de percevoir les variations de charge observées sur les atomes de soufre. Dans le cas de MoS₂ et de WS₂ ces interactions correspondent à un plus grand transfert S → Métal que pour les disulfures "d⁰" et "d¹" et par suite à des atomes de soufre porteurs de charge moins importante.



MoS₂-2H



WS₂-2H



d)

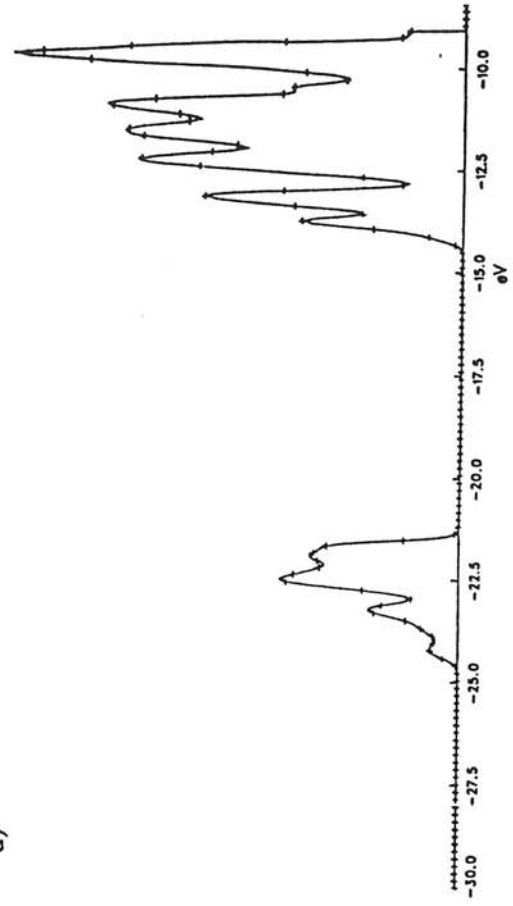


Figure II.13 - MoS₂-2H ; WS₂-2H

a) b) Spectres de valence XPS

c) d) Spectres théoriques TB-EHT (Densités d'états modulées)

CONCLUSION

Afin de mieux appréhender l'origine du fort déplacement chimique observé en XPS entre les pics de coeur S_{2p} de TiS_2-1T et MoS_2-2H nous avons réalisé une étude systématique de différents disulfures de métaux de transition.

Des systèmes MS_2 associés à des caractéristiques structurales et/ou à des configurations électroniques du métal variables ont été choisis :

- configuration "d⁰" : TiS_2-1T , ZrS_2-1T
- configuration "d¹" : TaS_2-1T
- configuration "d²" : MoS_2-2H , WS_2-2H

Parallèlement à l'analyse des pics de coeur et des zones de valence des calculs en modélisation périodique TB-EHT ont été réalisés.

Pour tous ces atomes de soufre associés a priori à une charge formelle de "2-", des variations importantes d'énergie de liaison du pic S_{2p} ont été observées.

	TiS_2-1T	ZrS_2-1T	TaS_2-1T	MoS_2-2H	WS_2-2H
$E_1 S_{2p_{3/2-1/2}}$ (eV)	160,9-162,1	161,4-162,6	161,7-162,9	162,4-163,6	162,8-164

Les tentatives d'établissement de corrélations classiques, $\Delta E_1 \leftrightarrow \Delta q_A$, bien qu'ayant révélé une tendance (atomes de soufre de charge négative plus importante pour des systèmes 1T, "d⁰" que pour des systèmes 2H, "d²") ont souligné les limites de ce type de rationalisation. En effet, l'évolution des valeurs $E_1 S_{2p}$ est fonction des modifications de distribution électronique sur les atomes de soufre mais également des fonctions de travail différenciées selon le matériau.

L'analyse des spectres de valence XPS en termes de densités d'états partielles par type d'atome et d'orbitale nous a permis de préciser ces interactions à l'origine des variations observées expérimentalement.

La partie basse énergie de liaison des spectres en particulier révèle des caractéristiques différentes selon les disulfures

- dans le cas de TiS_2 -1T et de ZrS_2 -1T elle correspond à un massif entre 2 et 6 eV recouvrant des ionisations mettant essentiellement en jeu les orbitales S_{3p} ; toutefois, ce massif présente une structuration en "trident" liée à des interactions $p_{\sigma}S - d_{\sigma}M$ propres aux structures 1T

- dans le cas de TaS_2 -1T on observe de part et d'autre de ce massif à trois composantes (entre 3 et 6 eV) deux structurations supplémentaires à 0,9 eV (empreinte de la configuration "d¹" du métal) et à 7 eV ; elles ont leur origine dans des interactions $p_{\pi}S - d_{\pi}M$ et sont associées à un transfert de charge supplémentaire dans ce cas $S \rightarrow M$ et donc à l'apparition d'une charge négative un peu plus faible sur l'atome de soufre.

- dans le cas de MoS_2 -2H et WS_2 -2H la disparition de la structure en "trident" et la présence d'un massif très large à cinq composantes (entre 2,5 et 8 eV) s'interprète par des changements d'interactions lors du passage d'un environnement local octaédrique à trigonal prismatique ; la structuration vers 2,6 eV est caractéristique de la configuration "d²" des atomes métalliques dans ces composés ; elle est associée à des interactions $p_{\pi}S - d_{\pi}M$ qui engendrent des transferts de charge $S \rightarrow M$ plus importants et par suite des atomes de soufre porteurs d'une charge négative encore plus faible. Globalement il existe un caractère covalent plus marqué pour ces disulfures 2H que pour ceux de structure 1T.

Cette analyse des spectres de valence nous a permis d'appréhender une évolution de la distribution électronique au niveau des atomes de soufre ; elle n'est cependant vraisemblablement pas aussi importante que ce qui aurait pu être déduit par une simple analyse des pics de coeur et l'utilisation de corrélations $\Delta E_I \leftrightarrow \Delta q_A$.

Bibliographie

- 1 a) J.B. Goodenough, "Progress in Solid Chemistry", ed. H. Reiss (Pergamon, Oxford, 1971) vol. 5
b) D. Adler, "Solid State Physics" ed. F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehren (Academic, New York, 1968, vol. 21) ; Rev. Mod. Phys., 40 (1968) 714
- 2 F. Jellinek, Ark. Kemi, 20 (1963) 447
- 3 D.L. Greenaway, R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 1445
- 4 J.C. Wilderwanck, F. Jellinek, Z. Anorg. Allgem. Chem., 328 (1964) 309
- 5 W.J. Schutte, J.L. De Boer, F. Jellinek, J. Sol. Stat. Chem., 70 (1987) 207-209
- 6 a) A. Fujimori, S. Suga, H. Negishi, M. Inoue, Phys. Rev. B., 38 (1988) 3676
b) M.G. Faba, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. of Elec. Spect. and Rel. Phenom., 73 (1995) 65
- 7 F. Jellinek, R.A. Pollak, M.W. Shafer, Mat. Res. Bull., 9 (1974) 845
- 8 A.R.H.F. Ettema, C. Haas T.S. Turner, Phys. Rev. B., 47 (1993) 12794
- 9 a) W. Jargermann, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson, Surf. Science, 201 (1988) 211
b) S.V. Prasad, J.S. Zalinski, J. of Mater. Sc. Lett., 11 (1992) 1282
- 10 a) G.C. Stevens, T. Edwards, J. of Catal., 37 (1975) 544
b) D. Lichtman, J.H. Craig Jr, V. Sailer, M. Drinkwine, Appl. of Surf. Science, 7 (1981) 325
c) T.B. Stewart, P.D. Fleischauer, Inorg. Chem., 21 (1982) 2426
d) P.D. Fleischauer, J.R. Lince, P.A. Bertrand, R. Bauer, Langmuir 5 (1989)
- 11 H. Bouih, Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, (1995)
- 12 a) J. Hedman, M. Klasson, B.J. Lindberg, C. Nordling, Electron Spect. "Proceedings of an international conference Held at Asilomar", Ed. D.A. Shirley (1972) North Holland Publishing Company

- b) M.E. Schwarz, J.D. Switalski, R.E. Stronski dans *Electron Spectroscopy* édité par D.A. Shirley (North Holland, Amsterdam, 1972) p. 605
- c) H. Siegbahn, R. Medeiros, O. Goscinski, *J. Elec. Spect. and Rel. Phenom.*, 8 (1976) 149-160
- d) J.J. Pireaux, R. Caudano, S. Svensson, E. Basilier, P.A. Malmqvist, U. Gelius, K. Siegbahn, *Le Journal de Physique*, 38 (1977) 1221
- 13 G. Howat, O. Goscinski, *Chem. Phys. Lett.*, 30, 1 (1975) 87-90
- 14 Y. Ohno, K. Hiram, S. Nakai, C. Sugiura, S. Okada, *Phys. Rev. B.*, 27 (1983) 3811
- 15 B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1 (1970) 286
- 16 K. Dartigeas, Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, (1996)
- 17 T. Shimada, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson, *J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 2696
- 18 G.K. Wertheim, F.J. Di Salvo, *Sol. Stat. Comm.*, 13 (1973) 1225
- 19 a) L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. B.*, 8 (1973) 3719
- b) R. Huisman, R. De Jonge, C. Haas, F. Jellineck, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 56
- 20 M.G. Faba, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, *J. of Elec. Spect.*, 73 (1995) 65
- 21 D. Gonbeau, H. Bouih, G. Pfister-Guillouzo, M. Menetrier et A. Levasseur, *J. Chem. Soc., Far. Trans.*, 91 (1995) 93

CHAPITRE 3

—

**ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE
A RAYONNEMENT X DU PROCESSUS D'INTERCALATION
DU LITHIUM DANS LES OXYSULFURES
DE MOLYBDENE ET DE TITANE**

INTRODUCTION

Des études électrochimiques réalisées sur des couches minces MoO_yS_z et TiO_yS_z ont mis en évidence des propriétés intéressantes (nombre important de cycles décharge-charge, capacité massique convenable, valeurs élevées du potentiel). Des données précises et variables en fonction de la composition ont en particulier été obtenues pour les oxysulfures de molybdène ; en effet, si les couches minces à faible teneur en oxygène présentent la meilleure conductivité électrique, ce sont celles riches en oxygène qui se prêtent à la plus forte intercalation avec 2,9 atomes de lithium intercalés par atome de molybdène.

Afin de mieux appréhender ces faits expérimentaux nous avons entrepris une analyse par XPS des phénomènes d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans ces amorphes.

Ce travail nécessitait outre la connaissance de la composition chimique des films (degrés d'oxydation formels et environnement chimique des atomes, ...), d'apprécier les possibilités de la technique spectroscopique à rendre compte de ces mécanismes pour des matériaux de référence (oxydes et sulfures) bien définis.

Nous présentons tout d'abord quelques caractéristiques essentiellement d'ordre structural sur l'intercalation d'alcalins dans des chalcogénures de métaux de transition, dans le but d'éclairer certains processus mis en jeu au niveau des composés de référence.

Nous examinons ensuite par XPS les mécanismes d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans des oxydes et sulfures connus et choisis en fonction des environnements caractérisés dans les films.

Enfin, sur la base de ces données nous avons analysé par XPS des couches minces MoO_yS_z et TiO_yS_z à différentes étapes de leur cyclage dans un accumulateur, les processus de décharge et charge étant associés respectivement aux phases intercalées et dé-intercalées en lithium. Notre objectif était :

- d'amener des précisions sur les processus redox mis en jeu
- d'analyser l'influence d'une variation de composition des couches et celle de la nature du métal de transition.

1.- QUELQUES CARACTERISTIQUES DE L'INTERCALATION D'ELEMENTS ALCALINS DANS DES RESEAUX CHALCOGENES HÔTES¹⁻⁹

La principale caractéristique des réactions d'intercalation et ce qui fait l'intérêt de leur étude est la gamme très modulable des perturbations auxquelles elles donnent accès au niveau des propriétés géométriques, chimiques, électroniques,

Les réseaux hôtes peuvent être des semi-conducteurs ou des métaux cristallisés ou amorphes.

Les espèces intercalées correspondent soit à des éléments fortement électropositifs, soit à des molécules organiques ou inorganiques. La formation des phases intercalées s'effectue sur la base de concepts thermodynamiques et cinétiques.

Dans ce cadre, l'intercalation d'alcalins dans des chalcogénures de métaux de transition a donné lieu à de nombreuses études.

1.1- Modes de préparation

Les méthodes de préparation utilisées dans le cadre de ce travail sont de deux types :

- méthodes avec usage de réactifs organométalliques
- méthodes électrochimiques.

La première méthode correspond simplement à la mise en contact de la structure hôte avec une solution de n-butyllithium dans de l'hexane sous atmosphère contrôlée pendant quelques jours et à température ambiante.

En fin de réaction, après extraction de la phase intercalée, l'addition de V_2O_5 au solvant est un moyen simple de contrôler la consommation du n-butyllithium (coloration noire de la poudre blanche de V_2O_5 en présence de n-butyllithium).

Le deuxième type de méthode correspond à de l'électro-intercalation qui met en jeu une réduction électrolytique dans une cellule d'électrolyse adaptée utilisant le dichalcogénure en tant que cathode. Cette méthode a été largement utilisée pour l'intercalation du lithium, l'anode étant alors constituée de lithium et l'électrolyte d'un sel de lithium.

Ce mode de préparation présente l'avantage de donner accès à des phases de stoechiométries définies.

1.2- Réseau hôte

La structure hôte idéale ne doit pas être trop rigide pour pouvoir s'adapter à l'espèce invitée. C'est le cas des solides bi-dimensionnels qui présentent une haute anisotropie des liaisons chimiques favorable à la diffusion d'espèces.

L'exemple type est celui des chalcogénures de métaux de transition bidimensionnels MX_2 constitués d'arrangements atomiques en feuillets séparés par des plans de lacunes de Van der Waals.

Dans le cas de disulfures chaque feuillet est constitué de trois couches : une couche d'atomes métalliques M chargés positivement encadrée par deux couches d'atomes de soufre chargés négativement. Comme nous l'avons vu au chapitre II, il existe différents arrangements à l'intérieur des feuillets et divers types d'empilements de ces feuillets ce qui conduit à l'existence de plusieurs polytypes.

Il convient de noter, que de part et d'autre des plans de lacunes de Van der Waals interviennent des arrangements atomiques de même nature entre lesquels ne doivent pas se manifester des répulsions trop importantes. En effet, l'existence de la structure est liée au bilan énergétique qui fait intervenir les interactions stabilisantes intrafeuillets d'une part et les répulsions interfeuillets d'autre part.

Si ce type de structure est parfaitement stable pour plusieurs disulfures de métaux de transition il n'en est pas de même pour les oxydes correspondants compte tenu des trop fortes répulsions qui existeraient entre atomes d'oxygène de part et d'autre des plans de

lacunes ; l'introduction dans ces lacunes de Van der Waals d'éléments alcalins diminuant ces interactions répulsives conduit à des phases intercalées lamellaires stables type A_xMO_2 (A élément alcalin : Li, Na, ...).

1.3- Coordination de l'élément alcalin

Les phases résultant de l'intercalation d'éléments alcalins A dans les lacunes de Van der Waals peuvent être classées selon le nombre de plans de lacunes réellement occupées et l'organisation des ions A^+ à l'intérieur de ces lacunes.

Les éléments alcalins sont susceptibles d'occuper :

- tous les plans de lacunes (stade 1 d'intercalation)
- un plan de lacunes sur deux (stade 2 d'intercalation)
- un plan de lacunes sur quatre (stade 4 d'intercalation).

L'environnement chalcogène de l'élément alcalin peut être soit octaédrique, soit trigonal prismatique. Cette coordination dépend de trois facteurs principaux :

- la taille de l'élément alcalin (variable de Li à Cs)
- le taux d'intercalation
- la nature des liaisons au sein des feuillets de la structure hôte.

Ainsi, l'intercalation du lithium dans TiS_2 conduit à la formation d'une phase unique Li_xTiS_2 dont les paramètres thermodynamiques et structuraux évoluent de façon continue lorsque x varie de 0 à 1 ; l'atome de lithium étant donné sa petite taille peut occuper les lacunes octaédriques sans qu'une déformation importante du réseau cristallin soit nécessaire ; on passe progressivement d'une structure CdI_2 à $NiAs$.

Par contre, pour des éléments alcalins de taille plus importante, des distorsions sont nécessaires et l'on observe différents stades d'intercalation. C'est le cas pour K_xTiS_2 pour lequel trois phases existent, les atomes de potassium occupant des sites trigonaux prismatiques plus vastes que les sites octaédriques ; par rapport à la structure initiale de TiS_2 ceci a nécessité un glissement des plans d'atomes de soufre.

Pour l'atome de sodium, intermédiaire en taille, les deux situations interviennent ; il se trouve en site trigonal prismatique pour les plus basses valeurs de x et en site octaédrique pour les valeurs les plus élevées de x .

1.4- Transition de phase

Durant le processus d'intercalation l'introduction d'éléments dans le réseau hôte et les transferts électroniques qui en résultent peuvent induire des transitions de phase ou modifications structurales qui sont la preuve d'un rôle non passif de la structure hôte.

On peut distinguer différents types de transitions de phase avec

- soit un glissement des couches les unes par rapport aux autres
- soit un changement de symétrie ou de sites des cations du réseau hôte
- soit des modifications au niveau des cations du réseau hôte

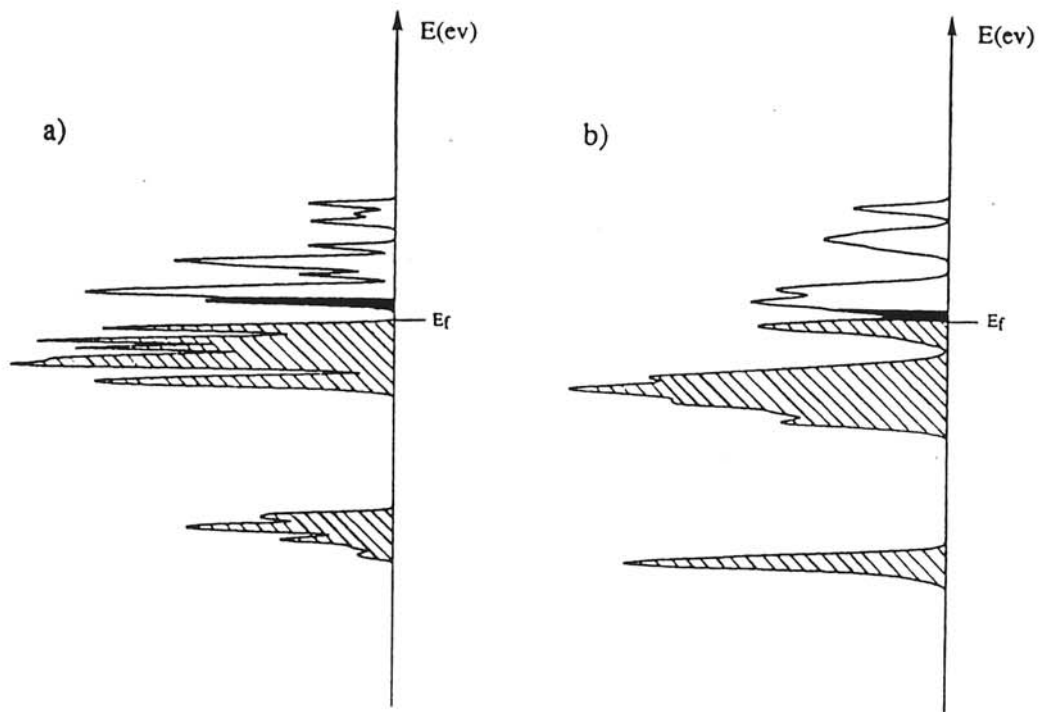
* Le mouvement de glissement des couches les unes par rapport aux autres est lié à un changement de coordination de l'espèce invitée ; c'est le cas des espèces Na_xTiS_2 citées au paragraphe précédent où une transition de phase modifie la structure hôte par glissement des couches les unes par rapport aux autres.

D'un point de vue énergétique le processus d'intercalation devient effectif quand le gain d'énergie électronique consécutif à l'intercalation l'emporte sur le coût énergétique de la distorsion géométrique.

Il convient de noter que si les glissements des couches s'amplifient ou si ces mouvements deviennent de plus en plus indépendants on peut tendre vers une amorphisation de la structure hôte.

* Des transitions de phase peuvent également être associées à un changement de symétrie autour du cation du réseau hôte ; ce cas est bien visualisé lors de l'intercalation dans la structure $\text{MoS}_2\text{-2H}$. Comme nous l'avons vu précédemment la symétrie $D3h$ autour de l'atome métallique entraîne un éclatement des niveaux d en a'_1 , e' et e'' ; pour une

configuration électronique d^2 il est plus favorable énergétiquement de peupler totalement les dernières bandes à caractère a'_1, e' d'une structure 2H plutôt que d'occuper partiellement les bandes t_{2g} plus hautes en énergie, d'une structure Oh, ceci permet d'interpréter l'obtention de MoS_2 sous forme 2H et non 1T. La situation s'inverse lors de l'intercalation puisque la structure 1T où la bande de conduction t_{2g} continue à se peupler se trouve favorisée d'un point de vue énergétique vis à vis d'une structure 2H où il faudrait occuper une bande de conduction séparée par un écart énergétique non négligeable des dernières bandes occupées (à caractère a' et e').



Comparaison des courbes de densités d'états

a) pour MoS_2 -2H et b) pour un hypothétique MoS_2 -1T ;

la zone hachurée correspond aux états occupés dans MoS_2 et la zone ombrée aux niveaux occupés additionnels dans LiMoS_2

* Il peut également y avoir un changement de site du cation du réseau hôte ; ce phénomène est illustré lors de l'intercalation du lithium dans les phases NiPS_3 . Ce processus s'accompagne d'une réduction des cations Ni^{2+} en Ni^0 selon un phénomène continu dans le domaine $0 < x < 1,5$; le nombre d'atomes de nickel réduit en coordination tétraédrique d'atomes de soufre croît, alors que celui des atomes de nickel demeurant en site octaédrique diminue.

Un changement de site du cation du réseau hôte peut aussi se produire dans les oxydes ternaires AxMO_2 . Ces oxydes de façon analogue aux composés AxMS_2 présentent un environnement octaédrique du métal de transition ; à partir d'un certain seuil de dé-intercalation il y a déplacement de cations M^+ qui viennent partiellement combler les sites laissés vacants par le départ des ions alcalins A^+ , le processus devient alors irréversible.

* Quelques exemples ont également mis en évidence un rôle non passif des anions du réseau hôte. Ainsi, dans le cas du système Li_2FeS_2 on observe lors de la dé-intercalation du lithium un processus d'oxydation en deux étapes : oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et celle des ions S^{2-} en S^- , ce qui conduit cette dernière espèce étant instable à la formation de paires disulfures.

1.5- Modélisations théoriques

En relation avec les études expérimentales effectuées en chimie d'intercalation, des modélisations théoriques ont été réalisées dans le but de mieux appréhender les processus mis en jeu.

Un simple modèle de transfert de charge a été utilisé lors des premiers travaux. Selon ce modèle, il existe un transfert d'électrons des atomes ou molécules intercalés (à caractère donneur) vers les éléments non métalliques de part et d'autre des lacunes ; conjointement, l'hypothèse est faite que la structure de bandes du matériau original ne se trouve pas modifiée lors de l'intercalation. Par suite, les variations dans les propriétés électroniques du réseau hôte sont attribuées à un remplissage, dans une vision de "bandes rigides", des niveaux énergétiques les plus bas du système considéré. Ce modèle a été appliqué avec succès pour rendre compte de l'évolution semi-conducteur-métal induite par l'intercalation d'éléments alcalins ; de même, il a permis de traduire de façon satisfaisante

des changements observés au niveau des spectres optiques de phases intercalées par rapport aux matériaux de départ.

La nécessité d'une approche plus quantitative dans le but de contrôler le degré de validité du modèle à bandes rigides a conduit quelques auteurs à effectuer des calculs plus élaborés.

Mc Canny⁵ le premier a analysé le système LiTiS_2 à l'aide d'une méthode de liaisons fortes semi-empirique. Cet auteur a mis en évidence :

- que les effets les plus importants de l'intercalation se manifestaient au niveau des bandes de conduction,
- que les bandes qui variaient le plus fortement étaient celles qui mettaient en jeu les orbitales s des atomes de titane et de soufre, c'est-à-dire celles ayant la même symétrie que les orbitales 2s de l'atome de lithium,
- que l'écart énergétique $S_p\text{-Ti}_d$ augmentait de 0,8 eV lors de l'intercalation.

Ultérieurement Umrigar et coll⁶ ont repris ces calculs sur LiTiS_2 en méthode LAPW (Linear Augmented Plane Wave) ; s'ils vérifient certaines affirmations de Mc Canny ils en contredisent d'autres. Ils ont ainsi observé :

- une stabilisation énergétique de 0,7 eV des bandes 3s et 3p des atomes de soufre par rapport à la bande $\text{Ti}_d t_{2g}$
- une diminution de l'écart énergétique $S_p\text{-Ti}_d$ et non une augmentation comme trouvé par Mc Canny.

Dans l'ensemble les structures de bandes de TiS_2 et de LiTiS_2 sont assez similaires. En particulier, aucune bande supplémentaire traduction d'une liaison effective avec l'atome de lithium n'est apparue au niveau de la zone de valence ce qui valide l'idée d'un transfert important et la formation de Li^+ ; la charge additionnelle est, d'après les tracés réalisés, délocalisée dans la zone entre les couches des atomes de lithium et de soufre.

A côté de ces travaux sur les phases intercalées au lithium de TiS_2 une étude a été effectuée en méthode TB-EHT⁷ sur les transitions de phase dans le système Na_xTiS_2 ; les résultats obtenus ont montré que ce n'était pas le remplissage des niveaux t_{2g} qui induisaient la transition de phase mais les interactions entre les cations Na^+ et les couches

d'atomes de soufre ; il est apparu que ceci était associé à des variations dans l'anisotropie de la distribution électronique autour des ions Ti^{4+} .

Plus récemment des calculs ont été réalisés sur les intercalaires au lithium de l'espèce TaS_2-2H ^{8,9}. Guo et Liang⁸ ont observé lors de l'intercalation essentiellement une augmentation de la séparation des bandes p et d de 0,6 eV ainsi qu'une réduction de largeur de la bande p.

Blaž⁹ a également effectué des calculs sur $LiTaS_2-2H$ en méthode LAPW. Si le modèle de bandes rigides laissait pressentir d'un transfert important sur les atomes de tantale, les résultats LAPW ont montré qu'il n'y avait pas changement de charge globale sur l'atome de tantale mais modification de son anisotropie, ceci étant lié à deux phénomènes antagonistes :

- diminution d'intervention de certaines orbitales d du tantale dans le massif à forte localisation sur les orbitales 3p des atomes de soufre
- peuplement, suite à l'intercalation de la dernière bande occupée à fort caractère sur les orbitales d du tantale.

Ainsi ces calculs relatifs à l'intercalation d'alcalins ont montré la validité globale du modèle à bandes rigides, les structures de bandes du réseau hôte et de la phase intercalée ayant des allures voisines. Ce modèle a toutefois ses limites comme l'ont fait apparaître en particulier les analyses des distributions électroniques sur les atomes.

2.- ANALYSE DES PROCESSUS D'INTERCALATION DU LITHIUM DANS LES COMPOSES DE REFERENCE

Nous avons entrepris l'analyse des processus d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans les principaux composés de référence ayant permis la caractérisation des couches minces oxysulfurées. Il existait en effet pour ces matériaux un certain nombre d'informations déduites de mesures de diffraction X in situ, de travaux en EXAFS sur les phases intercalées et d'études de processus de réduction permettant une confrontation avec les données obtenues en XPS.

Nous avons procédé à différentes analyses sur MoO_3 , MoS_2 et MoS_3 après intercalation et dé-intercalation du lithium ce qui correspond aux processus de décharge et charge lors du cyclage en batterie.

2.1- MoO_3

Différents travaux ont traité de l'intercalation chimique et essentiellement électrochimique du lithium dans MoO_3 ¹⁰⁻¹³. Toutes ces études s'accordent pour une même conclusion à savoir l'existence d'un phénomène réversible jusqu'à un taux de lithium de 1,5 ; au delà de cette valeur l'intercalation conduit à un réarrangement irréversible de la structure.

Nous avons suivi le comportement électrochimique d'une pastille de MoO_3 lors d'un cyclage en batterie.

- Après la première décharge ($x = 1$), une nette modification du pic $\text{Mo}3d$ est observée (figure III.1). L'évolution de la courbe expérimentale se traduit par la présence, à côté du doublet initial C-C' associé aux entités " Mo^{6+} " de MoO_3 , de deux autres doublets vers les plus basses énergies de liaison. Le doublet $C_1-C'_1$ (229,6 - 233 eV) est attribuable à des atomes de molybdène type " Mo^{4+} " comme dans MoO_2 ; le doublet $C_2-C'_2$ correspondrait d'après son énergie de liaison (231,2 - 234,3 eV) à des atomes de molybdène type " Mo^{5+} ". Il y aurait ainsi réduction des atomes de molybdène " Mo^{6+} " en " Mo^{5+} " et " Mo^{4+} ".

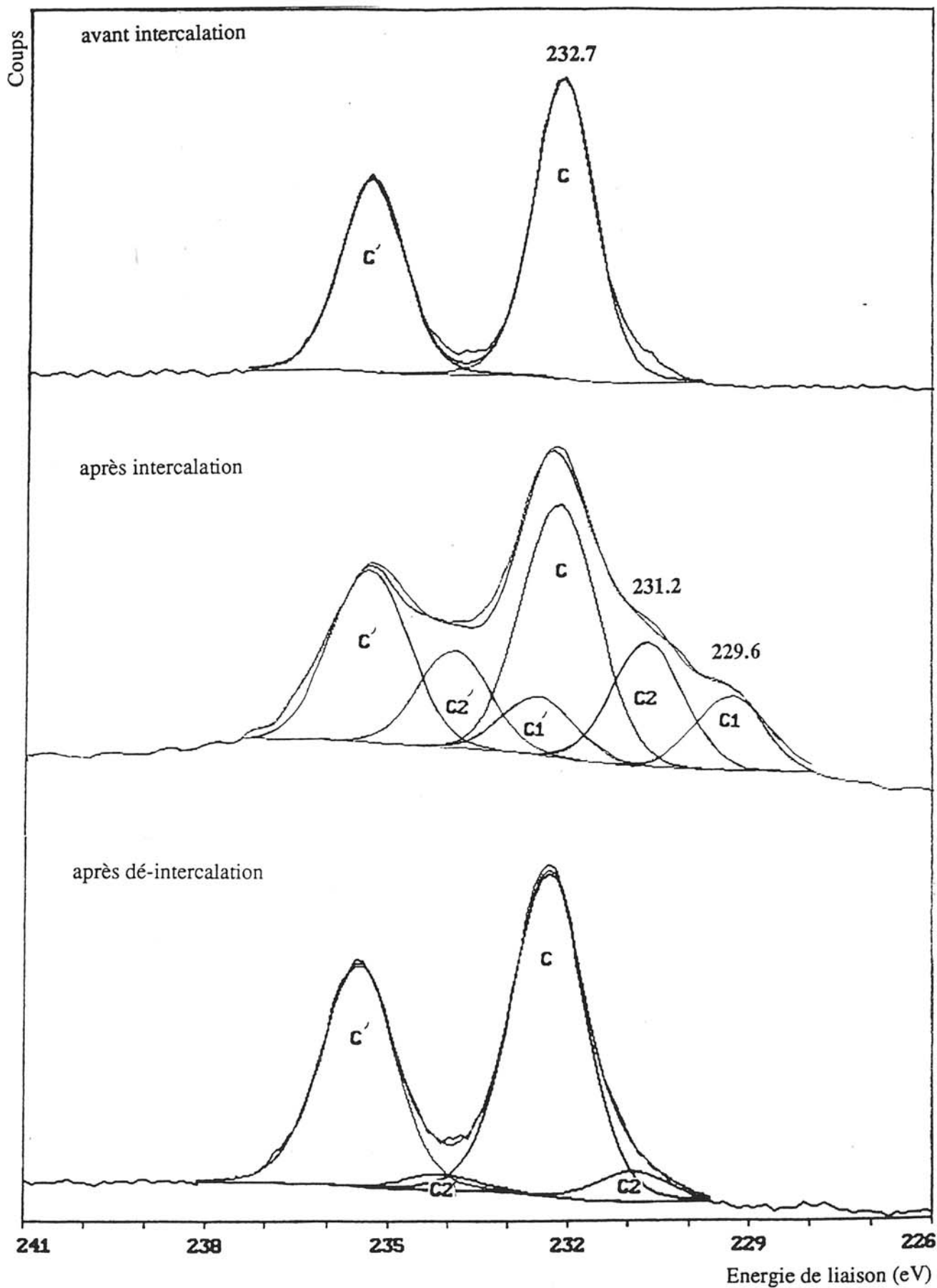


Figure III.1 - MoO₃ : évolution du pic Mo_{3d} après intercalation puis après dé-intercalation du lithium

Ces résultats sont à rapprocher de travaux antérieurs concernant la réduction de MoO_3 ¹⁴⁻¹⁸. Il convient en particulier de signaler l'étude par XPS et spectroscopie Raman de Spevak et Mc Intyre¹⁷ sur la perte d'oxygène de MoO_3 . Ces auteurs font état pour une plage de température comprise entre 350°C et 730°C d'un pic $\text{Mo}3d_{5/2}$ à 231,2 eV qu'ils attribuent à des sites molybdène " Mo^{5+} ".

- Après la première charge (dé-intercalation du lithium) ($x \sim 0,2$) on constate la disparition du doublet $C_1-C'_1$ et une diminution importante du doublet $C_2-C'_2$ (figure III.1) ; les espèces " Mo^{4+} " et " Mo^{5+} " seraient ré-oxydées presque totalement en " Mo^{6+} ".

Dans ces conditions opératoires, une quasi réversibilité du processus d'intercalation du lithium dans MoO_3 est ainsi constatée. Ce résultat est conforme à ce que nous pouvions attendre puisque d'après les données de la littérature, l'intercalation est réversible sur le domaine 0-1,5 lithium.

2.2- MoS_2

De nombreux travaux ont été consacrés à l'analyse du comportement électrochimique de MoS_2 .

Les plus anciens¹⁸ font état pour MoS_2 cristallisé d'un taux maximum de lithium intercalé de 0,2 au delà duquel une transformation irréversible de la structure est signalée (formation de Li_2S et de molybdène).

En contradiction avec ces conclusions, les études de Py et Haering¹⁹ en 1983 ont permis pour la première fois d'accéder à une phase cristallisée stable Li_xMoS_2 ($x = 1$). Par diffraction RX in situ, ces auteurs ont montré qu'au fur et à mesure de l'intercalation du lithium dans MoS_2 cristallisé ($0 < x < 1$) il y avait modification de la structure et passage d'une phase α (structure 2H) à une phase β (structure 1T) ; durant cette transition de phase du premier ordre, la coordination des atomes de molybdène change de trigonal prismatique à octaédrique. Lorsque le taux d'intercalation est supérieur à 1, la phase Li_xMoS_2 devient instable et se décompose en Li_2S et molybdène.

Les résultats de Py et Haering ont été confirmés par des analyses ultérieures en particulier par Mühlern²⁰.

Dans le but d'examiner ces deux évolutions (phase Li_xMoS_2 stable, décomposition en Li_2S et molybdène métal) nous avons procédé à une intercalation électrochimique de lithium donnant accès à des valeurs $x < 1$ et à une intercalation chimique ($x > 1$) à l'aide de n-butyllithium dans MoS_2 en poudre.

2.11- Intercalation électrochimique

* L'analyse à la fin de la première décharge du cyclage ($x \sim 0,8$) d'une pastille de MoS_2 a mis en évidence un déplacement du doublet caractéristique de " Mo^{4+} " (229,5 - 232,6 eV) vers les basses énergies (229,1 - 232,3 eV) (figure III.2).

Des modifications plus importantes sont observées au niveau du pic S_{2p} :

- le doublet associé aux atomes de soufre type " S^{2-} " de MoS_2 (162,4 - 163,2 eV) est déplacé vers les basses énergies de liaison (162 - 163,2 eV) ;
- l'évolution de la courbe expérimentale correspond à la présence d'un autre doublet à plus basses énergies (161,2 - 162,5 eV) associé a priori à des atomes de soufre à caractère plus négatif (figure III.3).

Les modifications observées au niveau des pics Mo_{3d} et S_{2p} sont tout à fait compatibles avec une intercalation du lithium sans destruction de la structure et formation d'une phase Li_xMoS_2 stable. Takehara et coll²¹ lors d'une étude sur l'utilisation de MoS_2 dans des batteries au lithium ont obtenu des résultats qui semblent voisins des nôtres mais moins exploitables compte tenu d'une très mauvaise résolution de leurs spectres.

* En fin de charge, nous retrouvons l'allure et les positions des pics Mo_{3d} et S_{2p} de l'échantillon MoS_2 de départ.

Le processus d'intercalation du lithium correspond donc dans ces conditions à un phénomène réversible.

2.12- Intercalation chimique ($x \sim 1, 2$)

De la poudre de MoS_2 a été placée dans une solution de n-butyllithium (1,6 mol/l dans l'hexane). Cette poudre intercalée, récupérée après élimination du solvant, a été étudiée par XPS. A ce stade d'importants changements des pics Mo_{3d} et S_{2p} ont été observés (figures III.2 et III.3).

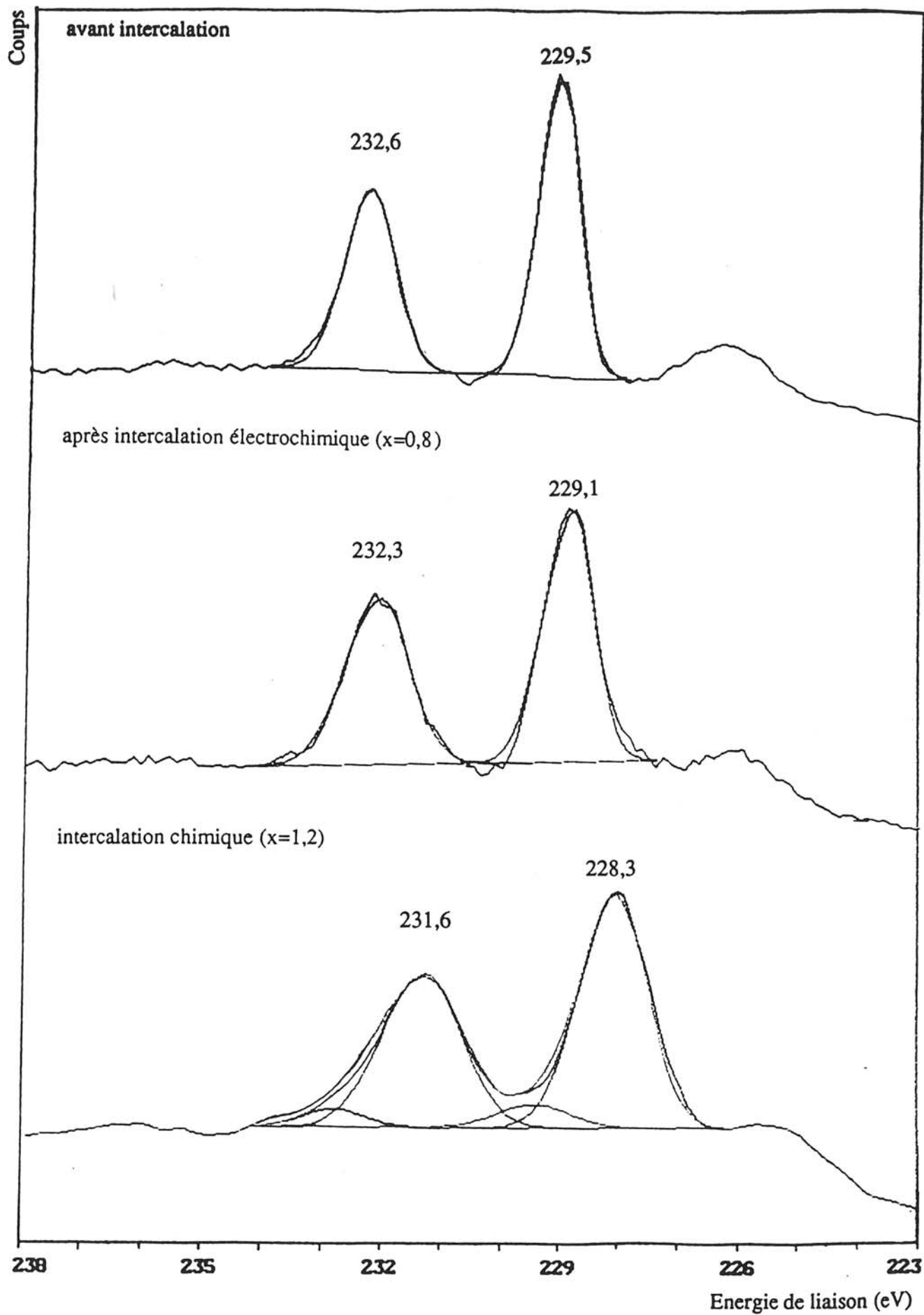


Figure III.2 - MoS₂ : évolution du pic Mo_{3d} après intercalation puis après dé-intercalation du lithium

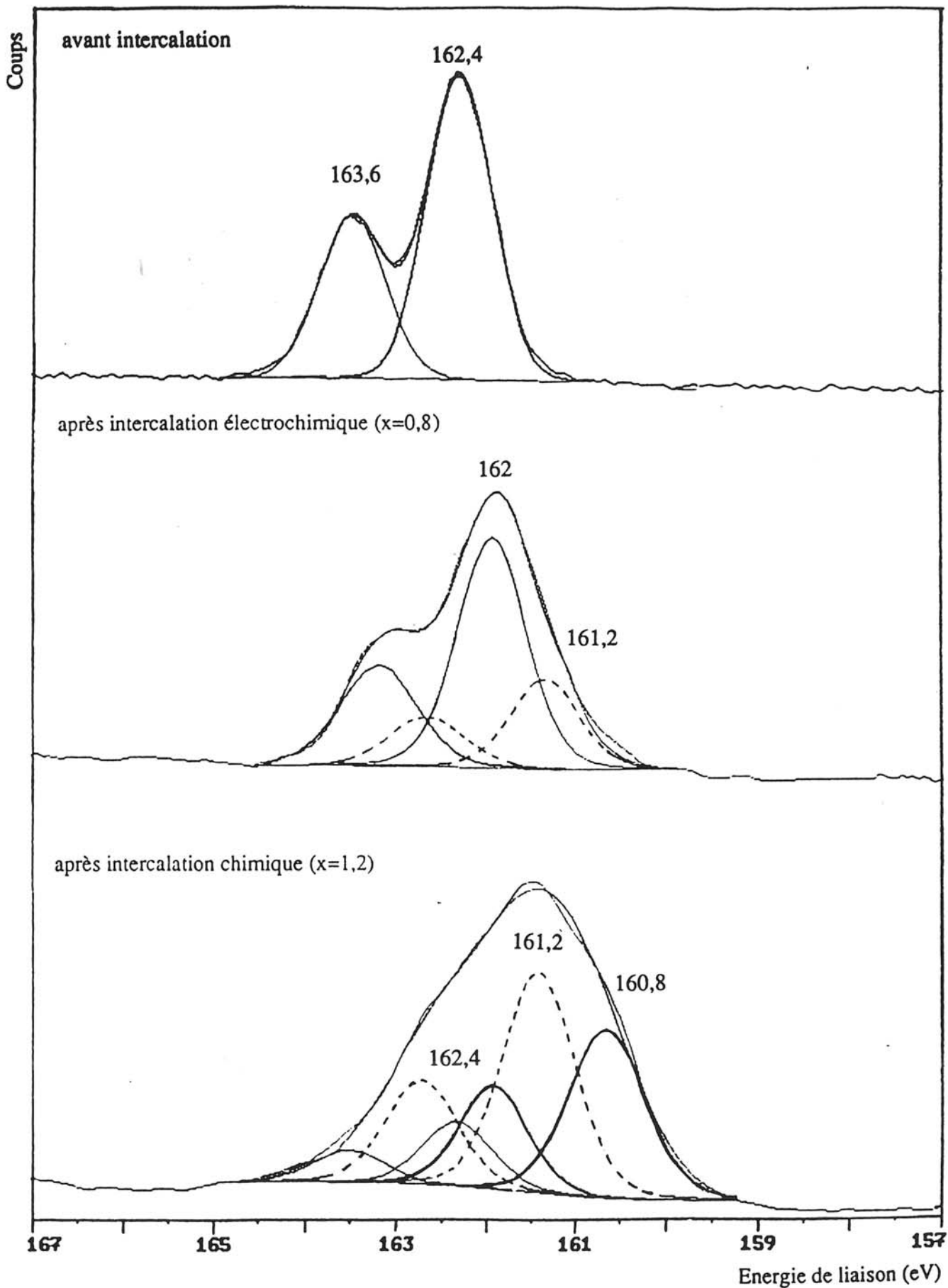


Figure III.3 - MoS₂ : évolution du pic S_{2p} après intercalation puis après dé-intercalation du lithium

Le doublet observé initialement pour MoS_2 (" Mo^{4+} ") diminue fortement d'intensité suite à cette intercalation et un nouveau doublet apparaît à plus basse énergie ; son énergie de liaison (228,3 - 231,6 eV) est proche de la valeur du doublet $\text{Mo}3d$ du molybdène métallique (228,2 - 231,5 eV).

En ce qui concerne le pic $\text{S}2p$, le doublet correspondant aux atomes de soufre type " S^{2-} " de MoS_2 diminue d'intensité ; simultanément le doublet observé précédemment vers les basses énergies de liaison durant l'intercalation électrochimique (161,2 - 162,5 eV) croît en intensité. De plus, un troisième doublet est nécessaire pour rendre compte du spectre expérimental ; son énergie de liaison (160,8 - 162 eV) est proche de celle déterminée lors de l'analyse du pic $\text{S}2p$ de Li_2S (160,7 - 161,9 eV).

Ces résultats obtenus dans le cas de $x \sim 1,2$ sont tout à fait cohérents avec la décomposition observée dans des travaux antérieurs pour le composé intercalé Li_xMoS_2 en un mélange de Li_2S et de molybdène lorsque x devient supérieur à 1.

2.3- MoS_3

Nous avons entrepris l'analyse du processus d'intercalation électrochimique de ce composé amorphe dans le but d'obtenir des informations sur la réduction des paires disulfures. Toutefois, il convient de signaler qu'une prise en compte non convenable des processus de relaxation vraisemblablement notables dans ce matériau, ne permet de reporter que des résultats qualitatifs.

Après la première décharge, une réduction des paires disulfures " $(\text{S}_2)^{2-}$ " en atomes de soufre " S^{2-} " tels ceux caractérisés pour Li_2S intervient ; conjointement, une réduction des atomes de molybdène " Mo^{5+} " en atomes de molybdène du type de ceux existant au niveau du molybdène " Mo^0 " est observée.

Ces résultats sont à rapprocher des conclusions de travaux réalisés en EXAFS²² sur une série de matériaux Li_xMoS_3 . D'après cette étude, le taux maximum de lithium intercalé dans MoS_3 correspond à $x = 2$; l'intercalation du lithium jusqu'au stade Li_3MoS_3 entraîne préférentiellement la rupture des liaisons disulfures puis la réduction des atomes de molybdène " Mo^{5+} " ; au delà de $x = 3$ l'intercalation est irréversible. Les données XPS ne permettent évidemment pas l'établissement d'une telle séquence mais on peut noter un accord des résultats sur un plan qualitatif.

3.- ANALYSE DES PROCESSUS D'INTERCALATION DU LITHIUM DANS LES COUCHES MINCES OXYSULFUREES

3.1 - Couches minces MoO_yS_z

Les données obtenues en voltamétrie cyclique ayant mis en évidence des comportements nettement différents pour les couches minces riches en soufre et pour celles riches en oxygène, nous avons analysé par XPS ces deux types de couches.

Parmi tous les résultats obtenus, nous avons choisi de présenter ceux relatifs à deux films de composition MoO_{0,6}S₂ et MoO_{2,4}S_{0,7}. Sur la figure III.4, nous présentons les décharges et charges associées au premier cycle d'une batterie où ces deux couches ont été utilisées en tant qu'électrode positive (annexe 1). Les analyses en XPS ont été réalisées successivement avant intercalation ($x = 0$), à la fin de la première décharge [intercalation du lithium $x = 2,2$ et $2,9$ (figures III.4a et III.4b)] à la fin de la première charge [déintercalation du lithium $x = 1,2$ et 1 (figures III.4a et III.4b)] ; nous avons également examiné dans le cas de la couche MoO_{2,4}S_{0,7} un échantillon en cours d'intercalation [$x = 0,5$ (figure III.4b)] afin de mieux appréhender le processus global .

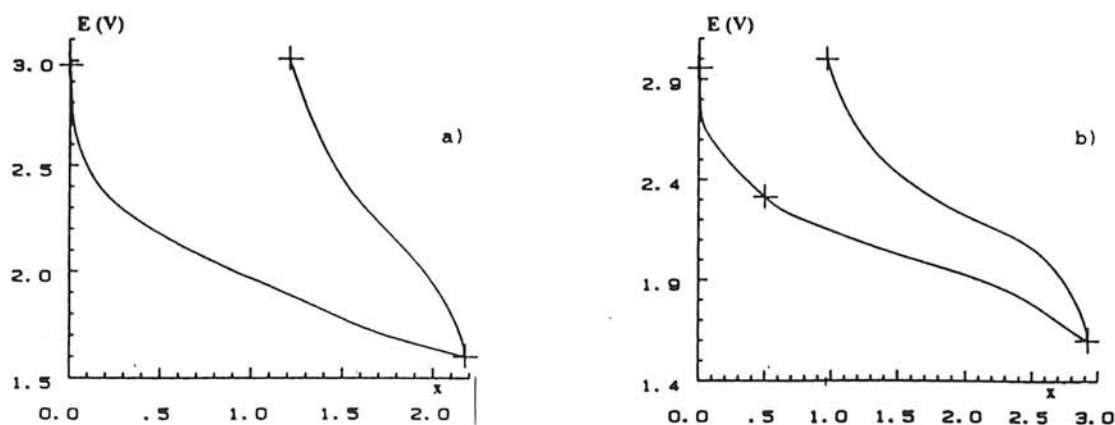


Figure III.4 - Allures des courbes OCV lors du premier cyclage en batterie de deux couches minces (densité de courant $J = 3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) (a) MoO_{0,6}S₂ (b) MoO_{2,4}S_{0,7}

3.11- Couche mince riche en soufre MoO_{0,6}S₂

Cette couche présente de façon majoritaire un environnement des atomes de molybdène du même type que celui existant dans MoS₂, comme visualisé par un doublet A-A' de forte intensité au niveau du pic Mo3d (figure III.5 avant intercalation) ; toutefois la présence de deux doublets B-B' et C-C' d'intensité moindre traduit l'existence à côté d'atomes de molybdène type "Mo⁴⁺" de celle d'atomes de molybdène "Mo⁵⁺" et "Mo⁶⁺".

Le pic S_{2p} recouvre trois doublets correspondant à des atomes de soufre type "(S₂)²⁻" (doublet F-F') et type "S²⁻" (doublets E-E' et F-F') (figure III.6 avant intercalation).

Rappelons que nous avons proposé

- que le doublet E-E' soit associé à des atomes de soufre similaires à ceux présents dans MoS₂, en relation avec l'existence d'ions "Mo⁴⁺",
- que les doublets D-D' et F-F' interviennent dans l'environnement des ions "Mo⁵⁺".

3.111- *Analyse après la première décharge* (intercalation du lithium) ($x_{int} = 2,2$)

• Le doublet C-C' du pic Mo3d du côté des hautes énergies de liaison disparaît complètement et on note une légère diminution du doublet B ; conjointement une faible augmentation du doublet A-A' est observée (figure III.5 après intercalation). Ces résultats mettent en évidence la réduction des espèces "Mo⁶⁺".

• Seuls de très faibles changements de l'allure du spectre sont constatés au niveau du pic S_{2p} (figure III.6 après intercalation) ; cette légère variation correspond à une diminution de la composante du côté des hautes énergies de liaison ; les paires disulfures paraîtraient également impliquées dans le processus de réduction.

3.112- *Analyse après la première charge* (dé-intercalation du lithium) ($x_{desint.} = 1,2$)

Aucune réelle modification n'est observée au niveau des pics Mo3d et S_{2p}. Les espèces précédemment réduites ne semblent pas être de nouveau oxydées ; il existe ainsi une phase irréversible dans la réaction d'intercalation.

Il convient de signaler que ces analyses ont été répétées plusieurs fois sur des couches de composition voisine. Des observations tout à fait similaires ayant pu être effectuées, il paraît difficile d'obtenir des informations plus précises sur le processus redox. Le rapport x_{inter}/x_{desint} de 1,9 déduit des mesures XPS est voisin de celui de 1,8 (2,2/1,2)

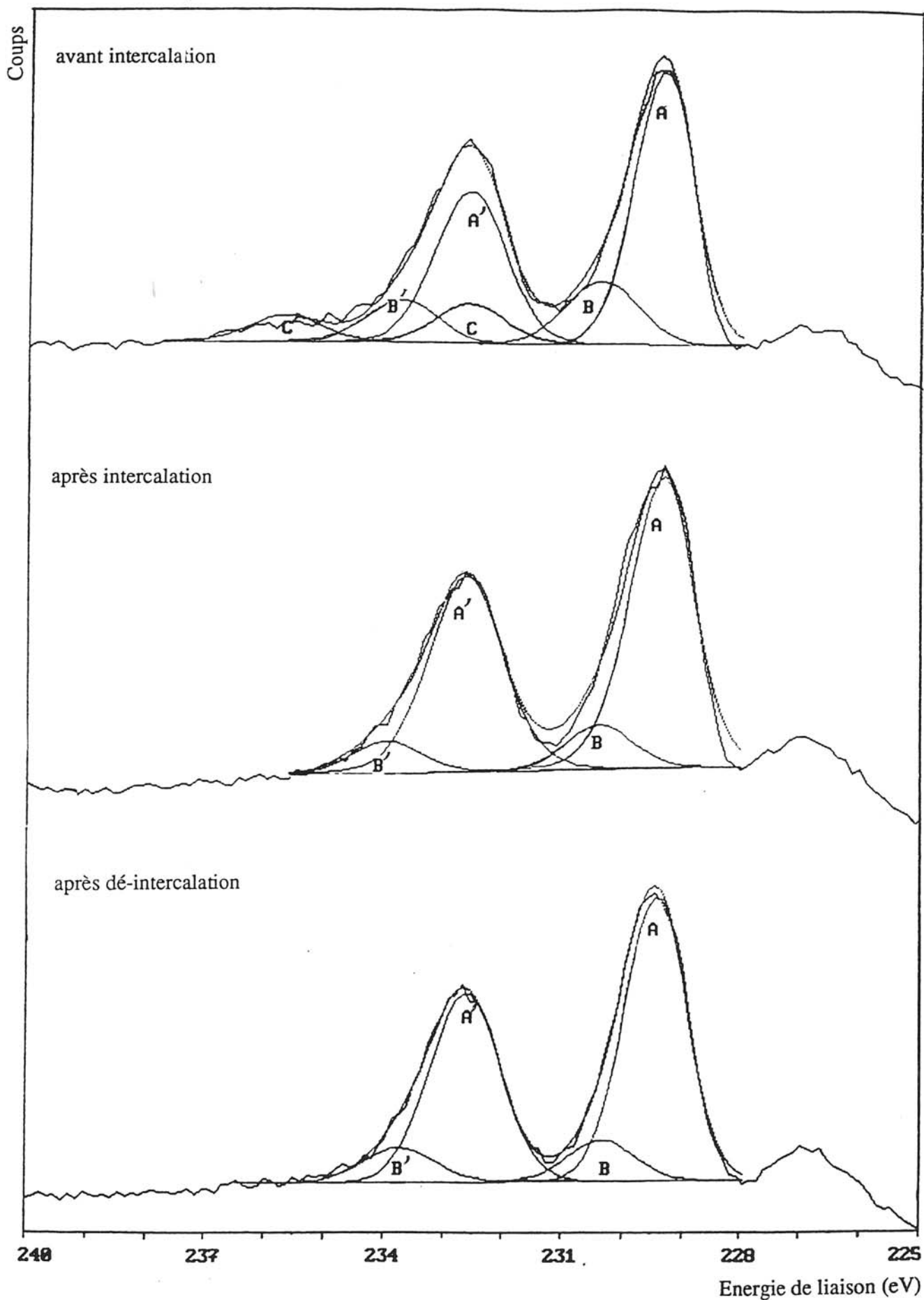


Figure III.5 - MoO_{0.6}S_{2.0} : évolution du pic Mo_{3d} après intercalation puis après dé-intercalation du lithium

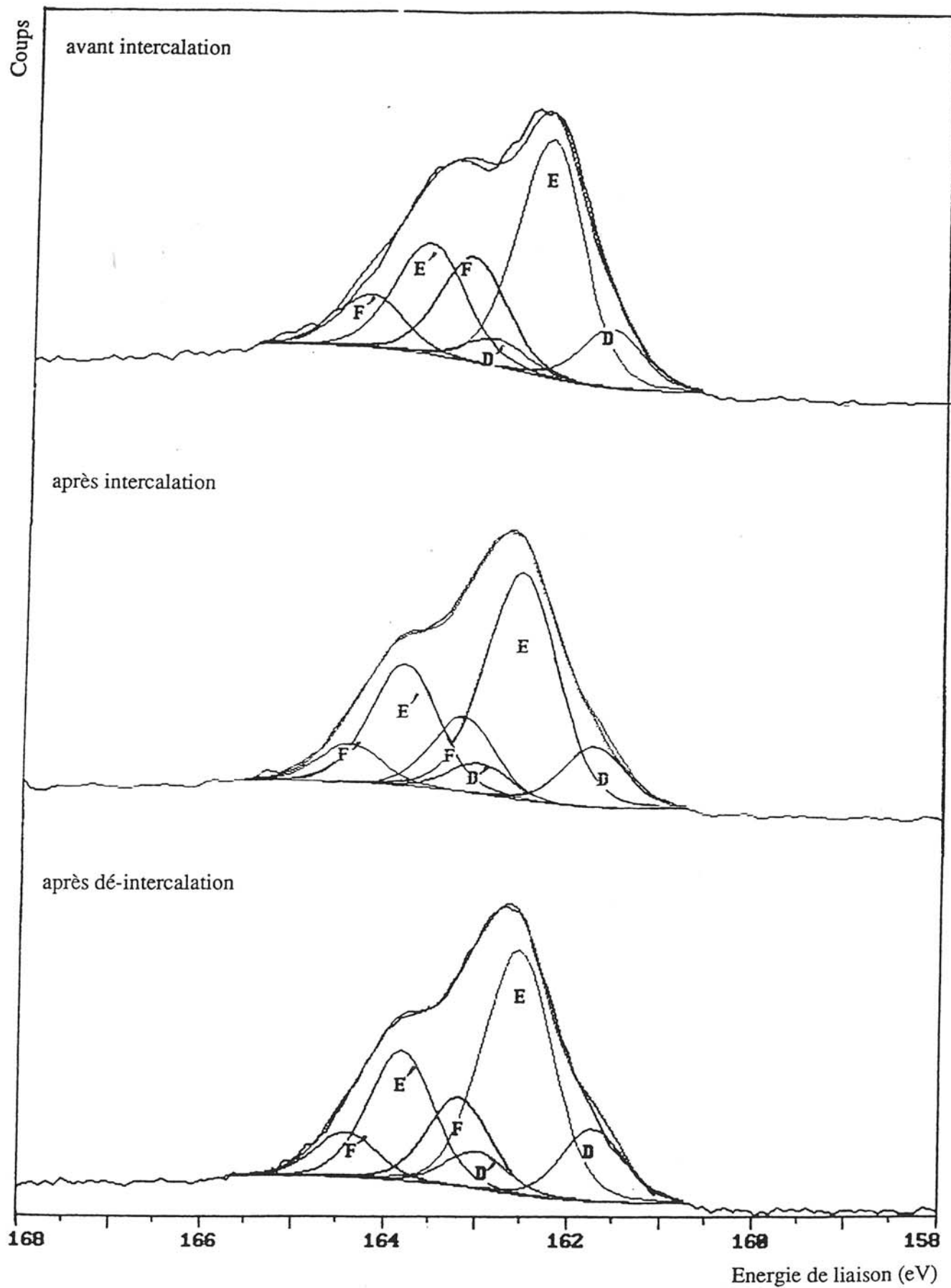


Figure III.6 - MoO_{0.6}S_{2.0} : évolution du pic S 2p après intercalation puis après dé-intercalation du lithium

déterminé lors du cyclage en batterie et traduit un processus effectif d'intercalation et de dé-intercalation du lithium. Toutefois, mis à part la disparition du doublet de faible intensité caractéristique des entités "Mo⁶⁺" aucune réelle variation des énergies de liaison n'est observée. Deux possibilités peuvent être considérées pour interpréter ces résultats :

- l'intercalation conduirait à des variations d'énergies de liaison plus faibles que ce qui est détectable au niveau des données expérimentales
- le processus d'intercalation présente un caractère extrêmement superficiel et l'analyse XPS réellement exploitable après érosion mécanique ne permet pas une étude adaptée du phénomène. Une relaxation insuffisante pourrait être invoquée.

3.12- Couche mince riche en oxygène MoO_{2,4}S_{0,7}

L'allure du pic Mo_{3d} de cette couche mince reflète une forte teneur en oxygène (figure III.7 avant intercalation). En effet, le doublet C-C' caractéristique d'atomes de molybdène type "Mo⁶⁺" comme dans MoO₃ est majoritaire vis à vis des doublets A-A' et B-B' respectivement associés à des atomes de molybdène type "Mo⁴⁺" et "Mo⁵⁺" ; rappelons que pour ces derniers nous avons proposé au vu de l'étude réalisée au chapitre I un environnement mixte oxygène - soufre (ions "O²⁻", "S²⁻" et "(S₂)²⁻").

De plus, l'allure du spectre S_{2p} (figure III.8 avant intercalation) permet de mettre en évidence une proportion importante d'atomes de soufre type disulfure (doublet F-F') vis à vis de ceux de type "S²⁻" comme dans MoS₂ (doublet E-E') ou de ceux associés aux espèces "Mo⁵⁺" caractérisés par le doublet D-D' ; ces derniers, intervenant au niveau de l'environnement mixte oxygène - soufre des atomes de molybdène "Mo⁵⁺", seront qualifiés de "S²⁻" (EM).

3.121- *Analyse après la première décharge (intercalation du lithium) (x = 2,9)*

De très importants changements sont observés au niveau des pics Mo_{3d} et S_{2p} :

- Une forte diminution du doublet C-C' est constatée, traduisant une réduction notable des espèces "Mo⁶⁺". Conjointement, on distingue nettement du côté des basses énergies un nouveau doublet (doublet G-G') (figure III.7 après intercalation) ; son énergie de liaison (228,2 - 231,6 eV) est similaire à la valeur caractéristique du doublet Mo_{3d} du molybdène (228,2 - 231,5 eV). Un faible accroissement d'intensité des deux

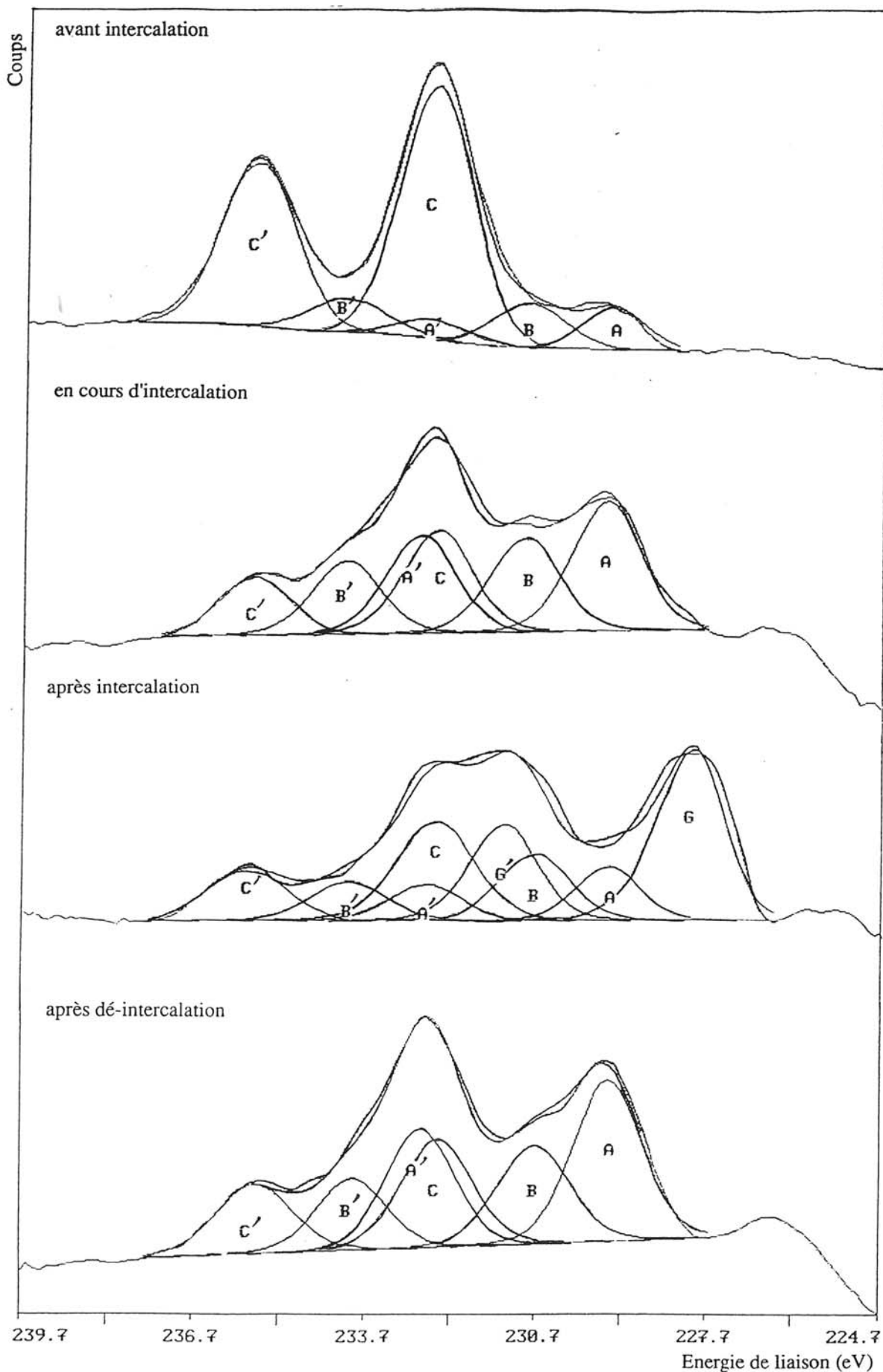


Figure III.7 - MoO_{2,4}S_{0,7} : évolution du pic Mo 3d durant et après l'intercalation et après la dé-intercalation du lithium

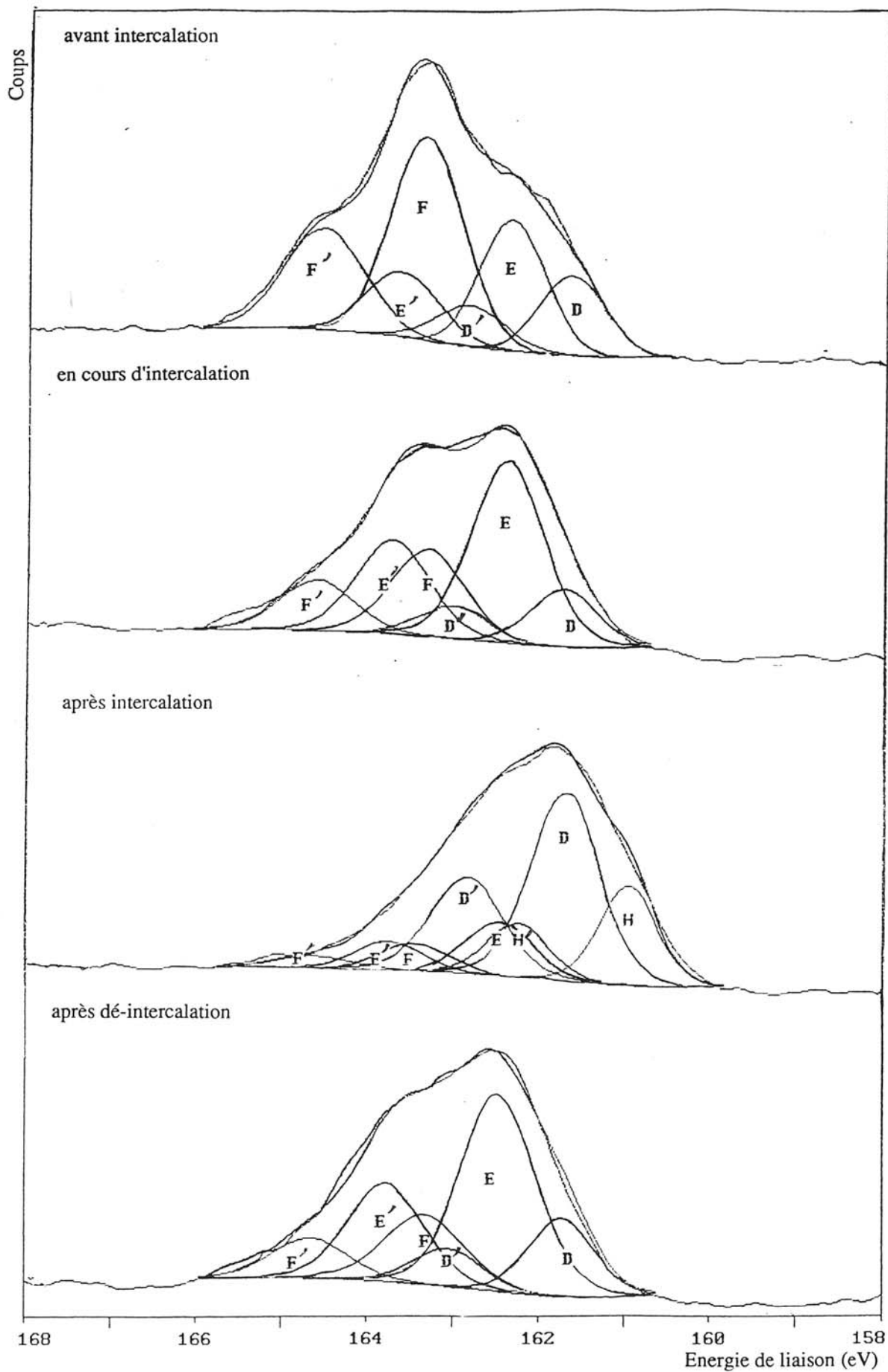


Figure III.8 - MoO_{2,4}S_{0,7} : évolution du pic S2p durant et après l'intercalation et après la dé-intercalation du lithium

autres doublets est également détecté (doublets A-A' et B-B' respectivement attribués aux atomes de molybdène type "Mo⁴⁺" et "Mo⁵⁺").

Ces résultats révèlent lors de l'intercalation du lithium une réduction des espèces "Mo⁶⁺" en "Mo⁰" qui fait intervenir probablement dans une première étape les espèces "Mo⁵⁺" et "Mo⁴⁺".

- L'examen du doublet S_{2p} après intercalation (figure III.8) fait apparaître une forte augmentation du doublet D-D' associé aux atomes type "S²⁻" (EM) et une diminution des doublets F-F' et E-E' respectivement attribués aux paires disulfures "(S₂)²⁻" et aux atomes à caractère "S²⁻" comme dans MoS₂. De plus l'allure du spectre expérimental ne peut être traduite qu'avec prise en compte d'un nouveau doublet du côté des basses énergies (doublet H-H') ; son énergie de liaison (160,9 - 162,2 eV) correspond à des atomes de soufre à caractère plus négatif, sa valeur est proche de celle associée aux atomes de soufre de Li₂S (160,7 - 161,9 eV).

Ces modifications observées au niveau du pic S_{2p} traduisent lors du processus d'intercalation une réduction des paires disulfures "(S₂)²⁻" et des atomes de soufre "S²⁻" (comme dans MoS₂) en atomes de soufre de charge réelle plus négative "S²⁻" (EM) et "S²⁻" type Li₂S.

3.122- Analyse après la première charge (dé-intercalation du lithium) (x = 1)

Des modifications très notables sont constatées par rapport à l'étape précédente d'intercalation.

- Une disparition des atomes de molybdène type "Mo⁰" est observée (doublet G-G') avec simultanément une augmentation des doublets A-A' et B-B' ; seule une légère modification du doublet C-C' intervient (figure III.7).

Ces résultats correspondent à une oxydation des espèces "Mo⁰" en "Mo⁴⁺" et "Mo⁵⁺", seule une faible quantité d'atomes de molybdène est oxydée jusqu'au stade "Mo⁶⁺".

• En ce qui concerne le pic S_{2p} on constate une disparition du doublet H-H' et une diminution du doublet D-D' ; parallèlement, un accroissement significatif du doublet E et un plus faible du doublet F sont observés (figure III.8).

Ces modifications correspondent à l'oxydation des atomes de soufre présentant le caractère le plus négatif ; toutefois le processus d'oxydation en paires disulfures n'est pas complet.

Dans le but de préciser cette analyse, des couches minces de même composition ont été partiellement intercalées. Les figures III.7 et III.8 montrent l'évolution des pics Mo_{3d} et S_{2p} suite à une interruption de la décharge ($x = 0,5$). Il convient de noter tout d'abord que ces spectres sont tout à fait similaires à ceux obtenus après la charge. En outre, le doublet C-C' associé aux espèces " Mo^{6+} " demeure quasiment inchangé entre ce stade d'intercalation partielle et la fin de la décharge ; par contre, une nette diminution du doublet F-F' attribué aux paires " $(S_2)^{2-}$ " est constatée entre ces deux étapes.

Bien que dans les conditions opératoires de cette étude (fort taux de carbone de pollution) il ne soit pas possible d'effectuer de détermination quantitative précise, l'analyse des résultats a montré que les rapports des pourcentages atomiques Li/Mo étaient tout à fait représentatifs de processus d'intercalation et de dé-intercalation ($x_{int.}/x_{desint.}$ déterminé lors du cyclage : 2,9 ; $x_{int.}/x_{desint.}$ déduit des mesures XPS : 2,3). Compte tenu d'une évolution qui s'effectue en termes de charges réelles il est difficile de corréliser précisément le nombre d'atomes réduits et la quantité d'atomes intercalés ; cependant, sur la base des pourcentages atomiques déduits de l'analyse des pics Mo_{3d} et S_{2p} , l'estimation grossière du décompte des électrons durant la première décharge (environ 3 à 3,2 e^-) est cohérente avec l'intercalation de 2,9 atomes de lithium.

Il convient de signaler que plusieurs analyses ont été réalisées sur d'autres films minces riches en oxygène et des résultats très voisins de ceux obtenus pour la couche $MoO_{2,4}S_{0,7}$ ont été observés dans chaque cas.

3.13- Discussion

Les études réalisées sur les couches minces riches en soufre et riches en oxygène ont montré que les atomes de molybdène type " Mo^{6+} " et les paires disulfures étaient les premières espèces mises en jeu au cours du processus d'intercalation du lithium.

	Mo 3d _{5/2-3/2}			S 2p _{3/2-1/2}		
	Doublet	E _i (eV) (FWHM)	pourcentage atomique	Doublet	E _i (eV) (FWHM)	pourcentage atomique
Avant l'intercalation	A-A'	229,6 - 232,8 (1,3) (1,5)	10 %	D-D'	161,8 - 163 (0,9) (0,95)	19 %
	B-B'	230,9 - 234,2 (1,5) (1,6)	13 %	E-E'	162,5 - 163,8 (0,9) (1)	31 %
	C-C'	232,6 - 235,8 (1,6) (1,6)	77 %	F-F'	163,4 - 164,7 (1) (1)	50 %
Pendant l'intercalation (x = 0,5)	A-A'	229,7 - 232,9 (1,3) (1,5)	44 %	D-D'	161,8 - 163 (0,9) (0,95)	18 %
	B-B'	231 - 234,3 (1,4) (1,5)	26 %	E-E'	162,5 - 163,8 (0,9) (1)	57 %
	C-C'	232,6 - 235,8 (1,6) (1,6)	30 %	F-F'	163,4 - 164,7 (1) (1)	25 %
Après l'intercalation (x = 2,9)	G-G'	228,2 - 231,5 (1,4) (1,4)	41 %	H-H'	160,7 - 162 (0,8) (0,85)	24 %
	A-A'	229,6 - 232,8 (1,3) (1,5)	16 %	D-D'	161,8 - 163 (0,9) (0,95)	55 %
	B-B'	230,9 - 234,2 (1,4) (1,5)	19 %	E-E'	162,5 - 163,8 (0,9) (1)	14 %
	C-C'	232,6 - 235,8 (1,6) (1,6)	24 %	F-F'	163,4 - 164,7 (1) (1)	7 %
Après la de-intercalation (x = 1)	A-A'	229,6 - 232,8 (1,4) (1,6)	46 %	D-D'	161,7 - 162,9 (0,9) (0,95)	14 %
	B-B'	231 - 234,3 (1,4) (1,5)	24 %	E-E'	162,4 - 163,7 (0,9) (1)	63 %
	C-C'	232,6 - 235,8 (1,5) (1,5)	30 %	F-F'	163,3 - 164,6 (1) (1)	23 %

Tableau III.1 - MoO_{2,4}S_{0,7}

Evolution des pics Mo3d et S2p durant et après l'intercalation et après la de-intercalation du lithium

Pour les couches riches en soufre le processus redox est vraisemblablement un phénomène d'extrême surface et une analyse plus approfondie est difficile.

Par contre les évolutions observées nous permettent d'énoncer des conclusions plus précises dans le cas des couches riches en oxygène :

- durant la première étape de décharge (intercalation du lithium) les espèces " Mo^{6+} " sont réduites en " Mo^{5+} " et " Mo^{4+} "; lorsque le processus continue les espèces " Mo^{5+} " et " Mo^{4+} " sont à leur tour partiellement réduites en molybdène " Mo^0 "; cette seconde étape est réversible contrairement à la première qui est associée à un processus irréversible.

- parallèlement, durant la première étape de la décharge, une réduction des paires disulfures en atomes de soufre " S^{2-} " (type MoS_2) intervient ; lorsque l'intercalation du lithium se poursuit, ces dernières espèces sont également réduites conjointement aux paires disulfures en atomes de soufre de charge réelle plus négative, c'est-à-dire en atomes de soufre, tels ceux de Li_2S , et en atomes de soufre du type " S^{2-} " (E.M.). Cette seconde étape est réversible contrairement à la première. La caractérisation de trois types différents d'atomes de soufre " S^{2-} " est très probablement en relation avec une diminution du caractère "covalent" des liaisons Mo-S, suite à la réduction progressive des atomes de molybdène.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux précédemment obtenus pour MoO_3 et MoS_2

- comme dans MoO_3 une réduction des espèces " Mo^{6+} " en " Mo^{5+} " et " Mo^{4+} " intervient dans la couche mince mais dans ce cas le processus est irréversible alors que pour MoO_3 une réversibilité de la réaction a été observée

- de la même manière que pour MoS_2 ($x > 1$) une réduction des espèces " Mo^{4+} " en " Mo^0 " et des atomes de soufre " S^{2-} " en atomes de soufre à caractère plus négatif tels ceux existant dans Li_2S est constatée ; toutefois, pour les couches riches en oxygène le processus est réversible contrairement à MoS_2

- comme dans le cas de MoS_3 le processus de réduction dans la couche mince met en jeu de façon très notable les paires disulfures

Ces comportements particuliers des couches minces riches en oxygène révèlent leur caractère spécifique différent de celui de simples oxydes et sulfures de molybdène.

D'un point de vue général, les analyses en XPS des couches minces oxysulfurées ont montré une bonne efficacité des processus d'intercalation et de dé-intercalation du lithium pour les compositions riches en oxygène ; ces résultats sont en accord avec ceux déduits des travaux en voltamétrie cyclique sur ces mêmes composés. Les principales espèces mises en jeu dans les processus redox sont les atomes de molybdène sous forme " Mo^{6+} " et les paires " $(\text{S}_2)^{2-}$ ". De plus, pour les compositions riches en oxygène le stade ultime de la réduction pour les atomes de molybdène correspond à la formation d'entités " Mo^0 ". Une telle évolution lors de l'intercalation du lithium a déjà été caractérisée, comme signalé précédemment pour MoS_2 , MoS_3 mais également dans le cas de NiPS_3 . Pour ce dernier composé et sur la base de données RMN²² l'existence de microdomaines contenant des atomes réduits Ni^0 a été proposée. Dans le cas de MoS_3 , sur la base de données EXAFS²³, des clusters métalliques Mo_6S_8 ont été envisagés : il s'agirait d'ensembles proches des unités existant dans les phases de Chevrel, c'est-à-dire composés d'octaèdres d'atomes de molybdène où chaque face de l'octaèdre est capée par un chalcogène. Des clusters similaires pourraient être envisagés pour les couches minces oxysulfurées du molybdène.

3.2 - Couches minces TiO_yS_z

Notre objectif initial était d'élargir aux couches minces oxysulfurées de titane nos investigations sur les processus d'intercalation du lithium. Les difficultés rencontrées au niveau de l'élaboration des films ont réduit considérablement nos possibilités d'étude et un seul essai a pu être effectué.

Pour la couche mince $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{1,7}$, une analyse a été réalisée en XPS à la fin de la décharge du premier cycle d'une batterie où cette couche était utilisée en tant qu'électrode positive.

Sur la figure III.9, nous présentons les évolutions des doublets $\text{Ti}2p_{3/2-1/2}$ et $\text{S}2p_{3/2-1/2}$ avant et après intercalation du lithium. Les valeurs des énergies de liaison associées aux différents doublets et leurs pourcentages relatifs sont reportés dans le tableau III.2.

	Ti 3p _{3/2-1/2}			S 2p _{3/2-1/2}		
	Doublet	E ₁ (eV) (FWHM)	pourcentage atomique	Doublet	E ₁ (eV) (FWHM)	pourcentage atomique
Avant intercalation	A-A'	456,3 - 462 (1,4) (1,9)	28 %	D-D'	161,1 - 162,3 (1,1) (1,1)	40 %
	B-B'	457,3 - 463,1 (1,4) (1,9)	40 %	E-E'	162,2 - 163,4 (1,1) (1,1)	46 %
	C-C'	458,4 - 464,3 (1,4) (1,9)	32 %	F-F'	163,1 - 164,3 (1) (1)	14 %
Après intercalation	A-A'	456,4 - 462,1 (1,4) (1,9)	33 %	D-D'	161,1 - 162,3 (1,1) (1,1)	100 %
	B-B'	457,4 - 463,2 (1,4) (1,9)	55 %			
	C-C'	458,5 - 464,4 (1,4) (1,9)	12 %			

Tableau III.2 - TiO_{1,5}S_{1,7}

Evolution des pics Ti_{2p} et S_{2p} avant et après intercalation du lithium

Comme le fait apparaître l'examen avant intercalation du pic Ti_{2p}, trois environnements d'atomes de titane en proportions voisines ont été caractérisés. Les doublets A-A' et C-C' sont associés à des atomes de titane type "Ti⁴⁺", respectivement à environnement sulfuré comme dans TiS₂ et à environnement oxygéné comme dans TiO₂ ; le doublet B-B' correspond à des atomes de titane à environnement oxysulfuré.

Après intercalation du lithium l'allure du pic Ti_{2p} est modifiée ; on constate une nette diminution d'intensité du doublet C-C' et une augmentation de celle du doublet en position intermédiaire, par contre le doublet A-A' demeure inchangé.

Au vu de ces résultats, il semble que l'on puisse évoquer une réduction des atomes de titane type "Ti⁴⁺" à environnement oxygéné en atomes de titane type "Ti³⁺", l'énergie de liaison caractéristique des atomes de titane dans Ti₂O₃ étant voisine de celle du doublet B-B' ; aucun autre phénomène de réduction ne paraît intervenir.

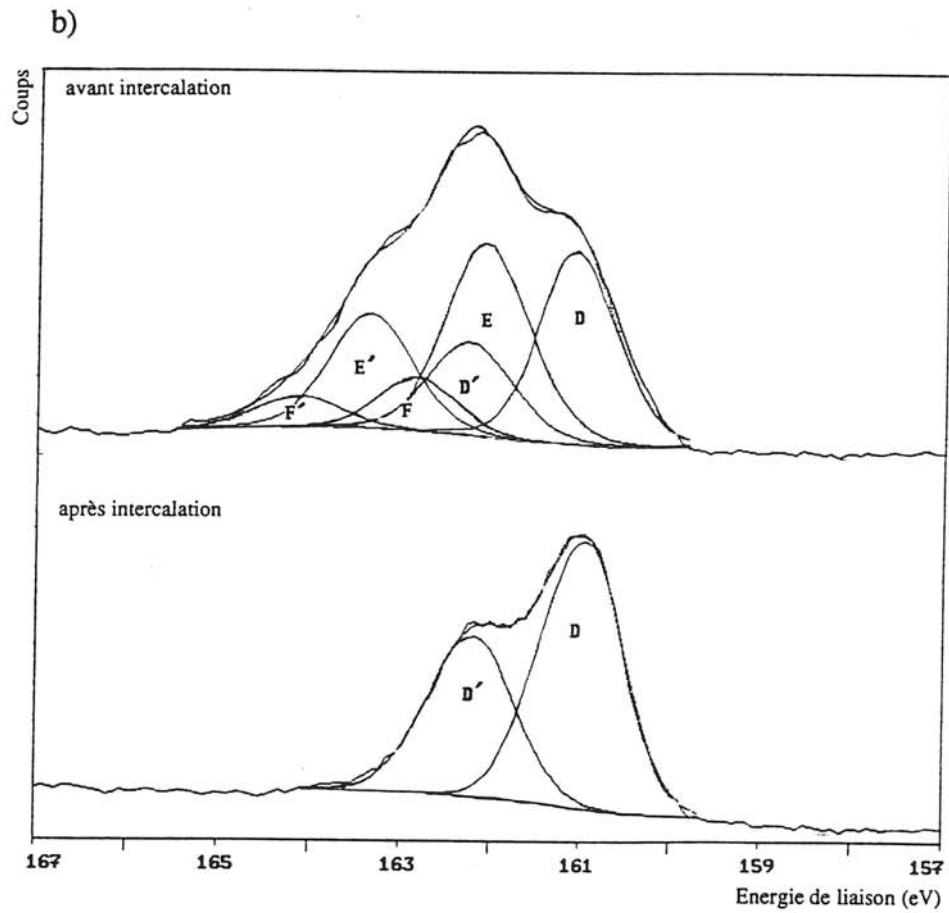
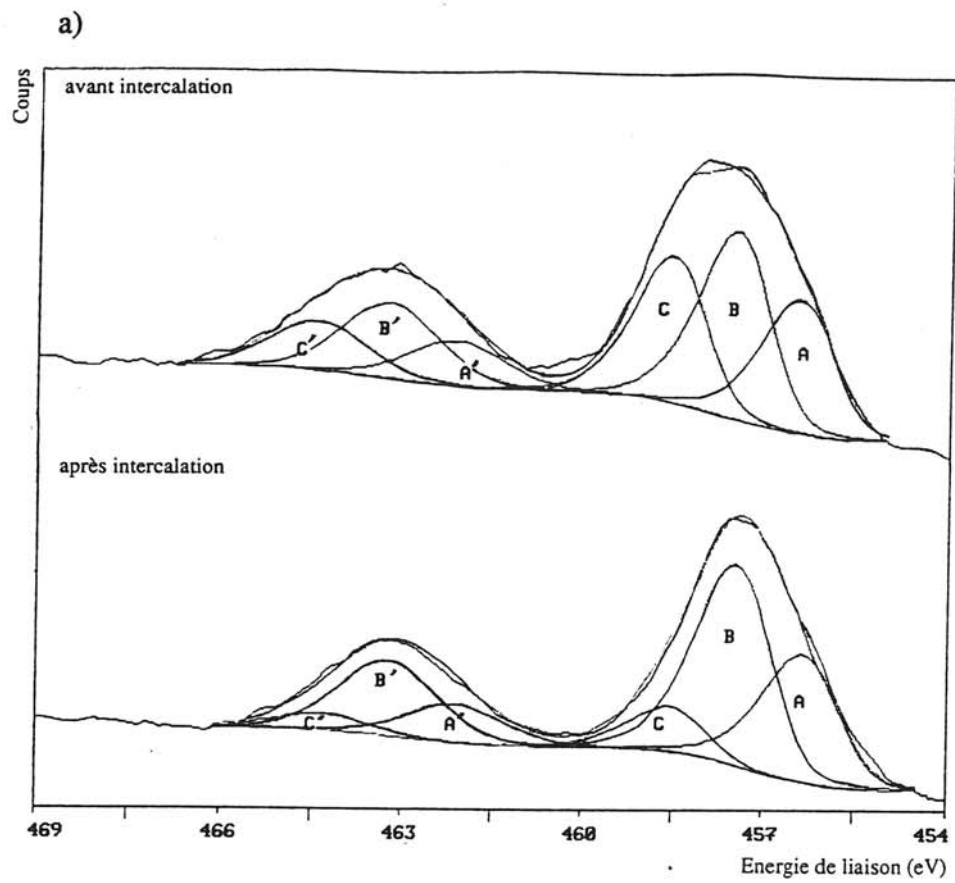


Figure III.9 - $\text{TiO}_{1,5}\text{S}_{1,7}$: évolution des pics $\text{Ti } 2p$ (a) et $\text{S } 2p$ (b) après intercalation du lithium

Le pic S_{2p} correspondait initialement à la présence de trois doublets D-D', E-E', F-F' respectivement associés à des atomes de soufre type "S²⁻" comme dans TiS_2 , type disulfure et des atomes de soufre à caractère moins négatif. Des changements très importants sont observés suite à l'intercalation puisqu'il y a disparition totale des doublets E-E' et F-F', seul le doublet D-D' demeure présent.

Ainsi un phénomène de réduction important met en jeu les atomes de soufre.

Bien qu'il soit difficile d'établir des conclusions au vu d'un seul essai ces résultats mettent en évidence, de façon encore plus nette que pour les couches oxysulfurées du molybdène, l'importante contribution au niveau des processus redox des atomes de soufre à côté de celle du métal de transition.

CONCLUSION

Faisant suite à la caractérisation des couches minces MoO_yS_z et TiO_yS_z nous avons effectué une analyse par XPS des mécanismes d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans ces matériaux d'électrode positive.

Notre démarche a consisté à cerner tout d'abord les potentialités de la technique spectroscopique en examinant des matériaux pour lesquels existaient des informations précises sur ces processus.

Les travaux effectués sur MoO_3 , MoS_2 , ... ont permis de valider ce mode d'étude qui s'est révélé bien adapté pour appréhender :

- les transferts électroniques mis en jeu au cours des processus redox
- le caractère réversible ou irréversible des différentes étapes.

Après ces investigations préliminaires, nous avons procédé aux analyses sur les couches minces oxysulfurées du molybdène. Les données électrochimiques ayant mis en évidence des comportements différenciés selon la composition, deux types de couches, riches en soufre et riches en oxygène ont été examinées.

Des analyses systématiques ont été réalisées au cours du cyclage en batterie pendant et après la décharge et après la charge.

Nous avons pu mettre en évidence par le biais d'un examen des rapports Li/Mo le caractère effectif de l'intercalation et de la dé-intercalation du lithium avec l'observation de taux plus élevés dans le cas des compositions riches en oxygène.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les couches à forte teneur en oxygène puisque les sites concernés au cours des différentes étapes du processus redox ont pu être précisés :

- dans la première étape de la décharge (intercalation du lithium) l'espèce " Mo^{6+} " est réduite en " Mo^{5+} " et " Mo^{4+} "; lorsque l'intercalation continue, ces dernières entités sont à leur tour partiellement réduites en " Mo^0 "; l'examen des résultats après la charge (dé-intercalation du lithium) montre que cette dernière étape est réversible contrairement à la première qui correspond à un processus irréversible.

- parallèlement, durant la première partie de la décharge, une réduction des paires disulfures " S_2^{2-} " en atomes de soufre " S^{2-} " (comme dans MoS_2) intervient; lorsque l'intercalation continue, ces dernières espèces sont réduites et génèrent des atomes de soufre " S^{2-} " de charge réelle plus négative, certains d'entre eux présentant des caractéristiques proches des atomes de soufre de Li_2S ; cette seconde étape est réversible à l'inverse de la première

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour MoO_3 , MoS_2 et MoS_3 a montré des analogies au niveau des processus mis en jeu mais par contre des différences vis à vis de la réversibilité ou de l'irréversibilité de certaines étapes. Ces remarques soulignent le caractère tout à fait spécifique de ces amorphes oxysulfurés.

Dans le cas des couches minces TiOzSz une seule analyse a pu être effectuée.

Les résultats obtenus en fin de décharge ont mis en évidence :

- une réduction des ions Ti^{4+} (à environnement oxygéné) en ions Ti^{3+} ; les ions Ti^{4+} à environnement sulfuré et ceux à environnement mixte soufre - oxygène ne paraissent pas concernés par le processus

- une réduction importante des atomes de soufre associés à l'environnement mixte (en particulier des paires disulfures S_2^{2-}) en atomes de soufre type S^{2-} comme dans TiS_2 .

Ces quelques données montrent l'intérêt de poursuivre des investigations sur les oxysulfures de titane afin d'appréhender en particulier l'intégralité des processus redox mis en jeu et l'influence d'une modification de composition des couches minces.

Cette analyse réalisée en XPS a mis en évidence pour les oxysulfures de molybdène comme pour ceux du titane une forte contribution des atomes de soufre à côté de celle de l'élément de transition dans les processus redox consécutifs à l'intercalation et à la dé-intercalation du lithium. Ce point important, rarement souligné antérieurement est lié à la présence de paires disulfures dans ces systèmes, à la possibilité qu'ont les ions S^{2-} à s'oxyder et à se combiner en ions S_2^{2-} .

Bibliographie

- 1 J. Rouxel, *Reviews in Inorganic Chemistry*, Vol. I, n° 3 (1979)
- 2 M.S. Whittingham, *Intercalation Chemistry*, (1982)
Academic Press Inc., p. 1-17
- 3 P.G. Dickens, M.F. Pye, *Intercalation Chemistry*, (1982)
Academic Press Inc., p. 539-559
- 4 E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chemistry*, 88 (1990) 269
- 5 J.V. Mc Canny, *J. Phys. C. Sol. Stat. Phys.*, vol. 12 (1979) 3263-3275
- 6 C. Umrigar, D.E. Ellis, D.S. Wang, H. Krakauer, M. Posternak,
Phys. Rev. B, 26 (1982) 4935-4950
- 7 M.H. Whangbo, J. Rouxel, L. Trichet, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1824-1827
- 8 G.Y. Guo, W.Y. Liang, *J. Phys. C. Sol. Stat. Phys.*, vol. 20 (1987) 4315-4334
- 9 P. Blaha, *J. Phys. : Condens. Matter*, 3 (1991) 9381-9393
- 10 F.W. Dampier, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 656
- 11 M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 315
- 12 M.S. Whittingham, M.B. Dines, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1387
- 13 J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Power. Sources*, 1 (1976) 267
- 14 C. Tenret Noël, J. Verbist, Y. Grobillon, *J. Microsc. Spect. Electron*,
1 (1976) 255
- 15 T.A. Patterson, J.c. Carver, D.E. Leyden, D.M. Hercules,
J. Phys. Chem., 80 (1976) 1700
- 16 W. Grünert, A.Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev,
J. Am. Chem. Soc., 95 (1991) 1323
- 17 P.A. Spevak, N.S. Mc Intyre, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9029
- 18 a) M.S. Whittingham, F.R. Gramble Jr, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 363
b) M.S. Whittingham, *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 229
- 19 M.A. Py, R.R. Haering, *Can. J. Phys.*, 61 (1983) 76-84
- 20 P.J. Mulhern, *Can. J. Phys.*, 67 (1989) 1049-1052
- 21 Z.I. Takehara, K. Kanamura, K. Yuasa, N. Inranishi,
Proc. Electrochem. Soc., (1988) 434-442
- 22 a) R. Brec, *Sol. Stat. Ionics*, 22 (1986) 3
b) E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J. Sol. Stat. Chem.*, 88 (1990) 269
- 23 R.A. Scott, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, W.H. Pan, E.I. Stiefel,
K.O. Hodgson, S.P. Cramer, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1461-1466

DEUXIEME PARTIE

—

L'intérêt suscité ces dernières années par les verres conducteurs ioniques du lithium a son origine non seulement dans les propriétés électriques intéressantes de ces systèmes mais également par le large domaine des compositions accessibles.

Ces verres résultent d'un mélange en proportions variables de trois types de constituants :

- un formateur, composé à caractère covalent (B_2O_3 , P_2O_5 , B_2S_3 , As_2S_3 , ...) qui constitue la base du réseau vitreux. Il forme des chaînes macromoléculaires fortement réticulées par l'enchaînement de motifs simples (tétraèdres PO_4 , triangles BS_3 , BO_3 , ...).
- un modificateur, composé à caractère ionique (Li_2O , Li_2S , ...) qui, ajouté au formateur, induit la rupture de certaines liaisons et la création de liaisons à caractère ionique plus marqué.
- un sel dopant (LiI , ...) visant à augmenter la concentration en ions lithium et la diffusion de ces ions par le biais du rôle stérique important joué par l'anion dans le réseau formateur.

Pendant longtemps, les verres à base d'oxydes ($B_2O_3-Li_2O$; $P_2O_5-Li_2O$, ...) ont eu la faveur des recherches, leur facilité de mise en oeuvre technologique constituant un atout considérable.

Ces dernières années les investigations se sont élargies aux verres à base de sulfures dont l'avantage principal est de présenter une conductivité ionique de trois ordres de grandeur supérieure à celle de leurs homologues oxygénés et proche de celle des électrolytes liquides.

L'enthousiasme initial s'est trouvé toutefois tempéré par les difficultés rencontrées lors de leur conditionnement en relation avec leur très fort caractère hygroscopique.

Parmi les verres à base de sulfures, les systèmes $(1-x) B_2S_3-x Li_2S$ et $(1-x) As_2S_3-x Li_2S$ présentant une excellente conductivité ont fait l'objet de différentes études au sein du Groupe Ionique du Solide. Un large éventail de techniques a été utilisé (spectroscopies IR, Raman, RMN, diffusion de neutrons, ...) dans le but d'appréhender l'aspect structural de ces matériaux.

A côté de ces travaux et afin de mieux percevoir l'influence du modificateur de réseau sur le formateur de base, facteur primordial dans la compréhension des phénomènes de conduction, nous avons entrepris une étude par XPS de ces deux familles de matériaux vitreux.

Ce travail est présenté dans deux chapitres qui sont développés selon une démarche similaire.

En utilisant comme sonde principale le pic de coeur S_{2p} des atomes de soufre et sur la base des données obtenues pour les constituants isolés (B_2S_3 , As_2S_3 , Li_2S , ...) différentes compositions ont été analysées et plusieurs types d'atomes de soufre ont été caractérisés. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux acquis par le biais d'autres techniques expérimentales.

Afin d'accéder à une meilleure compréhension de la structure électronique de ces binaires, nous avons effectué une étude approfondie sur deux compositions particulières existant à la fois sous forme cristallisée et vitreuse ; Li_3BS_3 correspondant au verre de composition $(0,75 Li_2S - 0,25 B_2S_3)$ et Li_3AsS_3 correspondant au verre $(0,75 Li_2S - 0,25 As_2S_3)$.

Pour Li_3BS_3 et Li_3AsS_3 cristallisés, parallèlement à l'examen des pics de coeur, nous avons procédé à une étude détaillée de la zone de valence, l'analyse de ces données expérimentales étant supportée par des approches théoriques.

Deux types de calculs ont été réalisés

- selon un modèle de cluster (méthode ab initio)
- selon une modélisation périodique (méthode TB-EHT).

Notre objectif était par le biais de confrontations expérience-théorie et l'exploitation des résultats des calculs

- d'appréhender les interactions essentielles à l'origine de la stabilité de ces systèmes
- de préciser leurs caractéristiques électroniques.

CHAPITRE 1

—

**CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE
PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X
DES SYSTEMES BINAIRES (1-x) B₂S₃ - x Li₂S**

INTRODUCTION

Parmi les formateurs de verres à base de sulfures, B_2S_3 contrairement à ses homologues SiS_2 , GeS_2 , ... présente une structure non totalement définie à ce jour, la seule certitude étant la présence des atomes de bore uniquement en coordinence 3. La possibilité qu'ont les atomes de bore d'être tri ou tétracoordinés conduit à des mécanismes structuraux complexes lors de l'addition de modificateurs tel que Li_2S .

L'étude des compositions $(1-x) B_2S_3 \times Li_2S$ caractérisées par

- un domaine vitreux ($x = 0,375$) et $0,5 \leq x \leq 0,75$
- deux phases cristallisées $Li_6B_{10}S_{18}$ ($x = 0,375$) Li_3BS_3 ($x = 0,75$)

paraissait donc a priori difficile.

Toutefois, les études réalisées par le biais de la RMN du bore 11 sur ces compositions ont conduit à des informations précises sur les quantités relatives d'atomes de bore BIII et BIV (respectivement tri et tétracoordinés) :

- le formateur B_2S_3 et la composition $x = 0,375$ présentent des atomes de bore tous identiques : tricoordinés dans le cas de B_2S_3 et tétracoordinés pour le verre $x = 0,375$.

- La proportion d'atomes de bore tétracoordinés évolue depuis 35 % environ pour $x = 0,5$ jusqu'à 0 % pour $x = 0,75$.

Ces résultats ont permis d'envisager différentes hypothèses structurales au niveau des verres et certains mécanismes lors de l'addition de Li_2S au formateur B_2S_3

- pour les faibles valeurs de x les atomes de soufre de Li_2S viennent se lier aux atomes de bore de B_2S_3 ce qui conduit à des atomes de bore tétracoordinés (100 % pour $x = 0,375$)
- pour $x > 0,5$ le nombre d'atomes de bore tétracoordinés décroît, il y a rupture de liaisons jusqu'au stade ultime du verre $x = 0,75$; dans ce dernier cas, comme pour la phase cristallisée de même composition tous les atomes de bore sont tricoordinés et tous les atomes de soufre sont non pontants.

Afin de préciser ces données et d'obtenir des informations directes sur les environnements des atomes de soufre nous avons entrepris l'analyse par XPS des binaires $(1-x) B_2S_3 \times Li_2S$ en utilisant comme sonde le pic de coeur S_{2p} .

Après avoir rappelé les caractéristiques déterminées pour le formateur B_2S_3 et le modificateur Li_2S , nous présentons les données obtenues dans ce travail pour les différentes compositions. Enfin, les résultats déduits des études théoriques réalisées en modélisation cluster et périodique sur la phase cristallisée Li_3BS_3 sont analysés ; sur ces bases une interprétation des spectres de valence obtenus en XPS pour les binaires est proposée.

1.- ANALYSE PAR XPS DES ENTITES DE BASE : B_2S_3 , Li_2S

Nous rappelons brièvement des résultats obtenus antérieurement sur les constituants de base des verres thioborates à savoir le formateur B_2S_3 et le modificateur Li_2S en nous attachant particulièrement à l'analyse des données recueillies en XPS.

1.1- B_2S_3

Durant plusieurs années B_2S_3 est demeuré une espèce peu étudiée, étant donné d'une part la difficulté de préparation d'un matériau pur et d'autre part son caractère fortement hygroscopique.

B_2S_3 étant obtenu plus facilement sous forme vitreuse que sous forme cristallisée, ce n'est qu'en 1960 que le premier diagramme de diffraction de B_2S_3 a été publié par Hagenmuller et Chopin¹. Deux structures ont été proposées ultérieurement par Chen et Gilles² en 1970 et Diercks et Krebs³ en 1975 ; bien que ces données structurales soient nettement différenciées il n'existe à ce jour, à notre connaissance, aucune étude plus précise sur ce matériau.

Sur la base de ces résultats et compte tenu de données obtenues essentiellement par RMN⁴ et spectroscopie Raman⁵, différentes hypothèses structurales ont été avancées pour le matériau vitreux.

B_2S_3 cristallisé

En 1970, Chen et Gilles² proposent pour B_2S_3 une structure dont la maille élémentaire est présentée dans la figure I.1a.

Cette structure à caractère monodimensionnel correspond à la présence de chaînes en zig-zag constituées par des cycles B_2S_3 reliés entre eux par des atomes de soufre ou des triangles BS_3 ; il convient de noter sur ces longues chaînes des ensembles à deux cycles B_2S_2 ("macrocycle") dont la particularité est de présenter une très courte distance ($\sim 2,01 \text{ \AA}$) entre deux atomes de soufre, chacun étant associé à un cycle B_2S_2 .

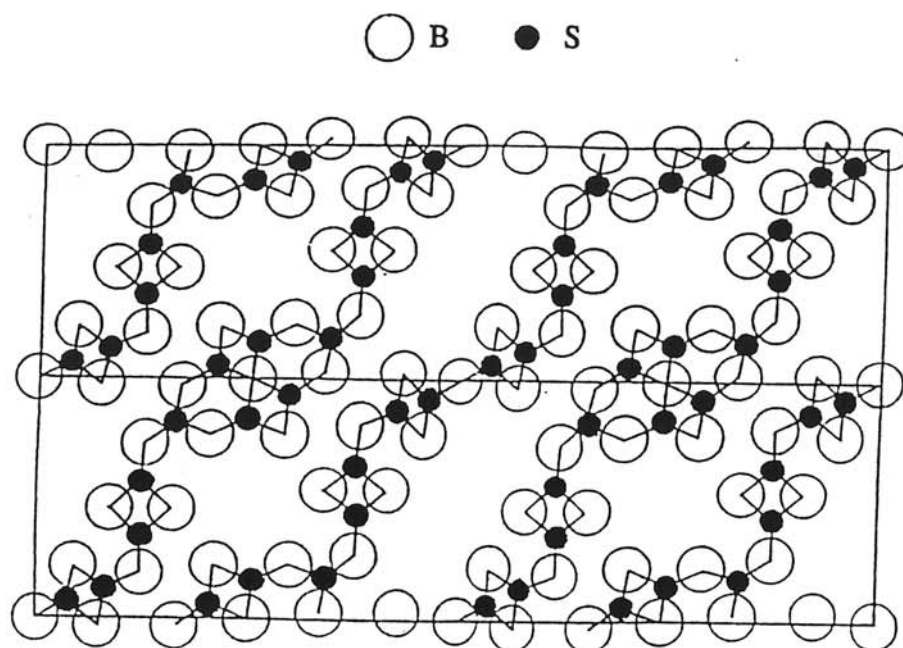


Figure I.1a - Structure de B_2S_3 proposée par Chen et Gilles

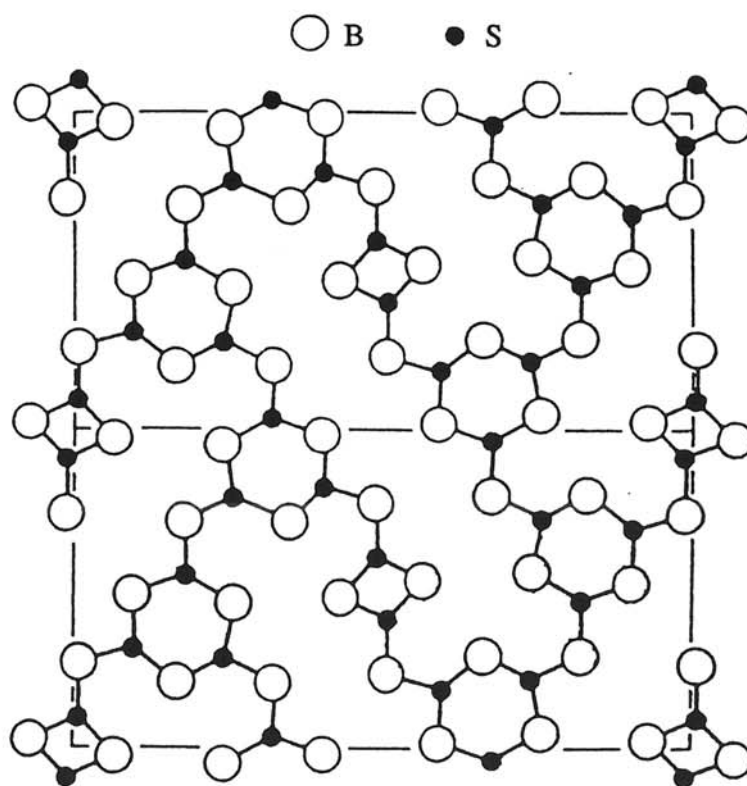


Figure I.1b - Structure de B_2S_3 proposée par Diercks et Krebs

La structure reportée par Diercks et Krebs³ en 1975 est de type lamellaire ; chaque couche comprend des cycles " B_2S_2 " et " B_3S_3 " (thioboroxol) reliés entre eux par des atomes de soufre. Des chaînes en zig zag de cycles B_3S_3 se développent le long de l'axe [010], chacun d'eux étant relié à un cycle B_3S_3 d'une chaîne adjacente par un cycle B_2S_2 (figure I.1b) ; la distance entre couches est de l'ordre de 3,6 Å et l'empilement des atomes de soufre d'une couche sur l'autre est proche d'un empilement type hexagonal compact.

B_2S_3 amorphe

Différentes études expérimentales essentiellement par RMN du bore ^{11}B et par spectroscopie Raman⁵ ont permis de préciser pour le matériau vitreux :

- que les atomes de bore étaient tous en coordinence III
- qu'il existait des vibrations de valence B-S attribuables à des triangles " BS_3 " et à des cycles B_2S_2 .

Sur ces bases et en prenant en compte les entités caractérisées par Chen et Diercks pour le matériau cristallisé, des hypothèses structurales ont été avancées dans le cas de l'amorphe.

Compte tenu de la particularité que présente B_2S_3 fondu à former des fibres flexibles lors de sa mise en forme, Hojjaji⁶ a envisagé l'existence au niveau du matériau vitreux d'entités monodimensionnelles du type de celles existant dans la structure de Chen et Gilles. Estournes⁷ sur la base d'une modélisation des fonctions de distribution radiale a proposé une modification de ces chaînes monodimensionnelles : une rotation autour de l'axe bore-bore des deux cycles B_2S_2 des "macrocycles" est proposée, la distance S-S passant de 2,01 Å à 2,15 - 2,35 Å. Ultérieurement, Vinatier⁸ a effectué une étude critique approfondie des deux structures reportées pour B_2S_3 cristallisé ; il est parvenu à la conclusion que les difficultés de résolution rencontrées par Chen rendent sa détermination contestable et il remet en particulier en cause la possibilité d'existence d'atomes de soufre proches dans le macrocycle. En conséquence, il convient de ne rejeter aucune hypothèse, en particulier la coexistence de cycles B_2S_2 et B_3S_3 comme proposé par Diercks demeure une possibilité tout à fait envisageable.

Récemment, une étude détaillée des données obtenues en XPS a été réalisée par H. Bouih⁹ sur la base de calculs ab initio.

Rappelons qu'étant donné son caractère très fortement hygroscopique seule une fracture du verre B_2S_3 sous ultra vide a permis d'accéder à un spectre convenable [taux d'oxygène $\sim 4\%$ (pourcentage atomique)]. Les résultats obtenus ont montré :

- un pic B_{1s} dont la composante principale à 191,1 eV est attribuée aux atomes de bore en coordinence III et une seconde de faible intensité caractéristique d'atomes de bore à environnement oxygéné, cette dernière composante est liée à un processus de contamination, nous reviendrons sur ce point ultérieurement (figure I.2a)
- un pic S_{2p} désommé en deux composantes (163,3 - 164,5 eV et 163,8 - 165 eV), celle du côté des hautes énergies, a priori associée aux atomes de soufre, présentant le caractère le moins négatif, étant majoritaire (figure I.2b).

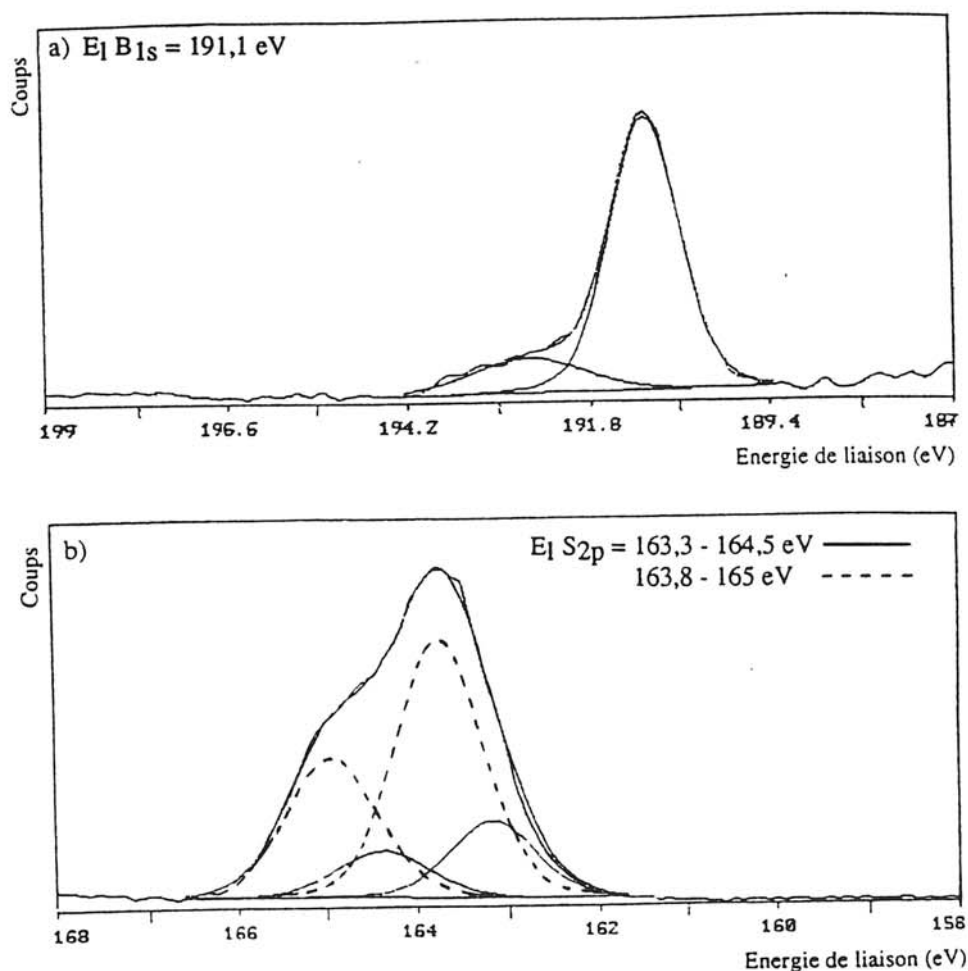


Figure I.2 - B_2S_3 vitreux après fracture sous ultra-vide. a) pic B_{1s} ; b) pic S_{2p}

Toutefois, une exploitation de ces résultats en confrontation avec les hypothèses structurales formulées pour B_2S_3 vitreux était difficile sans un support théorique permettant d'apprécier les charges portées par les différents atomes de soufre.

Les calculs ab initio effectués par H. Bouih sur des motifs caractéristiques à terminaison S-H (deux cycles B_2S_2 , un macrocycle, un cycle B_3S_3 relié à un cycle B_2S_2 - figure I.3) ont montré que les atomes de soufre porteurs des charges nettes négatives les plus importantes sont toujours ceux de type intercycle ($q_{Sinter} : -0,2$) ; les atomes de soufre intracycle présentent des charges nettes équivalentes et moins importantes qu'ils appartiennent à des cycles B_2S_2 ou B_3S_3 ($q_{Sintra} : -0,1$ à $-0,12$).

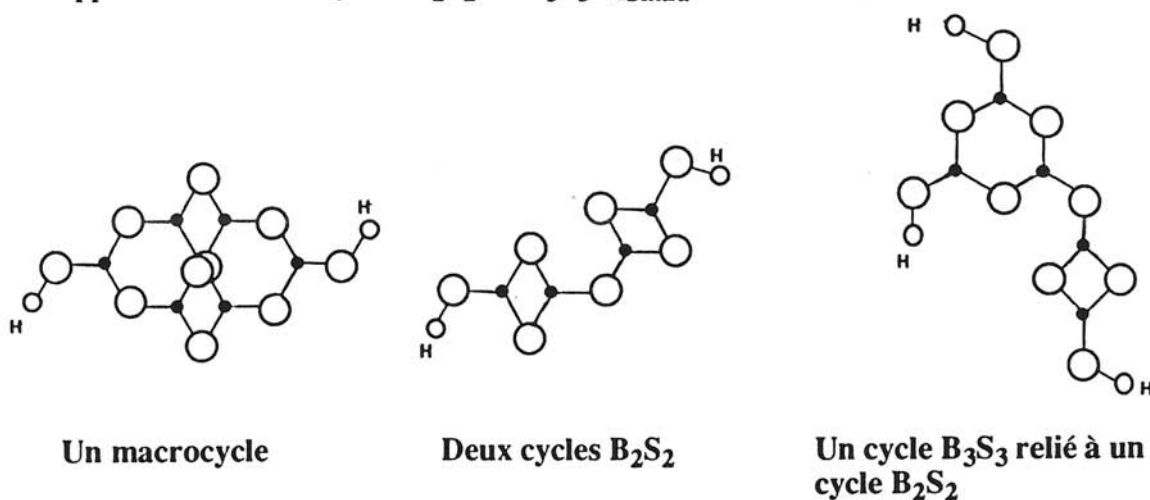


Figure I.3

A la lumière de ces résultats, une analyse plus approfondie a été effectuée. Pour chacun des ensembles envisageables pour le verre, type monodimensionnel (apparenté à la structure de Chen) et bidimensionnel (apparenté à la structure de Diercks) les pourcentages d'atomes de soufre intracycle et intercycle ont été déterminés et confrontés avec les résultats du traitement du pic S_{2p} ; les bornes de la décomposition du pic ont été précisées avec la détermination d'une plage de variation "acceptable" au niveau du pourcentage relatif associé à chacun des deux doublets. Comme le font apparaître les résultats reportés dans la figure I.4, un accord d'ensemble plus satisfaisant est observé avec des arrangements de type bidimensionnel. C'est un argument supplémentaire en faveur de ce type de motifs.

Les énergies de liaison observées peuvent ainsi être attribuées respectivement

- aux atomes de soufre pontants : $E_l : 163,3 - 164,5 \text{ eV}$
- aux atomes de soufre intracyclique (cycles B_2S_2 , B_3S_3) : $E_l : 163,8 - 165 \text{ eV}$

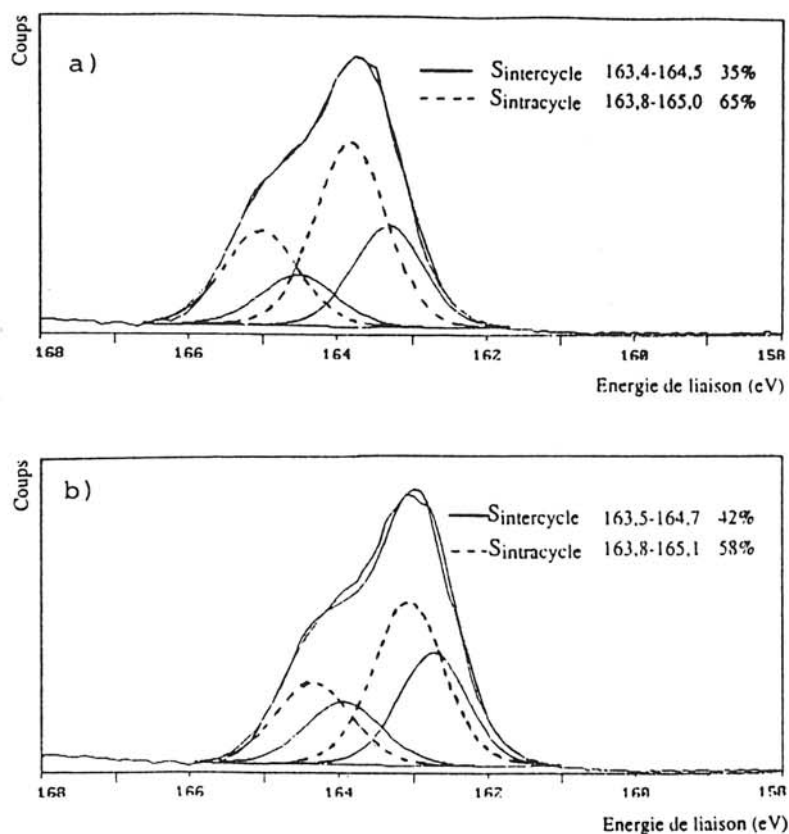


Figure I.4 - Désommutations du pic S_{2p} de B₂S₃ :

- a) pourcentages atomiques relatifs en accord avec la structure proposée par Diercks
 (S_{intercycle} : 34 % ; S_{intracycle} : 66 %)
 b) pourcentages atomiques relatifs en accord avec la structure proposée par Chen
 (S_{intercycle} : 42 % ; S_{intracycle} : 58 %)

1.2- Li₂S

En dépit d'une structure antifuorine hautement symétrique, il n'existe qu'un nombre limité de données physicochimiques caractéristiques de ce composé. Ceci est vraisemblablement lié à un caractère hygroscopique qui rend son conditionnement difficile.

Seule la réalisation d'une pastille frittée suivie d'une fracturation sous ultravide a permis l'obtention de données exploitables en XPS. Les énergies de liaison associées aux pics de coeur Li_{1s} et S_{2p} ont été déterminées.

E _l Li _{1s} :	54,7 eV
E _l S _{2p} _{3/2-1/2} :	160,7 - 161,9 eV

La valeur de l'énergie de liaison déterminée pour le doublet S_{2p} correspond à des atomes de soufre fortement négatifs en accord avec le caractère ionique de ce composé.

2.- ANALYSE PAR XPS DES VERRES (1-x) B₂S₃ - x Li₂S

x = 0,375 ; 0,6 ; 0,67 ; 0,75

Après l'analyse préalable de B₂S₃ et Li₂S, nous avons entrepris l'étude par XPS des verres (1-x) B₂S₃ - x Li₂S.

Sur le domaine vitreux de ces binaires, le nombre de phases cristallisées stables se limite à Li₆B₁₀S₁₈ (x = 0,375) et Li₃BS₃ (x = 0,75). D'après Estournes⁷, les tentatives de cristallisation des phases intermédiaires (0,5 < x < 0,75) ne conduisent dans chaque cas qu'à un mélange des deux phases précédentes.

La détermination des structures respectives des deux phases Li₆B₁₀S₁₈ et Li₃BS₃ montre qu'elles sont constituées de motifs élémentaires simples, ordonnés à longue distance : macrotétraèdres de type adamantane (B₁₀S₁₈) pour Li₆B₁₀S₁₈ et motifs orthothioborés (BS₃) pour Li₃BS₃.

Bien que l'étude des structures cristallisées de même composition que les matériaux vitreux soit d'un intérêt certain pour mieux appréhender les propriétés structurales et électroniques de ces derniers, cette confrontation n'a pu être effectuée que pour la composition x = 0,75.

Quatre matériaux vitreux (1-x) B₂S₃ - x Li₂S ont été examinés associés à des valeurs x = 0,375 ; 0,6 ; 0,67 ; 0,75. Dans chaque cas, des conditions extrêmes de conditionnement des échantillons ont du être adoptées, la manipulation des échantillons se fait strictement à l'abri de l'air (typiquement sous azote contenant moins de 5 ppm d'H₂O) ; chaque matériau a subi une fracture sous ultra vide (~10⁻¹⁰ mbar) et a été analysé sur la tranche immédiatement après fracture.

2.1- (1-x) B₂S₃ - x Li₂S ; x = 0,375

Comme nous l'avons signalé une phase cristalline existe pour cette composition. Elle dérive directement de la structure du composé Li_{6+2n}(B₁₀S₁₈)S_n, n = 2, mise en évidence par Zum Hebel¹⁰, les quatre atomes de lithium et les deux atomes de soufre se plaçant dans les canaux de la structure adamantane, en utilisant la même terminologie, Li₆B₁₀S₁₈ s'écrit Li_{6+2n}(B₁₀S₁₈)S_n avec n = 0.

Les études par RMN du bore 11 effectuées sur les phases vitreuse et cristallisée ont mis en évidence des résultats comparables en ce qui concerne les atomes de bore qui sont tous en site tétraédrique ; la différence entre les deux phases tiendrait vraisemblablement plus du désordre à longue distance des entités $B_{10}S_{18}$ que d'un bouleversement des liaisons et de l'ordre local au sein même d'un macrotétraèdre ($B_{10}S_{18}$).

Les macrotétraèdres caractérisés pour la phase cristallisée présentent certaines particularités (figure I.5b)

- tous les atomes de bore sont tétravalents B(IV)
- tous les atomes de soufre sont pontants soit à deux liaisons Sp-B(IV) pour une grande majorité (77 %) soit à trois liaisons Sp-B(IV) (23 %).

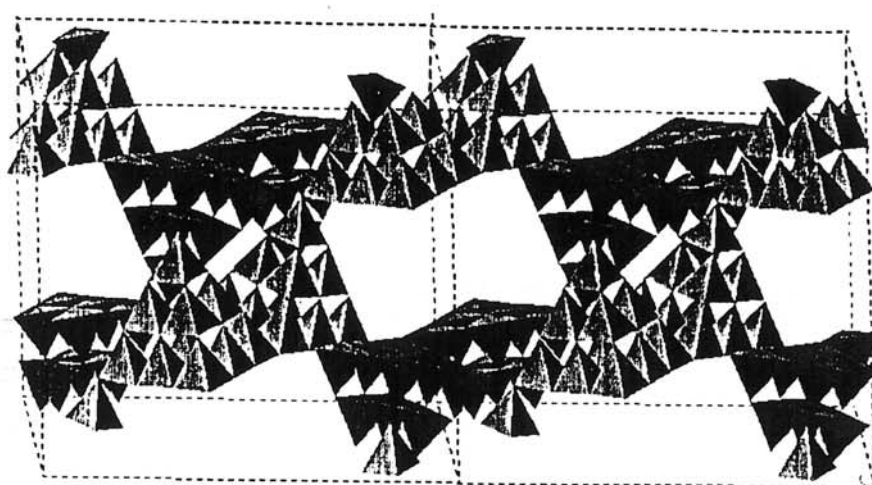


Figure I.5a - Structure de la phase $Li_6B_{10}S_{18}$

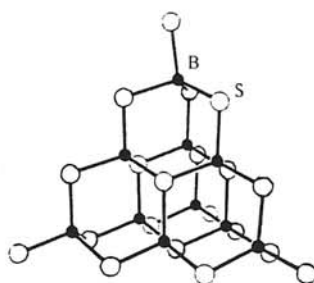


Figure I.5b - Macrotétraèdre $B_{10}S_{18}$ extrait de la structure

Les résultats obtenus en XPS pour la phase vitreuse $x = 0,375$ (figure I.6) s'interprètent sur la base de ces données :

- La composante principale du pic B_{1s} observée à 190,6 eV est attribuée aux atomes de bore tétracoordinés ; comme précédemment pour B_2S_3 une composante de faible intensité liée à un phénomène de contamination apparaît du côté des hautes énergies de liaison (figure I.6a).
- Etant donné l'allure de la courbe expérimentale le pic S_{2p} ne peut être associé à un seul type d'atomes de soufre ; il a été desommé en deux composantes dont les pourcentages relatifs (22 % et 78 %) sont proches des valeurs déterminées à partir des données structurales pour les macrotétraèdres (figure I.6b).

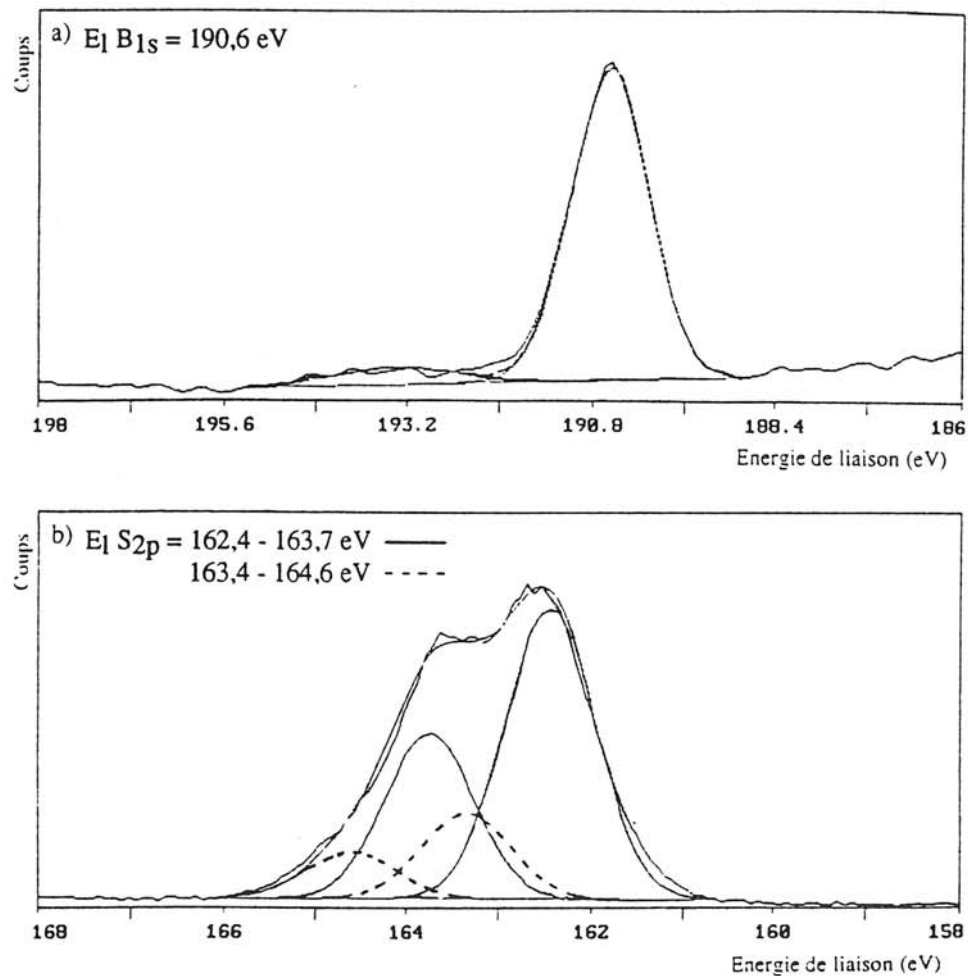


Figure I.6 - $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$; $x = 0,375$ ($Li_6B_{10}S_{18}$)

a) pic B_{1s} ; b) pic S_{2p}

Le doublet le plus intense (162,4 - 163,7 eV) est attribué aux atomes de soufre dicoordinés et celui de plus faible intensité (163,4 - 164,6 eV) aux atomes de soufre tricoordinés. Les valeurs des énergies de liaison sont en accord avec une charge négative attendue moins importante sur les atomes tricoordinés que sur les atomes dicoordinés.

Cette analyse a permis de préciser les énergies de liaison associées à des atomes de soufre pontants entre des atomes de bore tétravalents :

$$\begin{aligned} E_l (S_p - B_{IV}) \text{ (divalent)} &: 162,4 - 163,7 \text{ eV} \\ E_l (S_p - B_{IV}) \text{ (trivalent)} &: 163,4 - 164,6 \text{ eV} \end{aligned}$$

2.2- (1-x) B₂S₃ - x Li₂S ; x = 0,6 ; 0,67 ; 0,75

La composition Li₃BS₃ (x = 0,75) a fait dernièrement l'objet d'une étude spécifique ; en obtenant des cristaux de Li₃BS₃ par la méthode de Bridgman Vinatier⁸ a résolu la structure de cette phase particulière.

Li₃BS₃ cristallise dans le système orthorhombique avec quatre motifs Li₃BS₃ dénombrés par maille (figure I.7). Les études effectuées en RMN pour le verre x = 0,75 ont indiqué que la quasi totalité des atomes de bore étaient tricoordinés ; chaque atome de lithium est situé au centre d'un tétraèdre distordu d'atomes de soufre, les distances Li-S variant entre 2,47 et 2,52 Å. Tous les atomes de soufre sont non-pontants puisque seuls des motifs orthothioborés plans BS₃ composent cette structure. La distance B-Li dans un motif est de l'ordre de 2,83 - 2,87 Å.

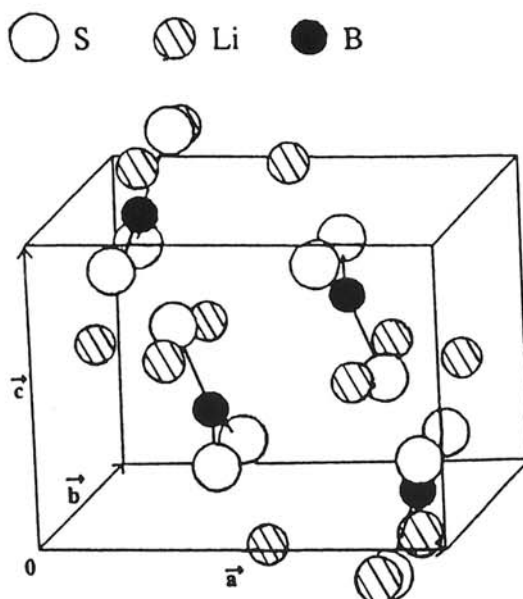


Figure I.7 - Structure de Li₃BS₃

L'existence dans le matériau vitreux d'entités structurales formées par des triangles BS_3 avec trois atomes de soufre non pontants est par suite hautement vraisemblable.

Les hypothèses concernant les autres compositions du domaine vitreux ($0,5 < x < 0,75$) sont moins précises ; des entités structurales ont été proposées sur la base des rapports d'atomes de bore trivalents et tétravalents déterminés par RMN du bore 11, des résultats déduits d'expériences de diffusion Raman et de diffusion de neutrons. La figure I.8 illustre l'évolution proposée pour les unités structurales lors de leur fragmentation par ajout progressif de Li_2S .

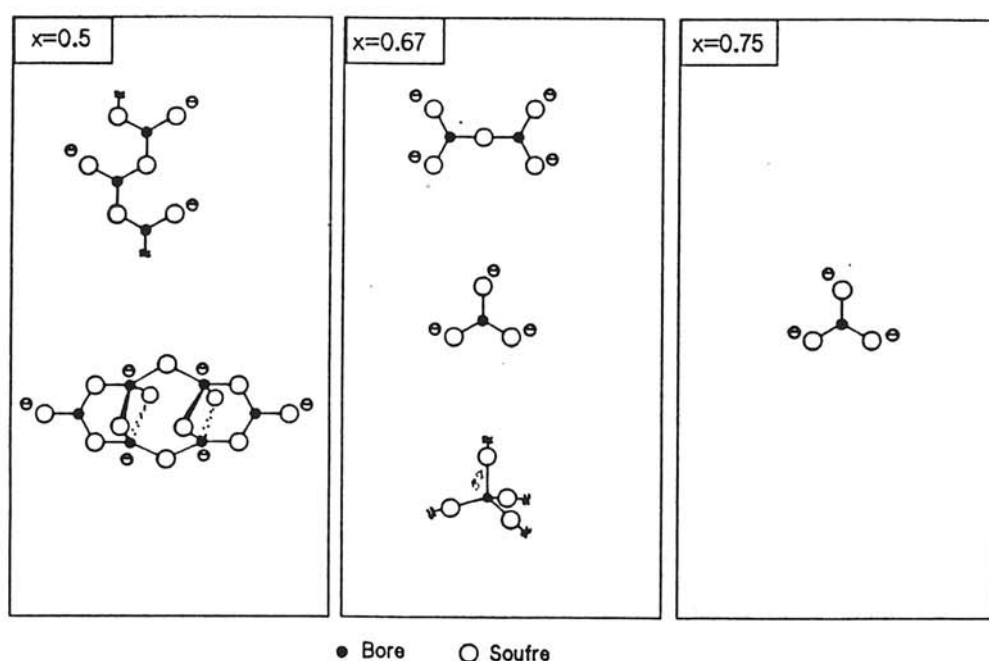


Figure I.8 - Entités structurales proposées pour les verres de composition $(1-x)B_2S_3 - xLi_2S$

Pour les trois verres ($x = 0,6 ; 0,67 ; 0,75$) examinés et le cristal Li_3BS_3 les résultats obtenus en XPS (pics B_{1s} et S_{2p}) sont présentés dans le tableau I.1, page 147. Pour ces trois verres comme pour la composition vitreuse $x = 0,375$ des pourcentages atomiques faibles et très voisins en carbone et oxygène de contamination ont été déterminés (C ~8 à 10 %, O ~5 à 7 %) ; par ailleurs les énergies de liaison observées pour le pic Li_{1s} sont quasi constantes ($55,9 \pm 0,2$ eV).

- Pic B_{1s} -

Dans tous les cas un pic B_{1s} de composante principale symétrique a été observé. Ceci est en accord avec l'existence pour la composition $x = 0,75$ d'un seul type d'atome de

bore tricoordiné. Pour les deux verres $x = 0,6$ et $x = 0,67$ étant donné l'allure de la courbe expérimentale, il n'a pas été possible de distinguer les énergies de liaison associées aux atomes de bore tri et tétracoordinés. Une telle observation a déjà été faite lors de travaux antérieurs sur des verres boratés présentant des taux bien définis de ces deux types d'atomes de bore¹¹. Ceci peut s'interpréter par une différence de charge relativement faible entre atomes de bore tri et tétravalents et par suite un déplacement chimique non réellement perceptible au niveau de la donnée expérimentale ; on peut également envisager la possibilité de la présence d'ions alcalins dans le proche environnement des atomes de bore tétravalents, comme ceci a pu être caractérisé dans le composé cristallisé ($0,33 \text{ Na}_2\text{O} - 0,66 \text{ B}_2\text{O}_3$ ¹²).

Conjointement, l'attribution de la composante de faible intensité, toujours observée du côté des hautes énergies de liaison, à l'existence d'un phénomène de contamination de surface a pu être établie. En effet, pour un verre de composition $x = 0,67$ fracturé sous ultra vide, nous avons suivi l'évolution du pic B_{1s} sur une période de dix mois en maintenant l'échantillon entre deux analyses en chambre de préparation sous un vide d'environ 10^{-10} mbar. L'examen de la figure I.9 met clairement en évidence une évolution de la composante haute énergie du pic B_{1s} dont l'intensité augmente au fur et à mesure que les teneurs en carbone et oxygène vont croissant.

Pour les trois compositions ($x = 0,6; 0,67; 0,75$) nous observons par rapport à B_2S_3 un déplacement compris entre 0,7 eV et 1 eV de l'énergie de liaison du pic B_{1s} ; nous notons également par rapport à la composition $x = 0,375$ un léger déplacement de ce pic. Ce phénomène déjà observé par différents auteurs^{11,13} s'interprète par le fait qu'un photoélectron issu d'un atome de bore ressent lors de son éjection l'influence du champ créé par les ions alcalins et par suite est sensible en terme d'énergie de liaison à une variation de ce champ (tableau I.1).

- Pic S_{2p} -

L'évolution du pic S_{2p} dans les différents verres est présentée dans la figure I.10. La courbe expérimentale, dans le cas des deux matériaux verre et cristal ($x = 0,75$), est convenablement traduite par un seul doublet $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$. Ceci est en accord avec l'existence d'une seule catégorie d'atomes de soufre non-pontants pour cette composition. Par contre, pour les deux verres associés à des valeurs $x = 0,6$ et $x = 0,67$ il n'est plus possible de rendre compte du pic S_{2p} avec un seul doublet ; il apparaît cependant clairement d'après l'allure de ce pic que les atomes de soufre non-pontants sont majoritaires dans les deux cas

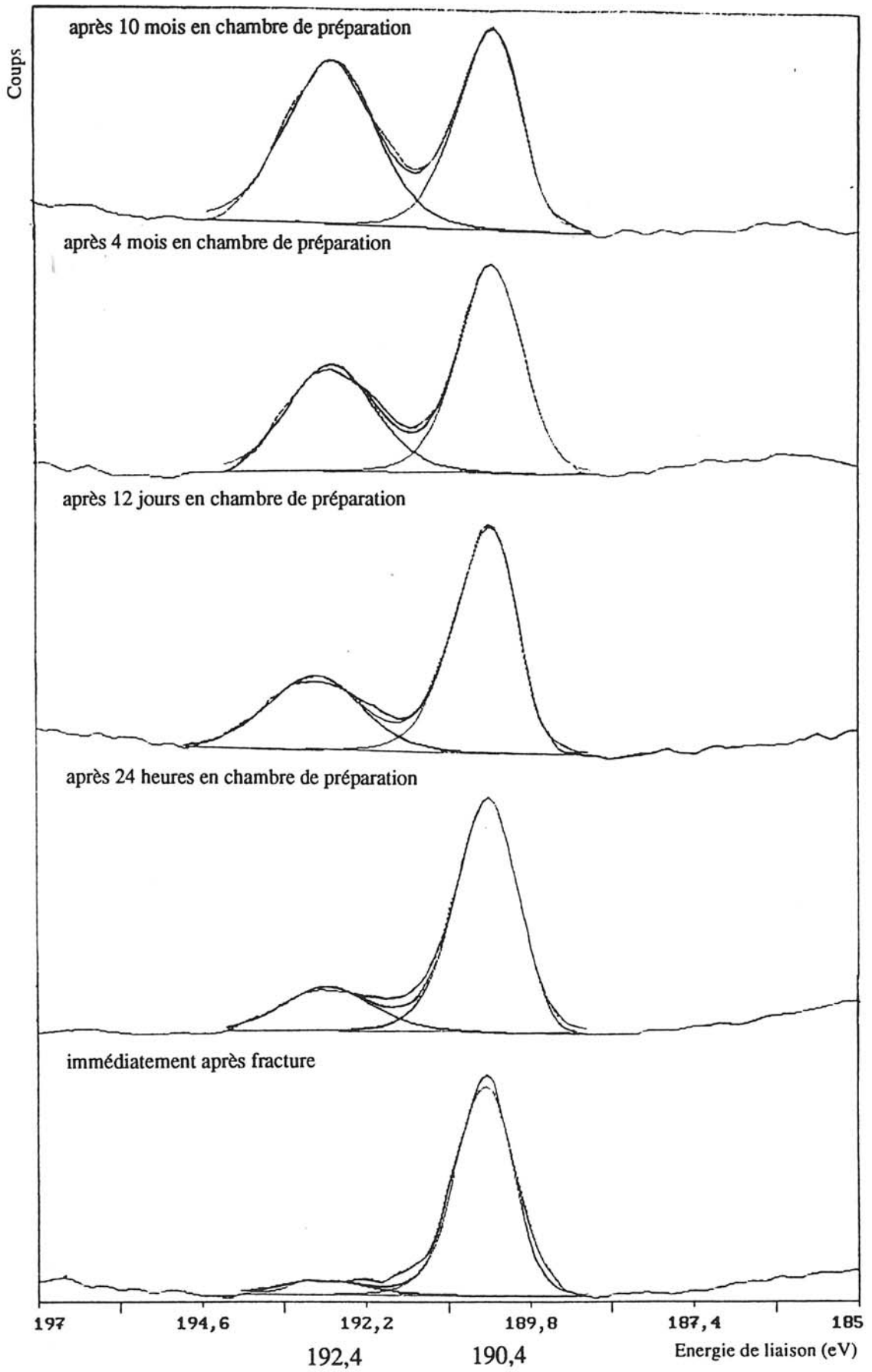


Figure I.9 - Evolution sur 10 mois du pic B_{1s} pour le verre (1-x) B₂S₃ x Li₂S ; x = 0,67

Coups

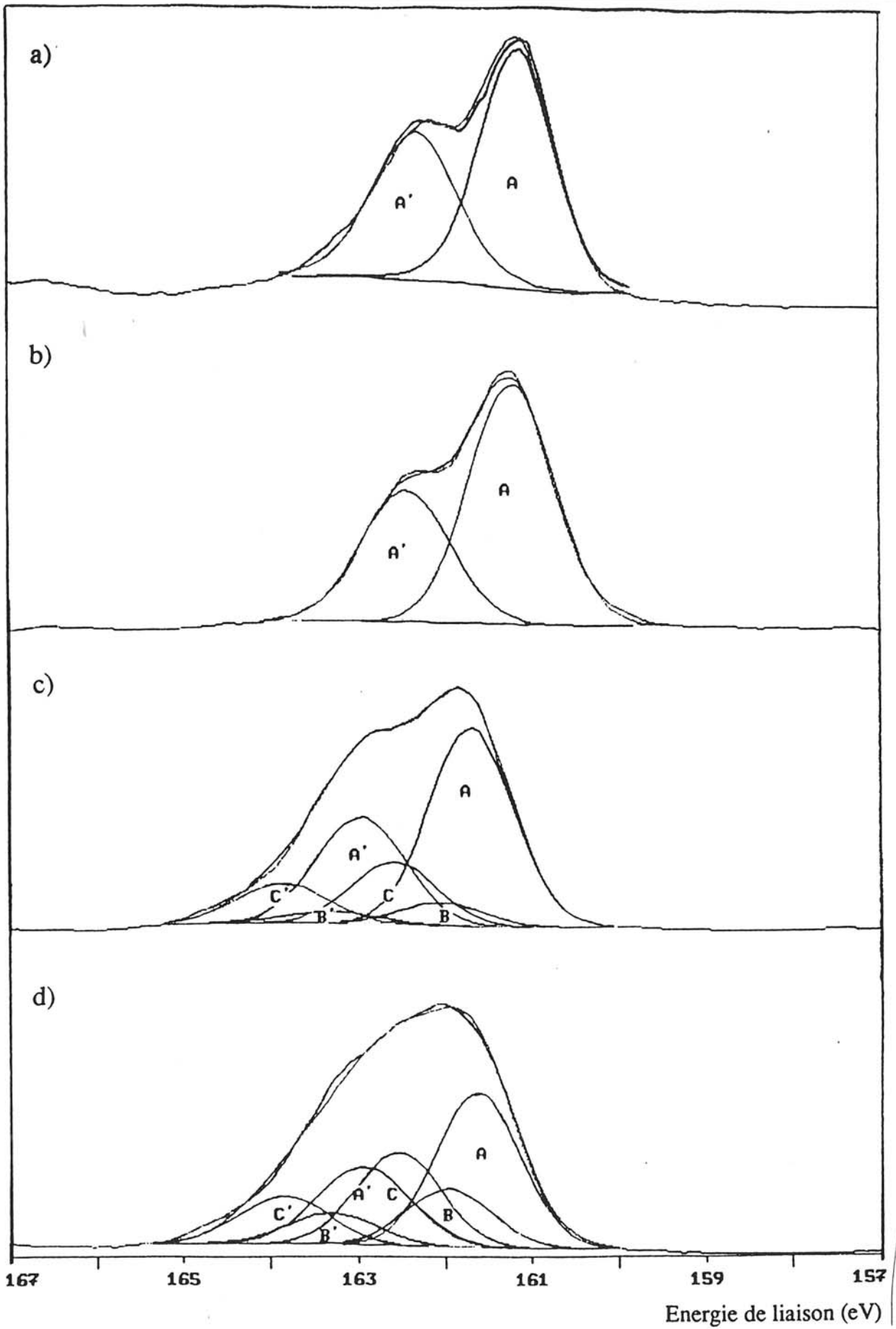


Figure I.10 - Pics S_{2p} obtenus pour le cristal Li_3BS_3
a) après fracture sous ultra vide et pour les verres $(1-x) B_2S_3 \times Li_2S$
b) $x = 0,75$; c) $x = 0,67$; d) $x = 0,60$

(doublet A-A'). Toutefois, étant donné l'existence d'atomes de bore tri et tétravalents dans ces deux compositions, il convient de considérer deux autres types d'environnements pour les atomes de soufre. De façon plus précise et en relation avec les hypothèses structurales envisagées, il s'agirait :

- d'atomes de soufre du type Sp (BIII) à rapprocher des atomes de soufre pontants de B_2S_3 (163,3 - 164,5 eV).

- d'atomes de soufre du type Sp (BIV) à rapprocher des atomes de soufre à deux liaisons existant pour la composition $x = 0,375$ (162,4 - 163,7 eV).

Par rapport à ces énergies de liaison, il était nécessaire dans le cas des compositions $x = 0,6$ et $x = 0,67$ de prendre en compte les déplacements de pics induits par une teneur en lithium plus importante que pour $x = 0,375$ et a fortiori que pour B_2S_3 . Un phénomène de même type existant pour les pics B_{1s} , nous avons été guidés pour définir un point de départ aux décompositions des pics S_{2p} des verres $x = 0,6$ et $x = 0,67$ par les variations d'environ 0,8 eV et 0,3 eV observées pour le pic B_{1s} respectivement vis à vis de B_2S_3 et de la composition $x = 0,375$.

La décomposition en trois doublets A-A', B-B' et C-C' qui a été réalisée est cohérente avec ces observations. Elle permet de traduire de façon satisfaisante l'allure expérimentale des pics S_{2p} et a conduit aux pourcentages relatifs et aux énergies de liaison présentées dans le tableau I.1. Les proportions des différents types d'atomes de soufre déterminés à partir de cette analyse sont en accord avec ceux déduits des données obtenues en RMN du bore 11 .

Pour les trois compositions vitreuses $x = 0,6$; $0,67$; $0,75$ cette étude a mis en évidence une quantité d'atomes de soufre non pontants qui va croissant avec la teneur en Li_2S ; le stade ultime correspond au binaire $x = 0,75$ pour lequel il n'existe plus qu'un seul type d'atomes de soufre dont les caractéristiques sont voisines de ceux présents dans Li_2S .

	B1s		S2p _{3/2-1/2}			
B ₂ S ₃	191,1 (2) 193,7 (2,15)	84 % 16 %	163,3 - (1,1) 163,8 - (1,1)	164,5 (1,2) 165 (1,2)	35 % 65 %	
(1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S x = 0,375	190,6 (1) 192,1 (2)	90 % 10 %	162,4 - (1,1) 163,4 - (1,1)	163,7 (1,2) 164,6 (1,2)	78 % 22 %	
(1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S x = 0,6	190,3 (1) 192,5 (1,7)	74 % 26 %	161,8 - (1,1) 162,1 - (1,1) 162,7 - (1,1)	163 (1,2) 163,4 (1,2) 164 (1,2)	50 % 19 % 31 %	[53 %] [47 %]
(1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S x = 0,67	190,4 (0,95) 192,4 (1,6)	85 % 15 %	161,8 - (1,1) 162,1 - (1,1) 162,7 - (1,1)	163,1 (1,2) 163,4 (1,2) 164 (1,2)	70 % 9 % 21 %	[71 %] [29 %]
(1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S x = 0,75 vitreux	190,1 (1,1) 192,1 (1,6)	82 % 18 %	161,3 - (1)	162,5 (1,2)		
(1-x) B ₂ S ₃ -xLi ₂ S x = 0,75 cristallisé	190 (0,95) 192,2 (1,5)	72 % 28 %	161,3 - (1)	162,5 (1,2)		
Li ₂ S			160,7 - (1,2)	161,9 (1,2)		

Tableau I.1 - Energies de liaison (eV) des pics B1s et S2p dans les composés examinés - (largeur à mi-hauteur des pics désommés) - pourcentages atomiques obtenus lors de l'analyse XPS (pourcentages déterminés sur la base des données RMN)

3.- ANALYSE THEORIQUE DE LA COMPOSITION $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ $x = 0,75$ - CRISTAL Li_3BS_3

Afin de mieux appréhender certaines des caractéristiques électroniques de ces matériaux, nous avons entrepris sur la composition la plus simple $x = 0,75$ une analyse théorique approfondie. Rappelons que pour cette composition l'existence d'une phase cristallisée stable a permis l'obtention de données structurales précises et utiles pour la mise en oeuvre de modélisations théoriques et la réalisation de confrontations expérience-théorie.

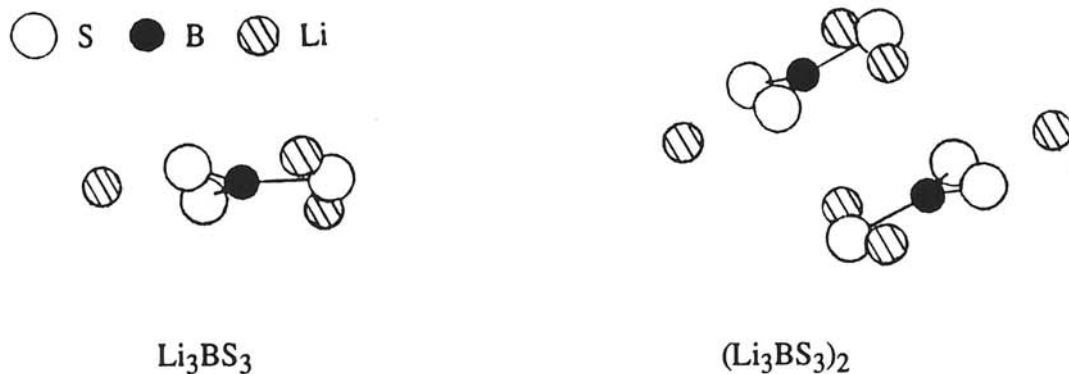
Deux types de calculs ont été effectués

- une approche ab initio en modèle cluster avec une base de fonctions gaussiennes (LANL1DZ) (annexe 3) déjà utilisée pour l'étude de B_2S_3
- une modélisation périodique en méthode TB-EHT, méthode du type liaisons fortes développée sur la base des approximations de l'"Extended Hückel Theory" (annexe 3).

3.1- Modèle cluster - calculs ab initio

Compte tenu de la structure de Li_3BS_3 plusieurs clusters à deux motifs étaient a priori envisageables ; toutefois, des contraintes de taille et de temps de calcul nous ont conduits à nous limiter dans ce travail au cluster à deux motifs présentant le maximum de symétrie.

Pour chaque système (Li_3BS_3) et $(Li_3BS_3)_2$ nous avons réalisé une optimisation des paramètres géométriques et effectué une analyse de la structure électronique sur la base des populations de Mulliken ; enfin, l'examen de la séquence des orbitales moléculaires, a permis, par confrontation expérience - théorie de proposer des attributions au niveau du spectre de valence obtenu expérimentalement.



3.11- Paramètres géométriques

L'optimisation des paramètres géométriques pour les motifs Li_3BS_3 et $(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$ a conduit aux résultats présentés dans le tableau I.2.

	Li_3BS_3	$(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$	Données expérimentales
$d_{\text{B-S}}$	1,85 Å	1,85 Å	1,82 – 1,83 Å
$d_{\text{Li-S}}$	2,3 Å	2,37 Å	2,43 – 2,52 Å
Li-B-S	60°	60°	59,1° - 60,4°
$d_{\text{B-B}}$		5,7 Å	5,57 Å

Tableau I.2 - Paramètres géométriques optimisés (ab initio - base LANL1 DZ) pour les deux clusters Li_3BS_3 et $(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$

Globalement, un accord satisfaisant est observé vis à vis des données expérimentales. De façon plus précise, on remarque dans les deux cas une valeur $d_{\text{B-S}}$ de 1,85 Å proche de la valeur 1,82 - 1,83 Å obtenue par diffraction de rayons X. Concernant la distance Li-S la prise en compte de deux motifs contribue à un léger allongement, la valeur de 2,37 Å alors déterminée est comparable à la valeur expérimentale de 2,43 - 2,52 Å ; il en est de même pour la distance $d_{\text{B-B}}$ entre les deux entités Li_3BS_3 atteinte par optimisation.

Dans le cas de B_2S_3 l'optimisation des paramètres géométriques dans les mêmes conditions de calcul avait conduit à une confrontation expérience - théorie tout à fait satisfaisante. On peut noter que le léger allongement de la distance moyenne $d_{\text{B-S}}$ observé expérimentalement lorsqu'on passe de B_2S_3 à Li_3BS_3 (B_2S_3 : $d_{\text{B-S}} \sim 1,80$ Å ; Li_3BS_3 : $d_{\text{B-S}} \sim 1,82$ Å) est bien traduit par les données théoriques (B_2S_3 : $d_{\text{B-S}} \sim 1,82$ Å ; Li_3BS_3 : $d_{\text{B-S}} \sim 1,85$ Å)

3.12- Analyse de la structure électronique

Nous avons effectué une étude de population selon Mulliken et rassemblé dans le tableau I.3 les données obtenues pour les deux clusters Li_3BS_3 et $(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$. L'examen des charges nettes fait apparaître des résultats très voisins dans les deux cas et une polarité globale $\text{B}^+\text{-S}^- \dots \text{Li}^+$.

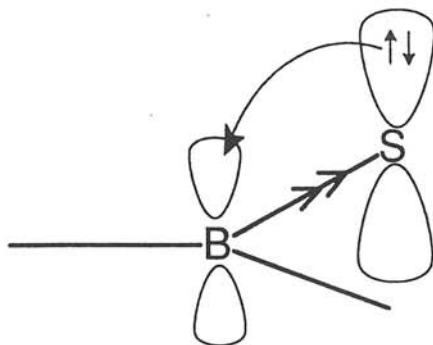
	Li_3BS_3	$(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$	B_2S_3
$q_{\text{nette}}(\text{B})$	+0,36	+0,35	+0,13 - +0,17
$q_{\text{nette}} \sigma(\text{B})$	+0,78	+0,76	+0,52 - +0,57
$q_{\text{nette}} \pi(\text{B})$	-0,42	-0,41	-0,39 - -0,4
$q_{\text{nette}}(\text{S})$	-0,62 [0,05]	-0,59 - -0,63 [0,05 - 0,05]	-0,1 - -0,2 [0,06] - [0,06]
$q_{\text{nette}} \sigma(\text{S})$	-0,83	-0,79 - -0,82	-0,35 - -0,46
$q_{\text{nette}} \pi(\text{S})$	+0,21	+0,19 - +0,2	+0,25 - +0,26
$q_{\text{nette}}(\text{Li})$	+0,5	+0,48 - +0,51	

**Tableau I.3 - Analyse de population selon Mulliken pour Li_3BS_3 , $(\text{Li}_3\text{BS}_3)_2$ et B_2S_3
Charges nettes sur les atomes (les valeurs entre crochets représentent
la population des orbitales d)**

Par rapport aux résultats obtenus pour B_2S_3 avec la même base de calcul (tableau I.3), on observe des atomes de bore à caractère plus positif et à l'inverse des atomes de soufre à caractère plus négatif dans Li_3BS_3 et $(Li_3BS_3)_2$.

Une analyse plus détaillée en termes σ et π a mis en évidence :

- un transfert en σ des atomes de bore vers les atomes de soufre qui s'accompagne d'un transfert en π des paires occupées des atomes de soufre perpendiculaires au plan des motifs vers les orbitales vacantes de même symétrie des atomes de bore. Des transferts similaires ont été observés lors de l'étude du cluster associé à B_2S_3 , du même ordre de grandeur en π mais un peu plus faibles en σ .



- l'excédent de charge sur les atomes de soufre a une origine σ ; il est nettement plus important pour les motifs Li_3BS_3 que pour B_2S_3 car au transfert $B \rightarrow S$ vient s'ajouter un transfert notable $Li \rightarrow S$.

De plus seules des variations assez faibles interviennent entre les clusters à un et deux motifs montrant ainsi le caractère individuel de chaque entité et l'existence d'interactions modérées entre motifs Li_3BS_3 .

3.13- Analyse des orbitales moléculaires du motif Li_3BS_3

Dans la figure I.11, est présentée la séquence des dernières orbitales moléculaires occupées du cluster Li_3BS_3 .

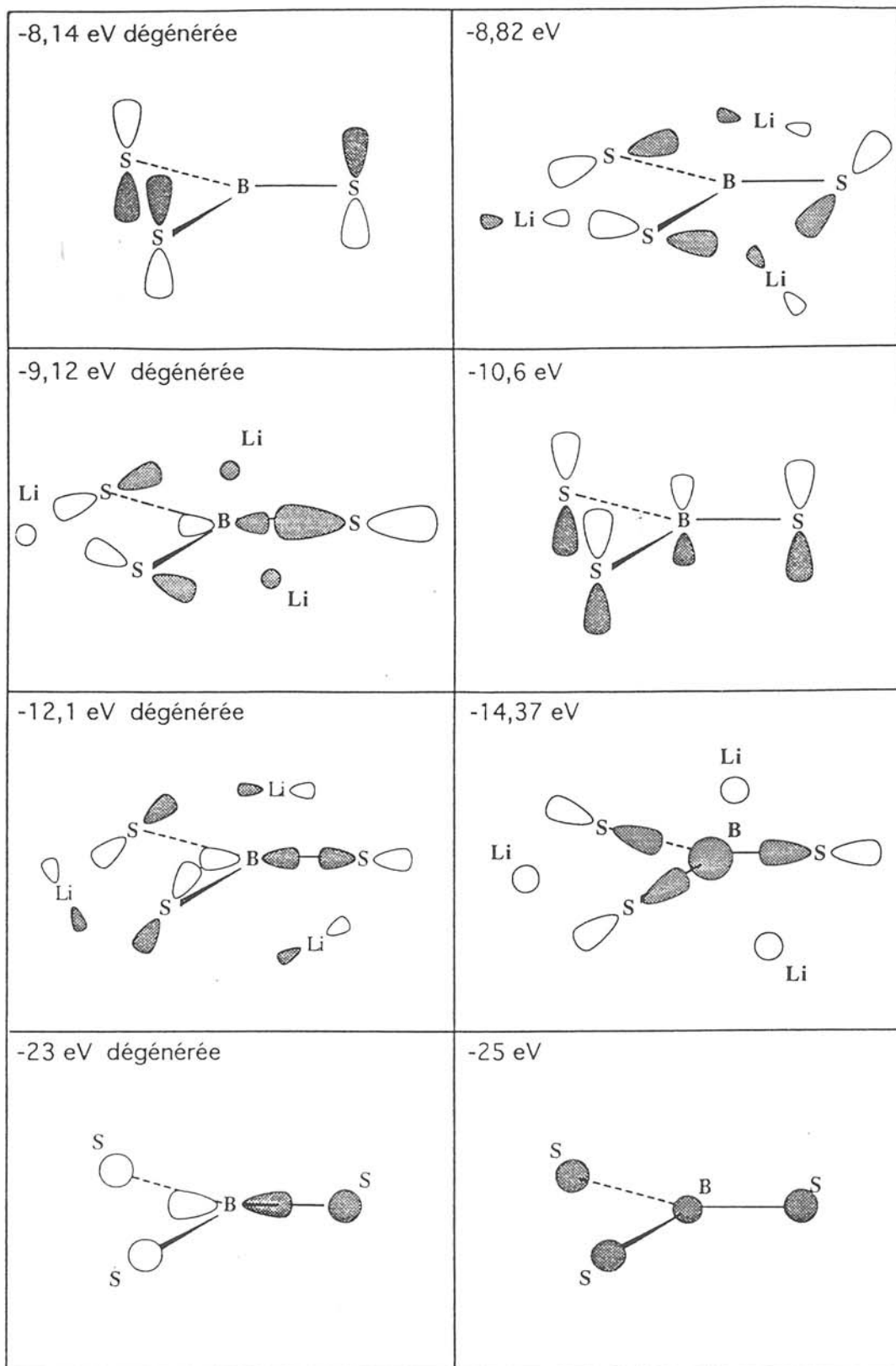


Figure I.11 - Li_3BS_3 (calcul ab-initio)
Allure des dernières orbitales moléculaires occupées

L'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) à -8,14 eV a, compte tenu de la symétrie du système, une nature dégénérée ; elle correspond à deux orbitales moléculaires associées à deux combinaisons des paires π des atomes de soufre. La troisième orbitale moléculaire occupée de type π totalement liante se situe à -10,6 eV ; sa stabilisation notable est liée à l'interaction occupée-virtuelle entre les paires occupées des atomes de soufre et l'orbitale vacante π de l'atome de bore ; elle présente des poids importants sur les atomes de soufre alors que sa contre partie qui est une orbitale virtuelle à 1,68 eV se caractérise par une forte localisation sur l'atome de bore.

L'orbitale moléculaire à -8,82 eV met en jeu les paires σ des atomes de soufre en interaction avec les atomes de lithium. Les orbitales moléculaires dégénérées à -9,12 eV et -12,1 eV font intervenir les combinaisons des paires σ des atomes de soufre et des liaisons B-S. A -14,37 eV on remarque une orbitale σ bien individualisée associée à l'interaction liante entre l'orbitale s de l'atome de bore et les paires σ des atomes de soufre.

Enfin, les orbitales 3s des atomes de soufre interviennent au travers de trois orbitales moléculaires dont deux à -23 eV sont dégénérées, la troisième à -25 eV correspondant à la combinaison totalement liante entre les orbitales s des atomes de soufre et de bore.

Cette séquence d'orbitales moléculaires sera confrontée ultérieurement dans le cadre du théorème de Koopmans au spectre de valence obtenu en XPS pour la phase cristallisée Li_3BS_3 .

3.2- Modélisation périodique - calculs en méthode TB-EHT

3.21- Analyse des courbes de densités d'états

Compte tenu des caractéristiques structurales établies pour ce matériau, le motif de base (figure I.7) comprend quatre entités Li_3BS_3 disposées de façon à ce que chaque atome de lithium se trouve au centre d'un tétraèdre distordu d'atomes de soufre. Pour ce système tridimensionnel les réseaux direct et réciproque sont de type parallélépipède. Pour le tracé des courbes de densités d'états, un jeu de 8 points k a été adopté dont les valeurs ont été obtenues à l'aide du module de génération automatique associé au programme de calcul.

Le tracé de la courbe de densité d'états totale a été effectué sur une plage d'énergie de 20 eV couvrant les bandes de valence et le bas de la bande de conduction.

L'examen de la figure I.12 met en évidence trois ensembles : deux ensembles entre -12 et -16 eV et entre -20 et -24 eV correspondent à la bande de valence, le troisième entre -5,5 et -6,5 eV est associé à la bande de conduction la plus basse.

La somme des densités d'états partielles par type d'atomes (B, S, Li) a montré l'intervention majoritaire des atomes de soufre en valence et celle prépondérante des atomes de bore dans la bande de conduction (figure I.12a-b) ; la zone à forte participation des atomes de lithium n'a pas été représentée car elle apparaît au niveau d'une bande de conduction au-delà des limites de la figure ; concernant les trois ensembles visualisés l'intervention des atomes de lithium est faible et sensiblement équivalente pour les trois. On remarque une participation non négligeable des atomes de bore dans les bandes de valence ce qui traduit des interactions effectives bore-soufre.

Afin de préciser cette analyse nous avons procédé à l'examen des densités d'états partielles par type d'orbitale.

L'ensemble à deux composantes entre -20 et -24 eV est principalement localisé sur les orbitales s des atomes de soufre et correspond pour la composante aux environs de -20 eV à une interaction avec les orbitales p des atomes de bore et pour celle vers -24 eV à une interaction avec les orbitales s de ces mêmes atomes.

Le massif intense à trois structurations marquées en dessous du niveau de Fermi (entre -12 et -16 eV) a son origine essentielle dans les orbitales p des atomes de soufre (figure I.13a-b).

Une analyse un peu plus détaillée a montré la forte contribution au niveau des deux premières structurations des orbitales p_{π} (perpendiculaires au plan du motif) des atomes de soufre (figure I.13a).

On note de plus au niveau de la composante centrale du massif (entre -14 et -15 eV) une intervention des orbitales p_{π} vacantes des atomes de bore (figure I.13b) mettant ainsi en évidence l'interaction stabilisante $\pi S \rightarrow B$.

La troisième structuration (entre -15 et -17 eV) la moins intense du massif a une origine $p_{\sigma} S$ mais se caractérise également par la participation des orbitales s des atomes de bore (figure I.14).

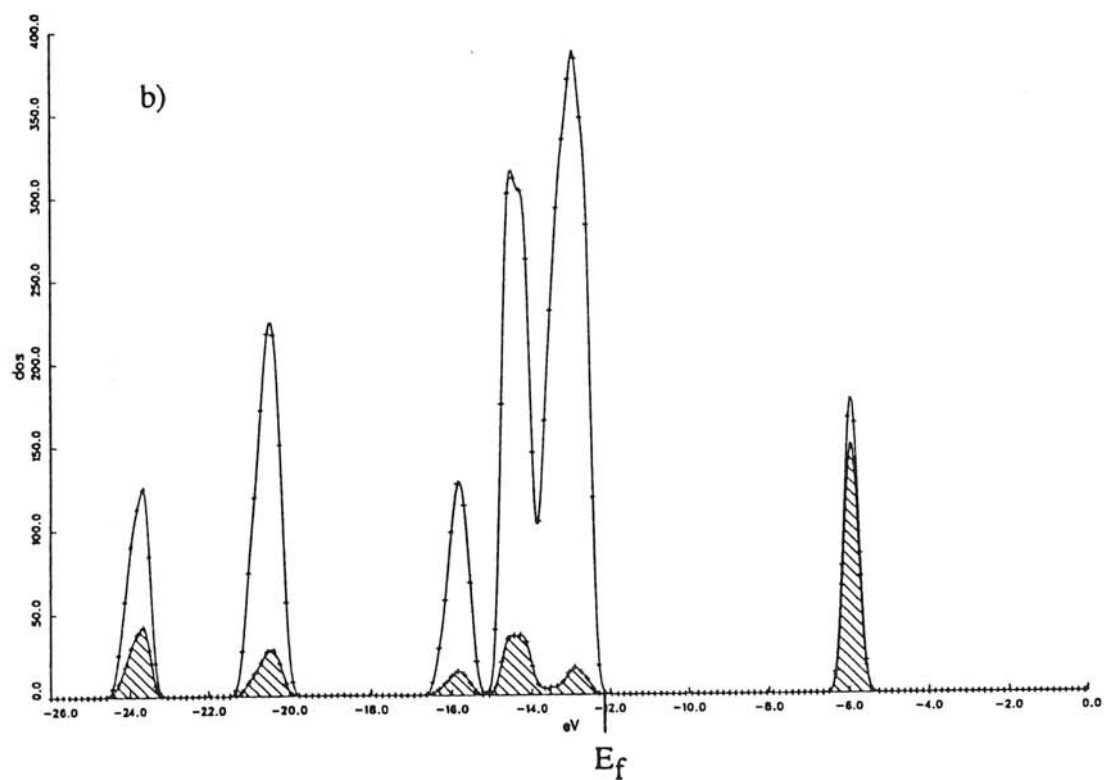
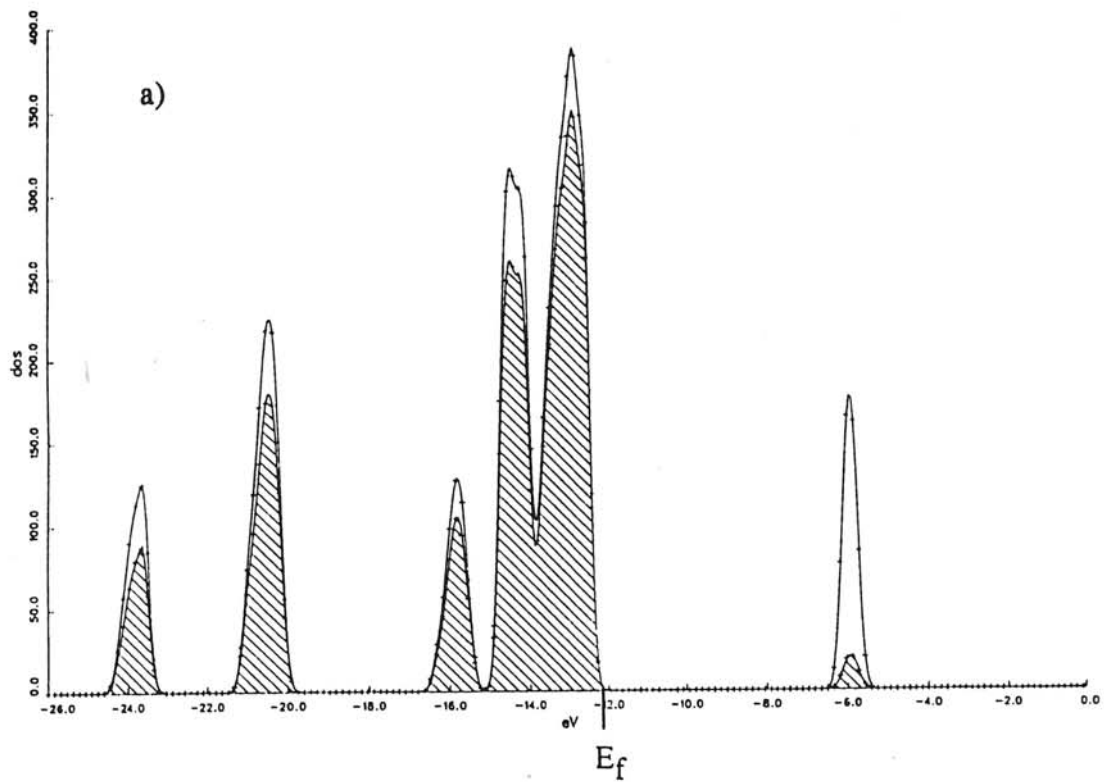


Figure I.12 - Li_3BS_3 : densités d'états en TB-EHT
 a) densités d'états totale et partielles (zone hâchurée) des atomes de soufre
 b) densités d'états totale et partielles (zone hâchurée) des atomes de bore

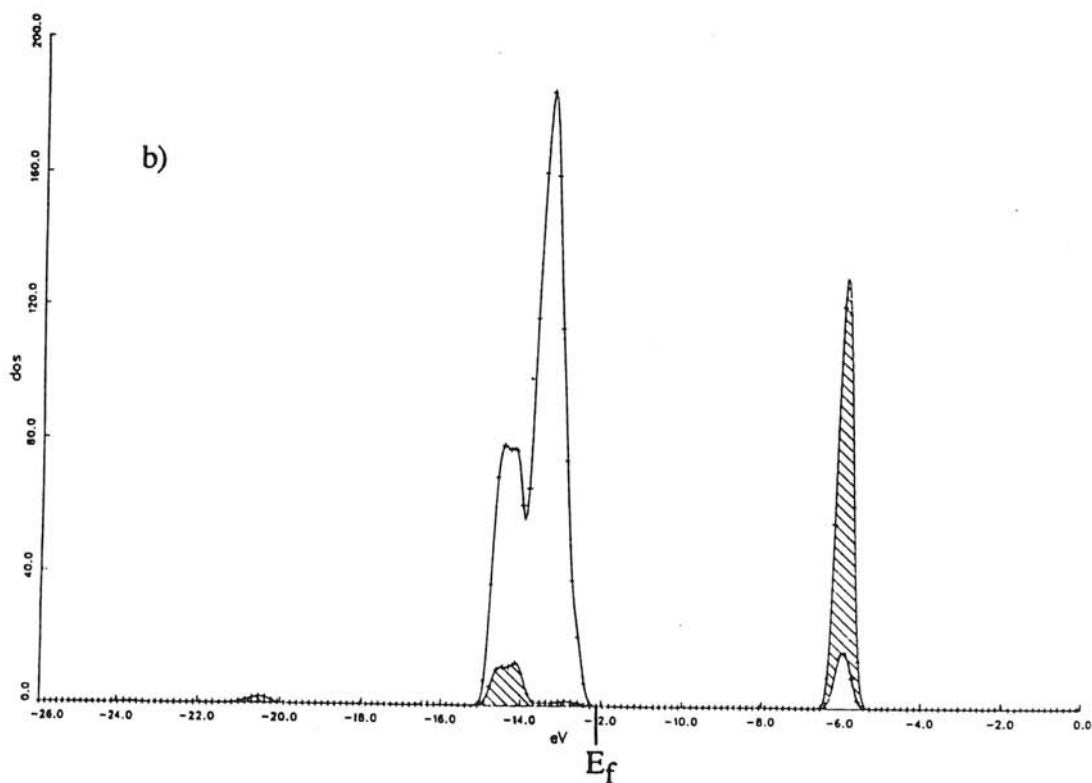
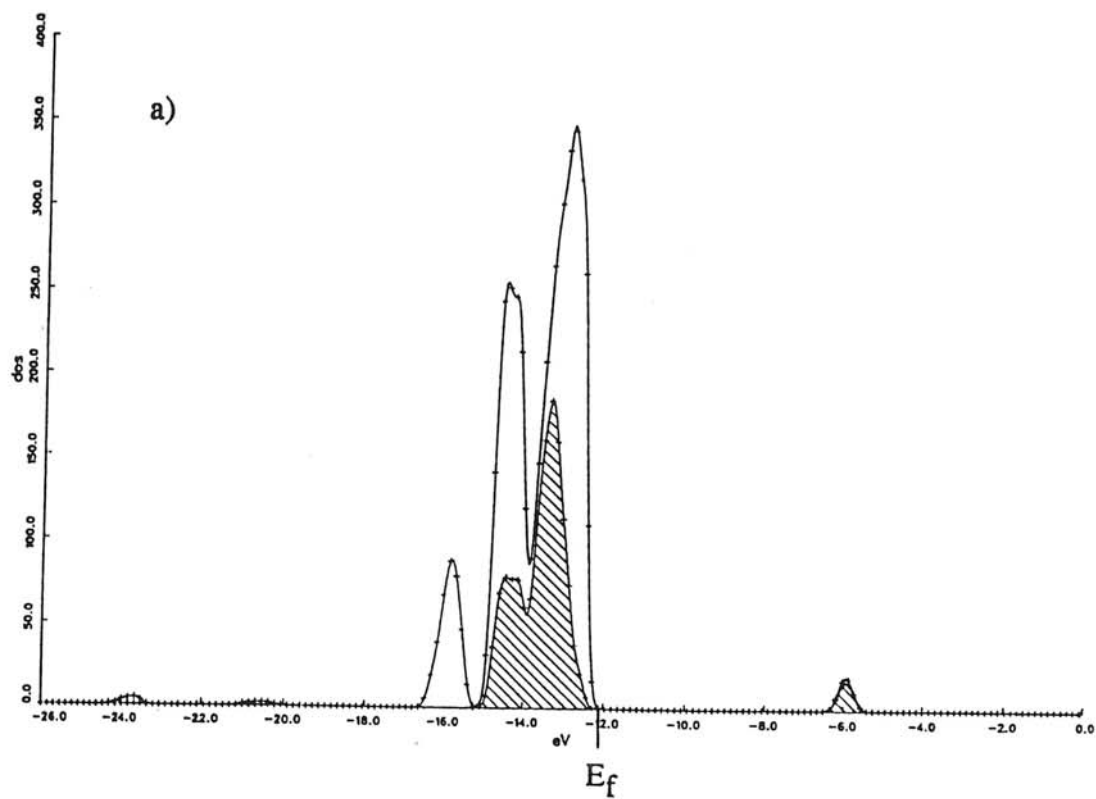


Figure I.13 - Li_3BS_3 : densités d'états en TB-EHT
 a) densités d'états partielles des orbitales p des atomes de soufre - densités d'états partielles des orbitales p_π des atomes de soufre (zone hâchurée)
 b) densités d'états partielles des orbitales p_π des atomes de soufre - densités d'états partielles des orbitales p_π des atomes de bore (zone hâchurée)

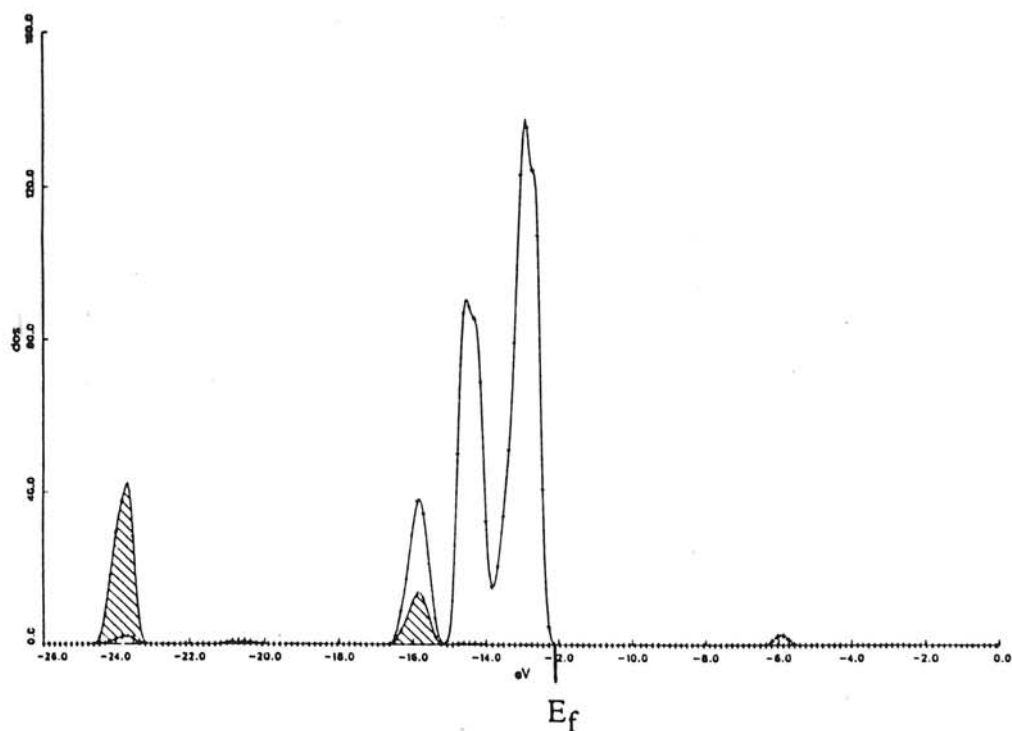


Figure I.14 - Li_3BS_3 : densités d'états en TB-EHT
densités d'états partielles des orbitales $p\sigma$ des atomes de soufre - densités d'états partielles des orbitales s des atomes de bore (zone hachurée)

3.22- Analyse de population

De façon parallèle à ce qui a été fait en méthode ab initio nous avons examiné les charges nettes sur les atomes évaluées à l'issue du calcul effectué en méthode TB-EHT sur Li_3BS_3 .

Les résultats obtenus dans cette modélisation périodique pour Li_3BS_3 ainsi que ceux précédemment déterminés dans des conditions de calcul similaires pour B_2S_3 et Li_2S sont présentés dans le tableau I.4.

	Li_3BS_3	B_2S_3	Li_2S
$q_{\text{nette}}(\text{B})$	+0,6	+0,55 - +0,64	
$q_{\text{nette}}(\text{S})$	-0,74 - -0,76	-0,37 - -0,43	-1,22
$q_{\text{nette}}(\text{Li})$	+0,53 - +0,61		+0,61

Tableau I.4 - Analyse de population en méthode TB-EHT
Charges nettes sur les atomes.

Les charges nettes sur les atomes sont évidemment différentes de celles obtenues en méthode ab-initio mais il est intéressant de constater :

- que les polarités sont similaires B^+-S^- dans B_2S_3 , $B^+-S^- \dots Li^+$ dans Li_3BS_3
- que les évolutions sont du même type avec par exemple des charges nettes sur les atomes de soufre de plus en plus négatives lorsqu'on passe de B_2S_3 à Li_3BS_3 puis à Li_2S .

3.3- Analyse du spectre de valence XPS de Li_3BS_3 cristal

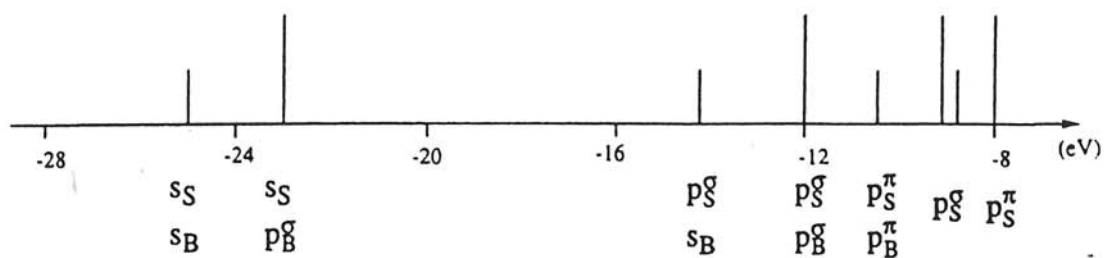
Le spectre de valence obtenu pour le cristal Li_3BS_3 entre 0 et 20 eV est présenté dans la figure I.15b. Le massif du côté des basses énergies de liaison correspond à trois structurations A, B, C bien résolues dont les maxima se situent à 3,1, 5,7 et 7,8 eV. Le massif du côté des hautes énergies de liaison d'intensité moindre se désomme d'après l'allure de la courbe expérimentale en deux composantes avec des maxima à 13 et 16 eV.

A partir des densités d'états partielles précédemment calculées en méthode TB-EHT, en prenant en compte la modulation par les sections efficaces de photoionisation un spectre théorique a été calculé et confronté à la même échelle au spectre expérimental.

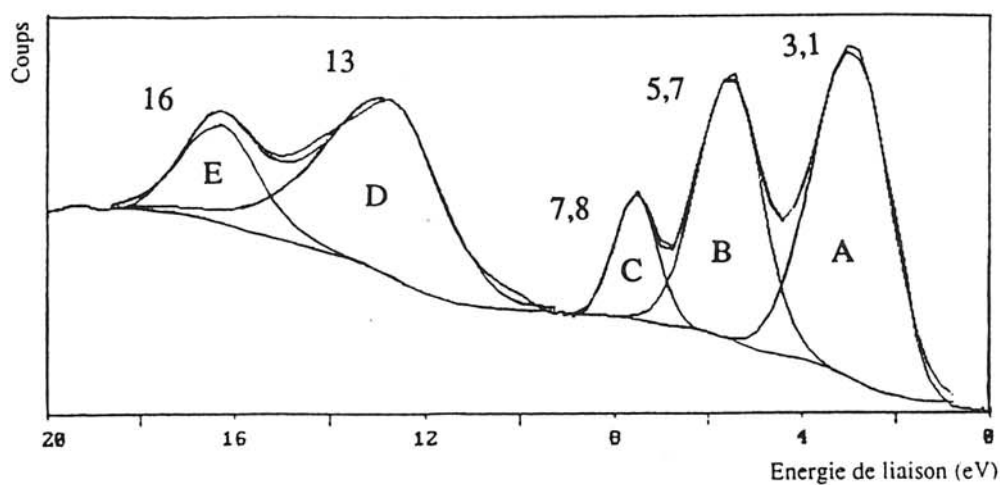
Comme le fait apparaître un examen de la figure I.15b-c un bon accord est observé. Les intensités relatives sont correctement traduites et bien que les séparations entre bandes et leurs largeurs relatives soient un peu sous estimées, les structurations observées au niveau du spectre expérimental sont aisément caractérisées et attribuées à partir des densités d'états modulées..

Les bandes à 3,1 (A) et 5,7 eV (B) recouvrent des ionisations de type σ et π ; les ionisations σ correspondent à la mise en jeu des paires dans le plan des atomes de soufre ; les ionisations de type π sont associées à des orbitales cristallines faisant intervenir pour la bande à 3,1 eV uniquement les paires p_π des atomes de soufre alors que pour la bande à 5,7 eV elles sont délocalisées sur tous les atomes de soufre et de bore des entités Li_3BS_3 .

a)



b)



c)

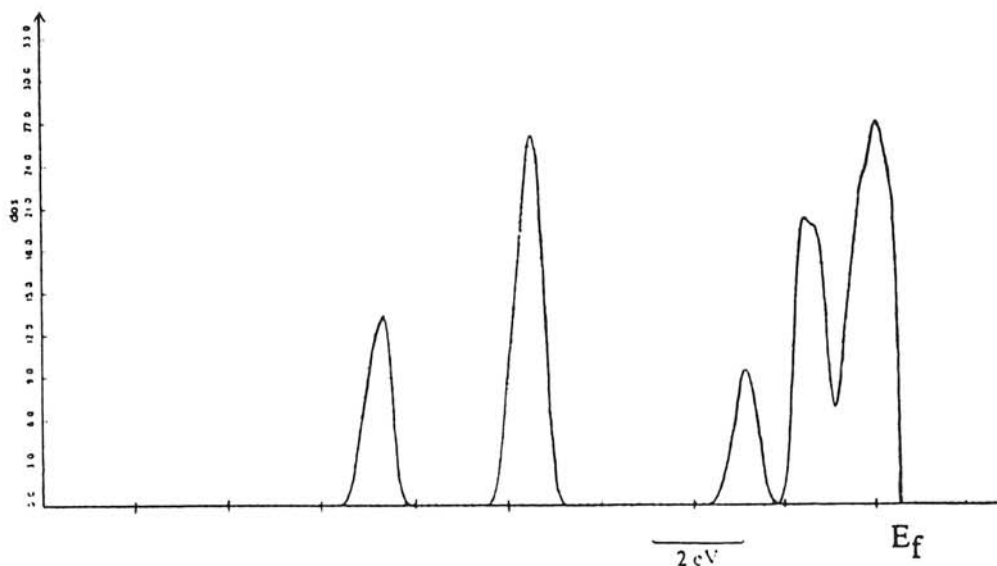


Figure I.15 - Li_3BS_3 : confrontations expérience théorie

- a) séquence des orbitales moléculaires en méthode ab initio
- b) spectre de valence XPS
- c) spectre théorique (densités d'états modulées - méthode TB-EHT)

La structuration de faible intensité à 7,8 eV (C) de type σ a son origine dans des ionisations associées aux interactions $p_{\sigma} S - sB$.

Finalement les bandes D et E à 13 et 16 eV correspondent à la mise en jeu de fortes contributions S_{3s} avec pour la bande à 13 eV une participation des orbitales B_{2p} et pour la bande à 16 eV l'intervention nette des orbitales B_{2s} .

Parallèlement, nous avons confronté dans le cadre du théorème de Koopmans la séquence des orbitales moléculaires obtenues en ab initio pour le cluster Li_3BS_3 (figure I.15a). Dans cette modélisation l'écart entre les deux massifs est surestimé. Les attributions qui peuvent être faites sont tout à fait similaires à celles déduites de l'étude en TB-EHT. Nous notons toutefois au niveau de la bande à 3,1 eV l'intervention des ionisations π avant celles de type σ en ab initio, l'ordre inverse étant observé en méthode TB-EHT.

3.4- Spectres de valence obtenus en XPS pour les verres $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ ($x = 0,6 ; 0,67 ; 0,75$)

Après l'analyse approfondie du cristal Li_3BS_3 nous avons examiné les spectres de valence obtenus en XPS pour les trois compositions vitreuses $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ ($x = 0,6 ; 0,67 ; 0,75$). Ces spectres ont été rassemblés dans la figure I.16 avec celui obtenu pour le cristal Li_3BS_3 .

Pour la composition vitreuse $x = 0,75$ on note un spectre très voisin de celui observé pour le cristal ; nous remarquons que le pic à 5,7 eV est d'intensité nettement plus faible dans le verre et que les intensités relatives des structures à 13 eV et 16 eV sont modifiées.

Il est difficile sur la base des seules données théoriques recueillies pour Li_3BS_3 d'appréhender ces variations ; ceci pourrait résulter d'une différence entre le verre et le cristal au niveau des interactions bore-soufre totalement symétriques puisque l'étude en ab initio a révélé l'intervention de telles interactions précisément au niveau des bandes à 5,7 eV et 16 eV.

Concernant les deux compositions $x = 0,6$ et $x = 0,67$ il est intéressant de constater que l'on retrouve les traits caractéristiques du spectre de Li_3BS_3 , ce qui est la preuve de l'existence majoritaire dans ces compositions d'entités $(B-S_{np})$ similaires à celles de la composition $x = 0,75$; toutefois la moins bonne résolution observée peut s'interpréter par la présence minoritaire d'autres motifs borosulfurés.

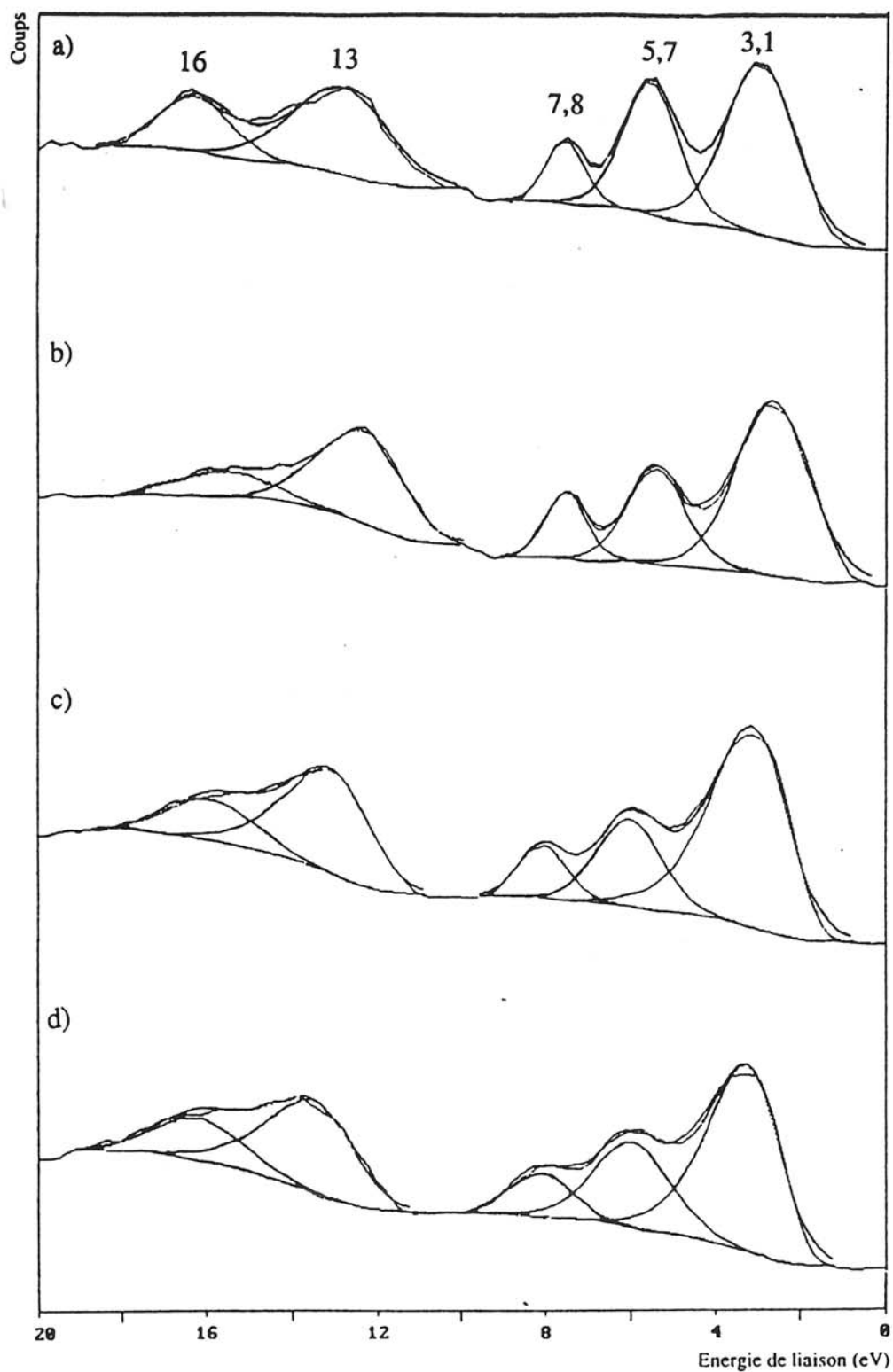


Figure I.16 - Spectres de valence de Li_3BS_3 (a) et des compositions vitreuses $x = 0,75$ (b), $0,67$ (c), $0,60$ (d)

CONCLUSION

L'étude effectuée en XPS sur les compositions vitreuses $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ ($x = 0,375 ; 0,6 \leq x \leq 0,75$) après fracture sous ultra-vide juste avant l'analyse a permis une exploitation précise des pics de coeur S_{2p}

- pour le binaire $x = 0,375$ les résultats obtenus mettent en évidence des caractéristiques similaires pour le verre et pour la forme cristallisée de même composition ; deux types d'atomes de soufre divalents et trivalents ont été identifiés dans des proportions respectives de 78 % et 22 %

$$\begin{aligned} E_I (S_p - BIV) \text{ (divalent)} &: 162,4 - 163,7 \text{ eV} \\ E_I (S_p - BIV) \text{ (trivalent)} &: 163,4 - 164,6 \text{ eV} \end{aligned}$$

- pour les compositions vitreuses $x = 0,6, 0,67$ et $0,75$ trois types d'atomes de soufre ont été caractérisés, l'un de type non pontant et deux de type pontant :

$$\begin{aligned} E_I (S_{np}) &\sim 161,8 - 163 \text{ eV} \\ E_I (S_p - BIV) &= 162,1 - 163,4 \text{ eV} \\ E_I (S_p - BIII) &= 162,7 - 164 \text{ eV} \end{aligned}$$

L'évolution des pourcentages atomiques associés constitue une preuve directe d'une quantité d'atomes de soufre non-pontants qui va croissant lorsqu'on passe de $x = 0,63$ à $x = 0,75$; ces résultats confirment ainsi ce qui avait pu être déduit des mesures effectuées en RMN.

Parallèlement, l'exploitation des résultats de la modélisation théorique en cluster sur l'espèce cristallisée Li_3BS_3 a permis de préciser les caractéristiques électroniques de ce motif

- la polarité est de type $B^+-S^--Li^+$
- les atomes de soufre présentent un excédent de charge en σ et un défaut en π ; l'excédent en σ est plus important que dans le cas du formateur B_2S_3 car au transfert $B \rightarrow S$ vient s'ajouter un transfert important $Li \rightarrow S$; le défaut en π est lié aux interactions entre les paires des atomes de soufre et les orbitales vacantes de même symétrie des atomes de bore.

Par ailleurs, des résultats très voisins ont été obtenus pour les clusters constitués d'un ou de deux motifs Li_3BS_3 ; cette quasi identité des paramètres géométriques optimisés, des distributions de charge sur les atomes et des séquences d'orbitales moléculaires traduisent de faibles interactions intermotifs et un caractère localisé des interactions intramotifs.

L'analyse du spectre de valence XPS de Li_3BS_3 a mis en évidence des structurations très bien résolues attribuables dans le cadre de la modélisation périodique mais également sur la base du modèle cluster

- les deux premières bandes à 3,1 eV et 5,7 eV recouvrent des ionisations σ et π ; l'éclatement entre ces deux structurations est lié aux interactions de type π avec des ionisations faisant intervenir uniquement les atomes de soufre pour la bande à 3,1 eV et délocalisées sur les atomes de soufre et de bore pour la bande à 5,7 eV, visualisant ainsi l'interaction stabilisante occupée virtuelle $p_\pi\text{S} \rightarrow p^*_\pi\text{B}$

- la bande à 7,8 eV est à caractère σ , l'éclatement par rapport aux précédentes étant associé à des interactions $p_\sigma\text{S} \rightarrow s\text{B}$

- les bandes à 13 et 16 eV correspondent à la mise en jeu de fortes contributions S_{3s} , l'éclatement étant lié à des interactions différentes avec les atomes de bore : interactions $\text{S}_{3s} - \text{B}_{2p}$ pour la bande à 13 eV et $\text{S}_{3s} - \text{B}_{2s}$ pour celle à 16 eV.

L'analyse des spectres de valence pour les trois compositions vitreuses $x = 0,6$; $0,67$; $0,75$ a confirmé la prédominance dans ces trois verres des motifs $(\text{B}-\text{S}_{\text{np}})$ et leur quantité croissante lorsqu'on passe de $x = 0,6$ à $x = 0,75$.

Bibliographie

- 1 a) P. Hagemuller et F. Chopin, C.R. Acad. Sci., 255 (1962) 2259
b) P. Hagemuller et F. Chopin, C.R. Acad. Sci., 256 (1963) 5578
- 2 a) H.Y. Chen, Ph. D. Thesi University of Kansas (1969)
b) H.Y. Chen et P.W. Gilles, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2309
c) H.Y. Chen, B.R. Conard et P.W. Gilles, Inorg. Chem., 9 (1970) 1776
d) H.Y. Chen et P.W. Gilles, J. Phys. Chem. Soc., 76 (1972) 2035
- 3 H. Diercks et B. Krebs, Angewandte Chemie International Edition English, 16 (1977) 313
- 4 K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Menetrier et A. Levasseur, J. Non Cryst. Solids, 128 (1991) 13 et références citées
- 5 M. Menetrier, A. Hojjaji, A. Levasseur, M. Couzi et K.J. Rao, Phys. Chem. Glasses, 33 (1992) 222 et références citées
- 6 A. Hojjaji, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1990)
- 7 C. Estournes, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1992)
- 8 P. Vinatier, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1995)
- 9 H. Bouilh, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (1995)
- 10 P. Zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne et W. Müller Warmuth, Solid State Ionics, 43 (1990) 133
- 11 J.F. Ducel, J.J. Videau, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, Phys. Chem. Glasses, (1995)
- 12 J. Krogh-Moe, Acta Cryst., b30 (1974) 578
- 13 a) R. Gresch, W. Müller Warmuth et H. Dutz, J. of Non Cryst. Solids, 34 (1979) 127
b) Y. Kaneko, Yogyo-Kyokai Shi, 88 (1980) 440
c) R. Brukner, H.U. Chin, H. Goretzki et M. Sammet, J. of Non Cryst. Solids, 42 (1980) 49

CHAPITRE 2

—

**CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE
PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X
DES SYSTEMES BINAIRES (1-x) As₂S₃ - x Li₂S**

INTRODUCTION

Contrairement à son homologue B_2S_3 les différentes études réalisées sur le formateur As_2S_3 ont permis de définir de façon précise un ordre à courte distance. As_2S_3 est constitué d'un enchaînement d'entités pyramidales As_2S_3 tout comme GeS_2 ou SiS_2 sont formés de successions d'entités de base de type tétraédrique.

Les travaux effectués sur les binaires $(1-x) As_2S_3 \times Li_2S$ ont mis en évidence :

- un domaine vitreux de faible envergure $0,67 \leq x \leq 0,75$
- deux phases cristallisées inédites $LiAsS_2$ ($x = 0,5$) et Li_3AsS_3 ($x = 0,75$).

Les analyses structurales effectuées sur ces deux dernières compositions ont montré, pour Li_3AsS_3 l'existence de pyramides AsS_3 avec tous les atomes de soufre non pontants, alors que pour $LiAsS_2$ des atomes de soufre à la fois pontants et non pontants paraissent avoir été caractérisés.

Pour les compositions vitreuses peu d'hypothèses structurales ont été formulées, mais des travaux récents en spectroscopie infrarouge et Raman ont montré :

- l'existence pour le verre $x = 0,75$ comme pour la phase cristallisée de même composition d'unités pyramidales AsS_3 ,
- la présence pour les autres compositions à côté de ces entités AsS_3 d'autres unités structurales.

Par ailleurs, les évolutions avec le taux de Li_2S de l'énergie d'activation, du facteur préexponentiel et de la conductivité peuvent s'interpréter par la présence d'une quantité de plus en plus importante d'atomes de soufre non pontants porteurs de charges négatives et piégeant les atomes de lithium.

Nous avons entrepris l'étude en XPS des compositions $(1-x) As_2S_3 \times Li_2S$ selon une démarche similaire à celle adoptée pour l'analyse des homologues thioborates.

Après un rappel des résultats obtenus pour As_2S_3 , nous présentons ceux concernant les différentes compositions examinées dans le cadre de cette étude ($x = 0,5$; $x = 0,67$; $x = 0,7$; $x = 0,75$).

Cet ensemble est complété par l'analyse des données déduites des études théoriques sur la phase Li_3AsS_3 et des comparaisons expérience-théorie concernant en particulier les spectres de valence XPS. Au cours de cette analyse, nous avons confronté les caractéristiques électroniques des entités thioborates et thioarséniées.

1.- FORMATEUR DE BASE As_2S_3

Nous rappelons brièvement les principaux résultats obtenus lors de travaux antérieurs sur As_2S_3 formateur de base de verres arséniés en précisant en particulier les données reportées lors d'études réalisées en XPS sur ce matériau.

As_2S_3 cristallisé

A l'inverse de B_2S_3 , la structure de As_2S_3 , trisulfure d'arsenic ou orpiment, est bien connue depuis de nombreuses années¹. As_2S_3 cristallise dans le système monoclinique ($a = 11,87 \text{ \AA}$; $b = 5,382 \text{ \AA}$; $c = 5,348 \text{ \AA}$; $\beta = 113^\circ 36'$). Chaque atome d'arsenic, lié à trois atomes de soufre se trouve au sommet d'une pyramide. Les pyramides sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'un atome de soufre. La liaison moyenne As-S est de l'ordre de $2,24 \text{ \AA}$.

Les entités pyramidales AsS_3 s'arrangent de façon à former des chaînes hélicoïdales, le long de l'axe c . Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'atomes de soufre pontants (figure II.1).

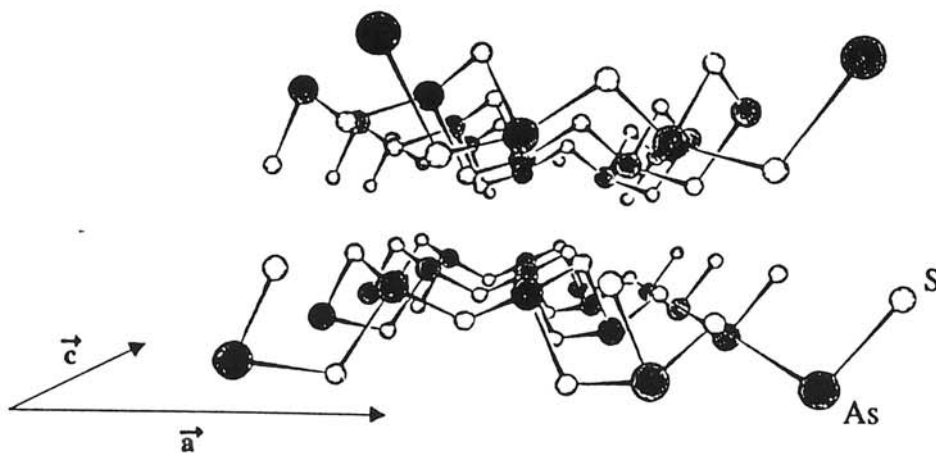


Figure II.1 - Structure cristalline de As_2S_3

Un tel arrangement assure une structure lamellaire à As_2S_3 . Les plans, formés par les chaînes hélicoïdales reliées entre elles, sont parallèles au plan (o, \vec{a}, \vec{c}) (figure II.1). Les très faibles liaisons entre les plans (dues aux interactions de Van der Waals) facilitent le clivage des cristaux de As_2S_3 . La distance entre les plans est de l'ordre de $3,56 \text{ \AA}$.

Différentes études physicochimiques ont été réalisées sur des cristaux naturels de As_2S_3 ; le caractère bidimensionnel a été pressenti en particulier à partir d'études infrarouge et Raman².

As_2S_3 amorphe

A l'état amorphe, As_2S_3 présente des propriétés intéressantes et en particulier une bi-stabilité qui se manifeste par un effet photoinduit réversible.

De nombreux travaux³⁻¹⁵ ont eu pour but de préciser les caractéristiques structurales de ce matériau vitreux en cherchant dans certains cas, à dégager les modifications à l'origine du phénomène de photoinduction.

Les premières études physicochimiques^{3,4} ont rapidement permis d'admettre que, tout comme dans le matériau cristallisé, ce sont des chaînes hélicoïdales d'entités pyramidales AsS_3 qui constituent la structure de As_2S_3 amorphe.

Au delà de cet ordre à courte distance, des hypothèses assez contradictoires ont été formulées suite à différents travaux expérimentaux. Sur la base d'une étude détaillée des structures vibrationnelles dans le cristal et des spectres infrarouge et Raman du verre des structures planes de chaînes As-S-As-S-As ont été invoquées ; d'autres auteurs ont suggéré l'intervention de macrocycles à douze atomes avec alternance d'atomes de soufre et d'arsenic.

Ultérieurement, Yang et coll⁷ ont effectué des mesures EXAFS au seuil d'absorption de l'arsenic ; ils ont établi :

- que la distance As-S était de 2,28 Å
- que la distance entre atomes de soufre seconds voisins était de 3,52 Å
- que les angles S-As-S et As-S-As étaient respectivement de 100,9° et 101,3°.

D'autres travaux ont été réalisés récemment¹³⁻¹⁵. Zhou et coll¹⁵ ont en particulier par le biais d'une étude DAXS (Differential Anomalous X-ray Scattering) pu établir des corrélations jusqu'à 7 Å environ essentiellement de type As-As ; il semblerait d'après ces analyses que l'ensemble de la structure de As_2S_3 amorphe évoluerait après le phénomène de photoinduction vers un état de plus grand désordre.

Les difficultés des travaux expérimentaux à préciser la structure la plus représentative du matériau vitreux ont conduit à la réalisation de calculs de mécanique moléculaire. Diverses modélisations plus ou moins élaborées en fonction du nombre d'atomes choisis et des degrés de relaxation autorisés ont été utilisées⁸⁻¹⁰.

L'étude la plus approfondie a été effectuée par Brabec¹² qui a pris en compte de façon explicite des densités électroniques associées aux paires des atomes de soufre. La considération d'un nombre très important d'atomes (1790 atomes) en diminuant les effets de bord a permis l'obtention de résultats en bon accord avec les données expérimentales

d_{As-S} (valeur moyenne)	= 2,3 Å	(exp. : 2,28 Å)
d_{S-S} (valeur moyenne)	= 3,5 Å	(exp. : 3,52 Å)
S-AsS (valeur moyenne)	= 103°	(exp. : 100,9°)
As-S-As (valeur moyenne)	= 102,6°	(exp. : 101,3 Å)

Les conclusions de cette étude peuvent être résumées en trois points essentiels :

- As_2S_3 amorphe est constitué d'unités hélicoïdales liées entre elles par des atomes de soufre pontants comme dans le cristal
- dans As_2S_3 amorphe, les axes des hélices ne sont plus parallèles comme dans le cristal ce qui correspond à une torsion aléatoire des liaisons mettant en jeu des atomes de soufre pontants
- il n'y a pas incompatibilité entre l'existence de cycles à six chaînons et le modèle hélicoïdal mais aucun élément en faveur d'une structure plane ou pontée ne paraît s'imposer.

Quelques modélisations de ce matériau ont été effectuées récemment¹⁶ à l'aide de calculs ab initio (base LANL1DZ). A partir de clusters constitués de deux puis de trois pyramides AsS_3 , les calculs réalisés avec optimisation des paramètres géométriques ont mis en évidence :

- un enchaînement préférentiel similaire à celui proposé par Brabec (figure II.2)
- des paramètres géométriques en bon accord avec les données expérimentales à l'exception de l'angle As-S-As de valeur trop importante, ceci étant vraisemblablement dû à un cluster de taille trop limitée (trois pyramides)

d_{As-S} (valeur moyenne) = 2,28 Å
 d_{S-S} (valeur moyenne) = 3,56 Å
 $S-As-S$ (valeur moyenne) = 103°
 $As-S-As$ (valeur moyenne) = 108°

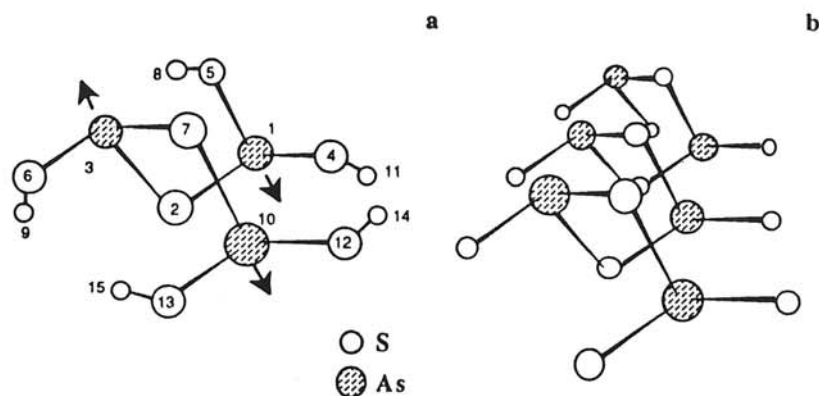


Figure II.2 - a) Fragment $As_3S_7H_5$ (3 pyramides AsS_3)
b) Chaîne hélicoïdale proposée pour As_2S_3 amorphe par Brabec
(Les flèches symbolisent la direction des paires des atomes d'arsenic)

Parallèlement une étude a été effectuée en XPS sur le matériau vitreux après fracture sous ultravide et examen sur la tranche immédiatement après fracture.

Les résultats obtenus ont montré l'existence dans ce verre d'un seul type d'atome de soufre et d'un seul type d'atome d'arsenic

$$E_{1As3p_{3/2-1/2}} : 142,7 - 147,6 \text{ eV}$$

$$E_{1As3d_{5/2-3/2}} : 43,6 - 44,3 \text{ eV}$$

$$E_{1S2p_{3/2-1/2}} : 162,5 - 163,7 \text{ eV}$$

Lorsqu'on passe de B_2S_3 à As_2S_3 l'augmentation de charge négative sur les atomes de soufre est cohérente avec le déplacement observé pour le pic S_{2p} vers les basses énergies de liaison.

$$B_2S_3 \quad E_{1S2p} = 163,3 - 164,5 \text{ eV} \quad q_S = -0,10 ; -0,2$$

$$= 163,8 - 165 \text{ eV}$$

$$As_2S_3 \quad E_{1S2p} = 162,5 - 163,7 \text{ eV} \quad q_S = -0,47$$

2.- ANALYSE PAR XPS DES CRISTAUX LiAsS_2 et Li_3AsS_3

Deux phases cristallisées originales LiAsS_2 et Li_3AsS_3 ont été récemment élaborées par Do-Young Seung¹⁷. A côté des analyses structurales, des études par spectroscopie infrarouge et Raman ont été réalisées ; toutefois, compte tenu du faible nombre de données de référence disponibles seuls des groupes de pics ont pu être attribués.

Une étude en XPS de ces deux phases cristallisées a été effectuée.

2.1- LiAsS_2 (0,5 Li_2S - 0,5 As_2S_3)

Do-Young Seung a approché la structure de cette phase particulière. LiAsS_2 cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace Cc, $a = 11,869 \text{ \AA}$, $b = 5,382 \text{ \AA}$, $c = 5,348 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ 36'$). Toutefois, certaines réserves ont été émises quant à la fiabilité des positions atomiques du lithium, les facteurs de corrélation calculés ne sont pas très satisfaisants mais laissent penser que le réseau formateur est exact. Néanmoins, la structure déterminée semble bien vérifier la formulation LiAsS_2 .

Les pyramides AsS_3 sont conservées mais leur arrangement diffère par rapport à As_2S_3 . Les pyramides sont reliées entre elles par l'intermédiaire de deux atomes de soufre pontant le long de l'axe c. Le troisième atome de soufre de chaque pyramide est non pontant et se trouve lié à un atome de lithium (figure II.3). L'atome de soufre non pontant se distingue aussi des autres atomes de soufre par une distance As-S un peu plus courte (2,21 Å contre 2,33 Å). Il y aurait donc dans ce cristal autant d'atomes de soufre pontants que non pontants.

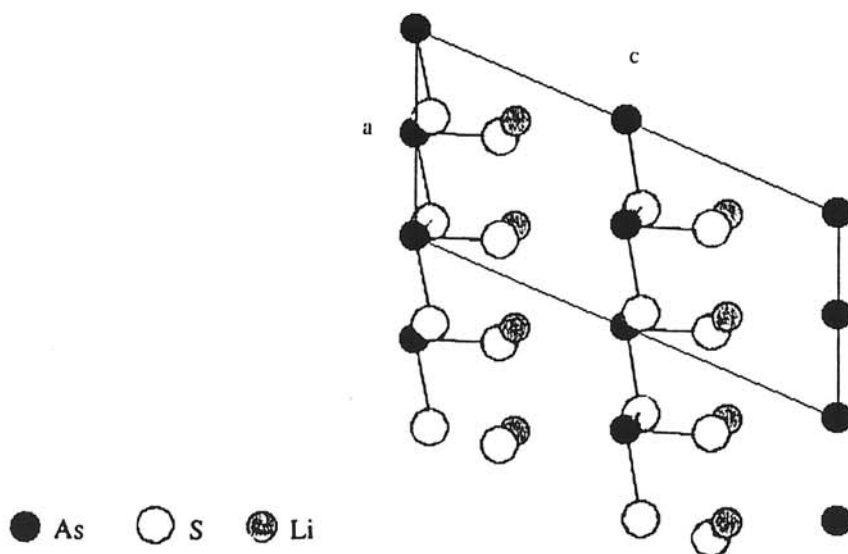


Figure II.3 - Structure de LiAsS_2

L'analyse des résultats obtenus en XPS (tableau II.1) pour ce composé a mis en évidence un seul type d'atome d'arsenic (figure II.4a).

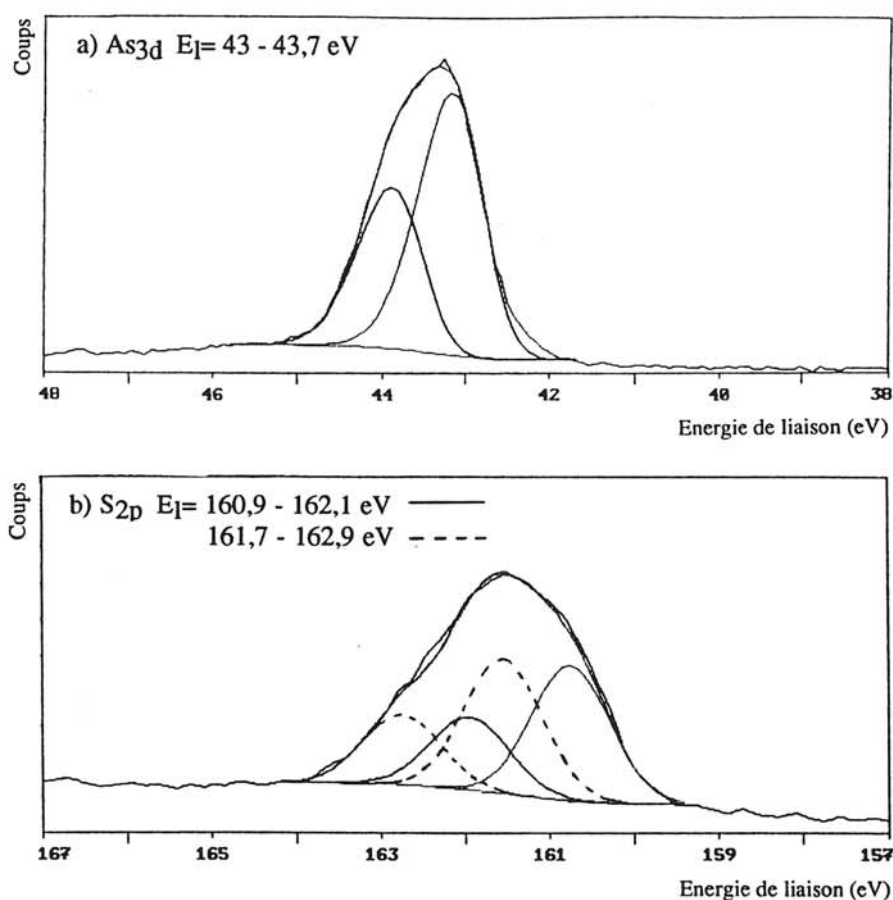


Figure II.4 - LiAs₂ : pics As_{3d} (a) et S_{2p} (b)

Par contre, le massif large observé au niveau du pic S_{2p} (figure II.4b) correspond à la présence de deux doublets ; compte tenu des valeurs moyennes acceptables pour les largeurs à mi-hauteur des pics, pour les rapports d'intensité entre les composantes d'un doublet et pour les écarts énergétiques entre ces composantes les énergies de liaison associées à ces deux doublets ont pu être précisées. Le doublet du côté des basses énergies de liaison (160,9 - 162,1 eV) est attribué aux atomes de soufre non pontants à caractère plus négatif que les atomes de soufre pontants associés au doublet vers les hautes énergies de liaison (161,7 - 162,8 eV). Des valeurs respectives de 51 % et 49 % ont été déterminées pour les pourcentages relatifs de ces deux types d'atomes de soufre.

Les résultats obtenus en XPS ne paraissent pas en désaccord avec les caractéristiques structurales proposées par Do-Young Seung.

2.2- Li_3AsS_3 (0,75 Li_2S - 0,25 As_2S_3)

La détermination de la structure de cette phase n'a souffert d'aucune ambiguïté. Tout comme Li_3BS_3 , Li_3AsS_3 cristallise dans le système orthorhombique ; le groupe d'espace et les paramètres de maille élémentaire sont modifiés (groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ $a = 8,0522 \text{ \AA}$, $b = 6,6323 \text{ \AA}$, $c = 9,8146 \text{ \AA}$).

Quatre motifs Li_3AsS_3 sont dénombrés par maille tout comme dans Li_3BS_3 . Les motifs Li_3AsS_3 s'arrangent de telle façon que les pyramides AsS_3 sont interconnectées par l'intermédiaire d'ions lithium (figure II.5). Parmi les trois atomes de lithium d'un motif Li_3AsS_3 , deux atomes (type Li_1) se situent au centre d'un tétraèdre d'atomes de soufre (les distances Li-S variant entre 2,43 et 2,5 \AA) alors que l'autre atome de lithium (type Li_2) se trouve au centre d'un triangle d'atomes de soufre (les distances Li-S variant entre 2,47 et 2,55 \AA). Dans cette structure tous les atomes de soufre sont non-pontants.

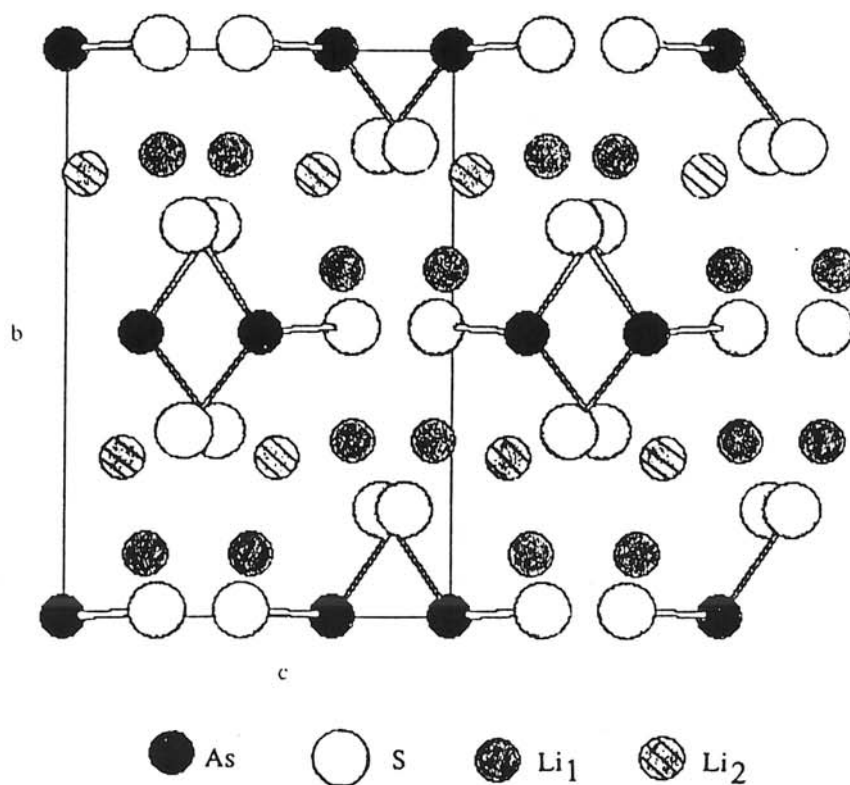


Figure II.5 - Structure de Li_3AsS_3

L'étude effectuée en XPS sur ce cristal a permis de caractériser un seul type d'atome d'arsenic et un seul type d'atome de soufre (tableau II.1 - figure II.6). Ceci est cohérent avec l'existence uniquement d'atomes de soufre non pontants dans cette structure. L'énergie de liaison associée au doublet S_{2p} correspondant est équivalente à celle caractérisant les atomes de soufre de Li_2S ce qui révèle le caractère fortement négatif des atomes de soufre dans Li_3AsS_3 ; rappelons que pour Li_3BS_3 ne présentant également que des atomes de soufre non pontants une valeur nettement plus élevée avait été obtenue (161,3 - 162,5 eV).

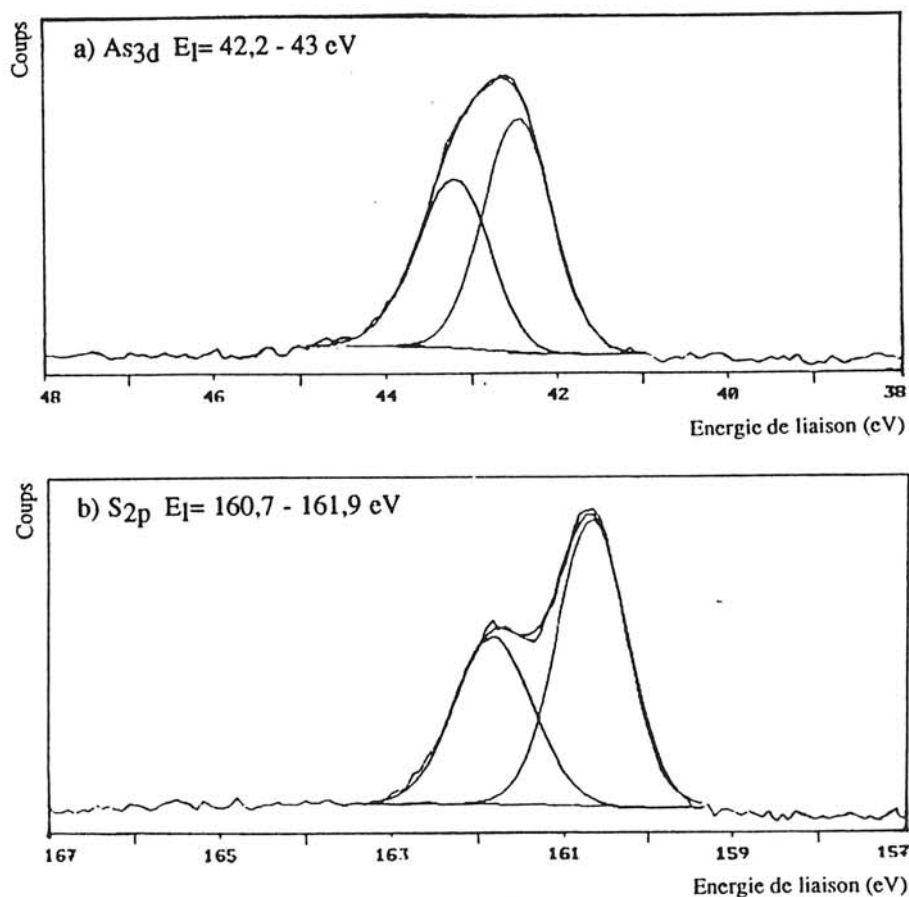


Figure II.6 - Li_3AsS_3 : pics As_{3d} (a) et S_{2p} (b)

	As3d _{5/2-3/2}			S _{2p} _{3/2-1/2}		
As ₂ S ₃	43,6 - (1)	44,3 (1)	100 %	162,5 - (1)	163,7 (1)	100 %
Cristal LiAsS ₂ (x = 0,5)	43 - (0,9)	43,7 (0,9)	100 %	160,9 - (1)	162,1 (1)	51 %
				161,7 - (1,1)	162,9 (1,1)	49 %
(1-x) As ₂ S ₃ xLi ₂ S (x = 0,67)	42,6 - (1)	43,3 (1)	100 %	160,9 - (1)	162,1 (1)	78 %
				161,5 - (1)	162,6 (1)	22 %
(1-x) As ₂ S ₃ xLi ₂ S (x = 0,7)	42,5 - (1)	43,2 (1)	100 %	160,9 - (1)	162,1 (1)	88 %
				161,6 - (1)	162,7 (1)	12 %
(1-x) As ₂ S ₃ xLi ₂ S (x = 0,75)	42,2 - (1)	42,9 (1)	100 %	160,7 - (1)	161,9 (1)	100 %
Cristal Li ₃ AsS ₃ (x = 0,75)	42,2 - (1)	43 (1)	100 %	160,7 - (1)	161,9 (1)	100 %
Li ₂ S				160,7 - (1,2)	161,9 (1,2)	100 %

**Tableau II.1 - Energies de liaison (eV) des pics As_{3d} et S_{2p}
dans les composés examinés (largeur à mi-hauteur des pics désommés)
pourcentages atomiques**

3.- ANALYSE PAR XPS DES VERRES BINAIRES

(1-x) Li₂S-x As₂S₃ (0,67 ≤ x ≤ 0,75)

Les travaux effectués récemment sur ces verres binaires par Shastry¹⁷ et Do Young Seung¹⁸ ont mis en évidence un domaine vitreux relativement modeste, caractérisé par :

- l'existence pour la phase vitreuse x = 0,75 tout comme pour la phase cristallisée de même composition uniquement d'unités pyramidales AsS₃
- la présence pour les autres compositions vitreuses d'autres unités structurales .

Trois verres binaires ont été examinés par XPS associés à des valeurs x = 0,67, x = 0,7, x = 0,75. Les données obtenues sont rassemblées dans le tableau II.1 et les figures II.7 et II.8. Etant donné les difficultés d'élaboration de ces verres et bien qu'ils soient moins hygroscopiques que leurs homologues thioborates, de nombreux essais ont été nécessaires ; des teneurs en oxygène d'environ 6 % et en carbone d'environ 20 % ont été déterminées.

Dans tous les cas exploitables, un seul type d'atome d'arsenic a été caractérisé. Lorsque la teneur en oxygène dépasse 25 % un deuxième doublet As_{3d} est observé, son énergie de liaison étant caractéristique d'un environnement oxygéné de l'arsenic type As₂O₃. Comme précédemment pour le pic B_{1s}, un déplacement vers les basses énergies de liaison du doublet As_{3d} est observé lorsque la teneur en lithium croît.

L'évolution de l'allure du pic S_{2p} nécessite l'introduction à côté du doublet caractéristique des atomes de soufre non pontants d'un deuxième doublet vers les plus hautes énergies de liaison, ces deux doublets suffisent pour rendre compte du spectre expérimental. Ceci nous conduit à envisager l'existence majoritaire d'atomes de soufre non pontants mais également en proportion nettement inférieure d'un autre type d'atome de soufre ; il s'agit très vraisemblablement d'atomes de soufre pontants compte tenu de l'énergie de liaison du doublet supplémentaire traduisant des atomes de soufre à caractère moins négatif que les atomes de soufre non pontants.

Ces résultats mettant en évidence la présence d'atomes de soufre pontants et non pontants dans ces verres arséniés ont permis de préciser les conclusions antérieures concernant l'existence d'autres unités structurales.

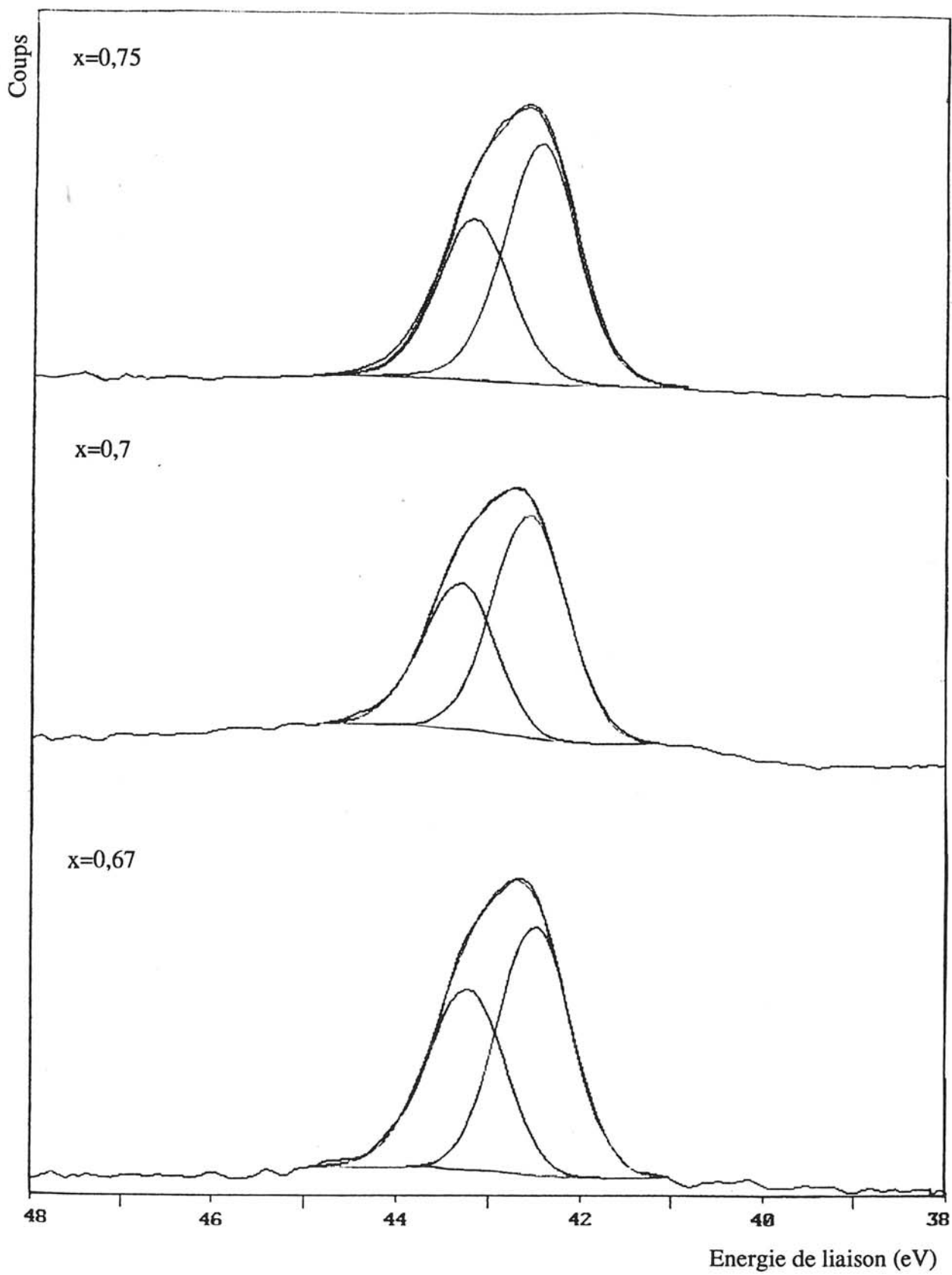


Figure II.7 - Pics As_{3d} dans les verres binaires (1-x) As₂S₃ x Li₂S

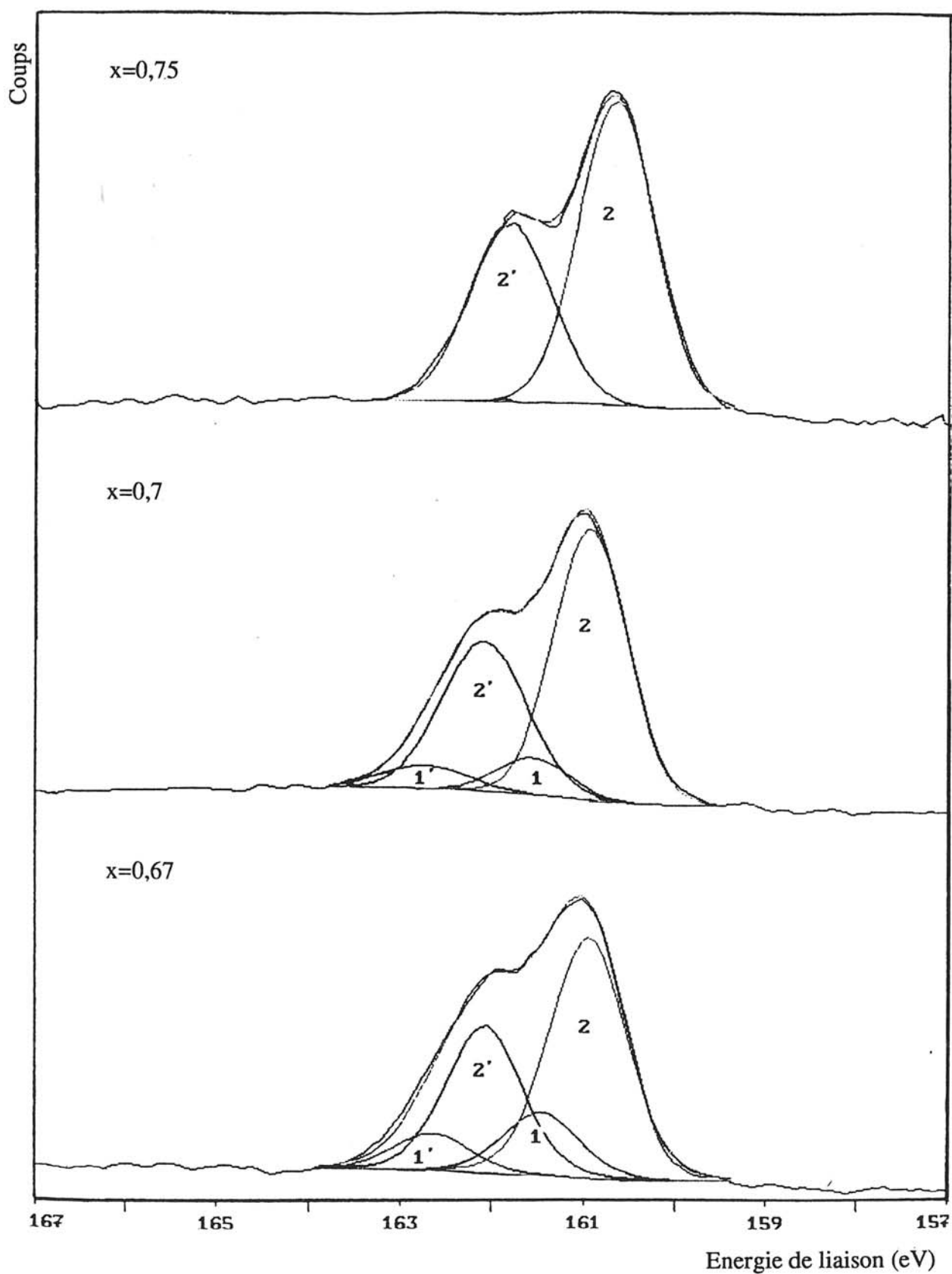


Figure II.8 - Pics S_{2p} dans les verres binaires (1-x) As₂S₃ x Li₂S

4.- ANALYSE THEORIQUE DU CRISTAL DE COMPOSITION Li_3AsS_3

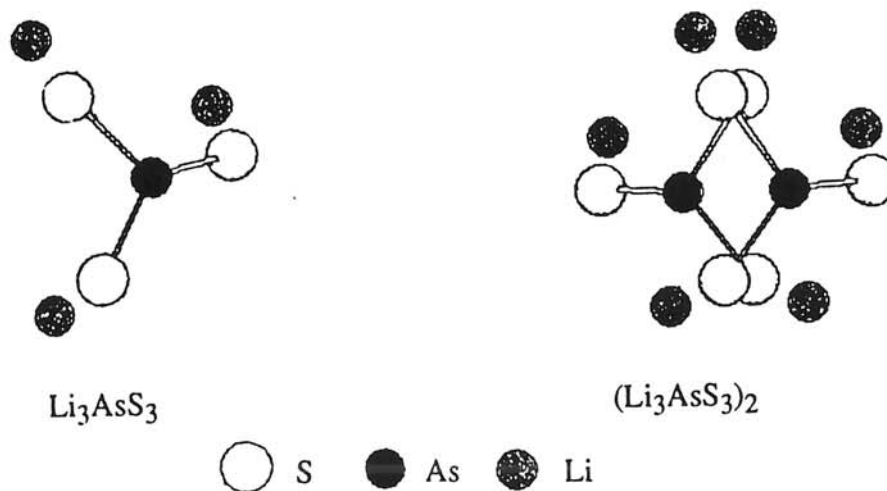
Des données structurales précises ayant été obtenues pour le cristal de composition Li_3AsS_3 nous avons entrepris une analyse approfondie de cette phase particulière selon une démarche similaire à celle antérieurement utilisée pour l'étude de Li_3BS_3 .

Afin de mieux appréhender la structure électronique de ce matériau, deux types d'approche ont été réalisées :

- des calculs ab initio (base LANLIDZ) en modèle cluster
- des calculs périodiques en méthode TB-EHT.

4.1- Modèle cluster - calculs ab initio

Nous avons procédé à l'analyse de deux clusters correspondant à un puis deux motifs soit $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)$ et $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$. Ce choix avait pour but comme précédemment d'analyser l'influence mutuelle de deux motifs au niveau des paramètres géométriques optimisés et de la distribution de charges.



4.11- Paramètres géométriques optimisés

Dans le cas d'un motif Li_3AsS_3 , tous les paramètres géométriques ont été optimisés.

Pour le traitement de deux motifs en dépit de l'utilisation de pseudo-potentiels, le nombre de degrés de liberté trop important nous a conduits à ne prendre en compte pour l'optimisation que les angles dièdres gouvernant les positions des atomes de lithium ; pour

les autres paramètres géométriques nous avons adopté les valeurs déduites de l'étude d'un motif.

Comme le fait apparaître un examen du tableau II.2, la confrontation expérience-théorie est assez satisfaisante compte tenu des plages de valeurs déterminées expérimentalement.

	Li_3AsS_3	$(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$	Données expérimentales
$d_{\text{As-S}} (\text{Å})$	2,25	2,24	2,24 - 2,27
$d_{\text{Li-S}} (\text{Å})$	2,55	2,6	2,44 - 2,47
S-As-S ($^\circ$)	100,3	100	101 - 103
S-Li-S ($^\circ$)	85 - 112	88-115	91 - 122
$d_{\text{As-As}} (\text{Å})$		4,5	4,4

As_2S_3 : $d_{\text{As-S}} = 2,28 \text{ Å}$ (exp. = 2,28 Å), S-As-S = 103° (exp. = $100,9^\circ$),
As-S-As = 108° (exp. = $101,3^\circ$)

Tableau II.2 - Paramètres géométriques optimisés (ab initio base LANL1DZ) pour les deux clusters $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)$ et $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$

Les faibles changements observés lorsqu'on passe de As_2S_3 à Li_3AsS_3 au niveau de la longueur As-S (raccourcissement) et de l'angle SAsS (diminution) sont bien traduits ; rappelons que dans le cas de As_2S_3 la plus mauvaise estimation concernait l'angle AsSAs qui n'existe plus dans le cas de Li_3AsS_3 .

Il est intéressant de remarquer la situation des atomes de lithium. En effet, quel que soit le point de départ choisi un résultat identique est obtenu à l'issue de l'optimisation : un atome de lithium a toujours tendance à se mettre au voisinage de deux et même trois (dans $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$) atomes de soufre. Ce résultat au niveau du cluster permet d'appréhender la situation du lithium dans le matériau Li_3AsS_3 en site tétraédrique ou au centre d'un triangle d'atomes de soufre.

4.12- Analyse de la structure électronique

Les résultats d'une analyse de population selon Mulliken sont présentés dans le tableau II.3 pour les deux clusters (Li_3AsS_3 et $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$) ; à titre de comparaison les charges nettes déterminées pour le cluster de trois pyramides en chaînes représentatif de As_2S_3 ont été ajoutées.

	Li_3AsS_3	$(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$	As_2S_3
$q_{\text{nette}}(\text{As})$	+0,64	+0,61	+0,56
$q_{\text{nette}}(\text{S})$	-0,74 [0,023]	-0,7 - -0,8 [0,024] - [0,021]	-0,47 [0,039]
$q_{\text{nette}}(\text{Li})$	+0,53	+0,45 - +0,57	

Tableau II.3 - Analyse de population selon Mulliken pour Li_3AsS_3 et $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$ et As_2S_3 (cluster $\text{As}_3\text{S}_7\text{H}_5$) - Charges nettes sur les atomes (les valeurs entre crochets correspondent à la population des orbitales d)

Les résultats obtenus pour les deux clusters sont assez voisins avec dans les deux cas une polarité $\text{As}^+ - \text{S}^- \dots \text{Li}^+$.

Vis à vis de As_2S_3 , on observe un atome d'arsenic un peu plus positif mais essentiellement des atomes de soufre à caractère plus négatif ; ceci est lié au transfert important $\text{Li} \rightarrow \text{S}$.

Comme nous avons observé des atomes de soufre plus négatifs dans As_2S_3 que dans B_2S_3 on remarque des atomes de soufre dans Li_3AsS_3 plus chargés que dans Li_3BS_3 (tableau II.3). Ceci est lié à l'existence d'une orbitale vacante dans le cas de l'atome de bore induisant à côté du transfert en $\sigma \text{B} \rightarrow \text{S}$ un transfert inverse en $\pi \text{S} \rightarrow \text{B}$; une telle possibilité n'existe évidemment pas dans le cas de l'atome d'arsenic porteur d'une paire et seuls les transferts en σ sont à considérer.

Dans tous les cas, une faible population des orbitales d a été déterminée.

4.13- Analyse des orbitales moléculaires du cluster Li_3AsS_3

Dans la figure II.9 nous avons reporté l'allure des dernières orbitales moléculaires du cluster Li_3AsS_3 .

L'HOMO à -7,4 eV est fortement localisée sur la paire de l'atome d'arsenic en interaction anti liante avec les paires de symétrie convenable des atomes de soufre que nous qualifierons de "pseudo π " (mise en jeu de recouvrements de type latéral). La combinaison liante correspondante se situe à -11,3 eV ; elle fait intervenir de façon prépondérante les paires "pseudo π " des atomes de soufre.

Les deux autres orbitales occupées de type "pseudo π " sont deux orbitales dégénérées à -8,5 eV associées à deux combinaisons des paires des atomes de soufre.

A -8,95 eV on note une orbitale mettant en jeu les paires "pseudo σ " des atomes de soufre en interaction liante avec les atomes de lithium.

Les orbitales moléculaires dégénérées à -9,8 eV et -11,75 eV font intervenir des combinaisons des paires "pseudo σ " des atomes de soufre et des liaisons As-S.

A -17,5 eV on remarque une orbitale présentant un poids très important sur l'orbitale s de l'atome d'arsenic.

A des énergies plus profondes on trouve des orbitales à forte localisation sur les orbitales 3s des atomes de soufre, deux à -23,2 eV sont dégénérées ; la troisième à -25,9 eV correspond à la combinaison totalement liante entre les orbitales s des atomes d'arsenic et de soufre.

Les premières orbitales virtuelles sont à forte localisation sur les atomes de lithium.

La principale différence entre les séquences d'orbitales moléculaires de Li_3BS_3 et Li_3AsS_3 concerne celles de type π ou "pseudo π " (figure II.10). Dans le cas de Li_3BS_3 étant donné la présence d'une orbitale vacante sur l'atome de bore trois des orbitales moléculaires sont occupées et une quatrième est vacante ; dans Li_3AsS_3 à l'orbitale π vacante de l'atome de bore se substitue la paire de l'atome d'arsenic ce qui conduit à quatre orbitales moléculaires "pseudo π " occupées.

Une confrontation de la séquence complète avec le spectre de valence obtenu en XPS sera effectuée pour Li_3AsS_3 dans le cadre du théorème de Koopmans.

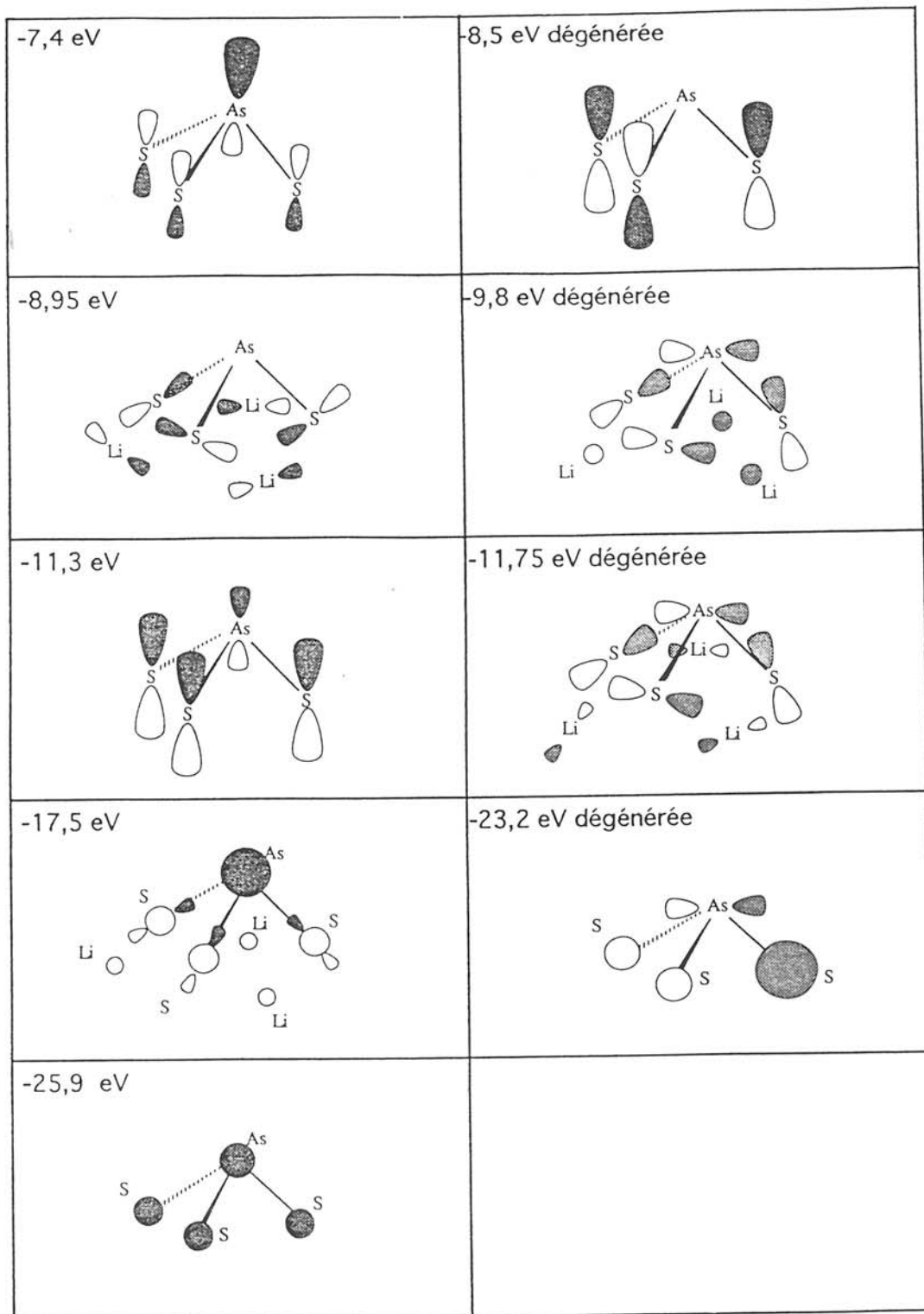


Figure II.9 - Li_3AsS_3 (calcul ab initio).
Allure des dernières orbitales moléculaires occupées

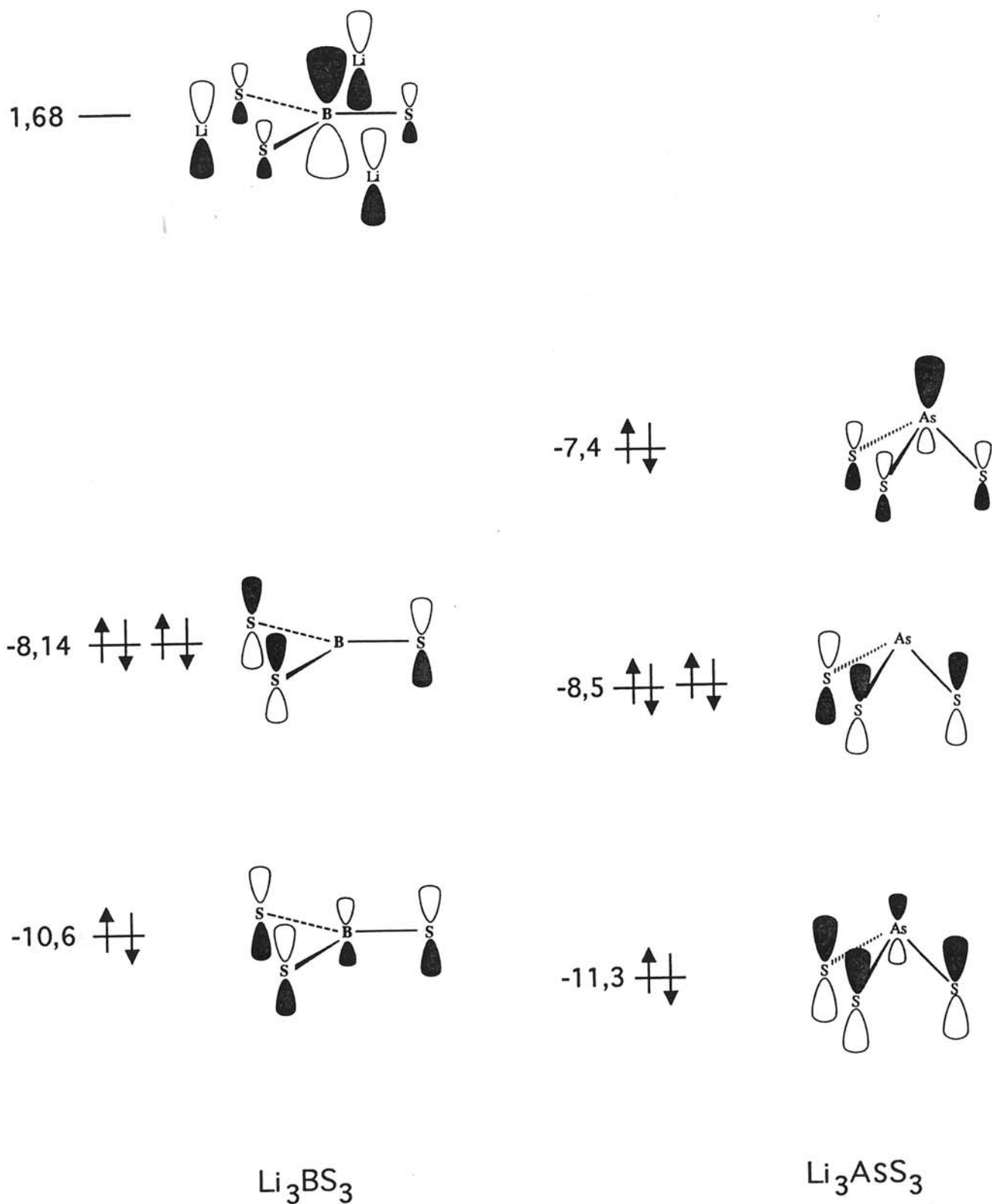


Figure II.10 - Li_3BS_3 et Li_3AsS_3
 Séquence des orbitales moléculaires π ou "pseudo π "

4.2- Modélisation périodique - calculs en méthode TB-EHT

Le tracé des courbes de densités d'états a été réalisé sur une plage d'énergie de 24 eV couvrant les bandes de valence et la bande de conduction la plus basse.

Trois massifs peuvent être distingués : deux entre -11 et -17,5 eV et entre -20 et -24 eV sont associés à la bande de valence, le troisième entre -2 et 0 eV correspond à la première bande de conduction.

Par le biais des densités d'états partielles par type d'atome (S, As, Li) une participation prépondérante des atomes de soufre a été mise en évidence dans les bandes de valence alors que la bande de conduction présente une localisation importante sur les atomes d'arsenic (figure II.11). Il convient toutefois de noter en valence une intervention non négligeable des atomes d'arsenic ce qui correspond à des interactions effectives arsenic- soufre.

La participation des atomes de lithium assez faible et similaire sur toute la plage analysée n'a pas été visualisée.

L'analyse en termes de densités d'états partielles par type d'orbitale a permis de préciser ces attributions.

Le massif observé entre -20 et -24 eV à deux composantes apparaît fortement localisé sur les orbitales s des atomes de soufre ; l'éclatement en deux composantes est lié à des interactions de nature différente avec les orbitales p des atomes d'arsenic pour la composante la plus interne aux environs de -20 eV, avec les orbitales s de ces mêmes atomes pour la composante vers -24 eV.

Le massif à quatre structurations entre -11 et -17,5 eV met essentiellement en jeu les orbitales p des atomes de soufre (figure II.12).

Juste en dessous du niveau de Fermi on remarque une intervention importante des atomes d'arsenic (orbitales à la fois de type s et p) ; la structure entre -16 et -17,5 eV correspond à une participation non négligeable en proportion relative des atomes d'arsenic par le biais d'orbitales de type s (figure II.12).

A titre indicatif, signalons que l'analyse de population réalisée en méthode TB-EHT sur Li_3AsS_3 a conduit aux charges nettes suivantes proches de celles obtenues en méthode ab-initio ($q_{\text{As}} : +0,57$; $q_{\text{S}} : -0,69$; $q_{\text{Li}} : +0,5$).

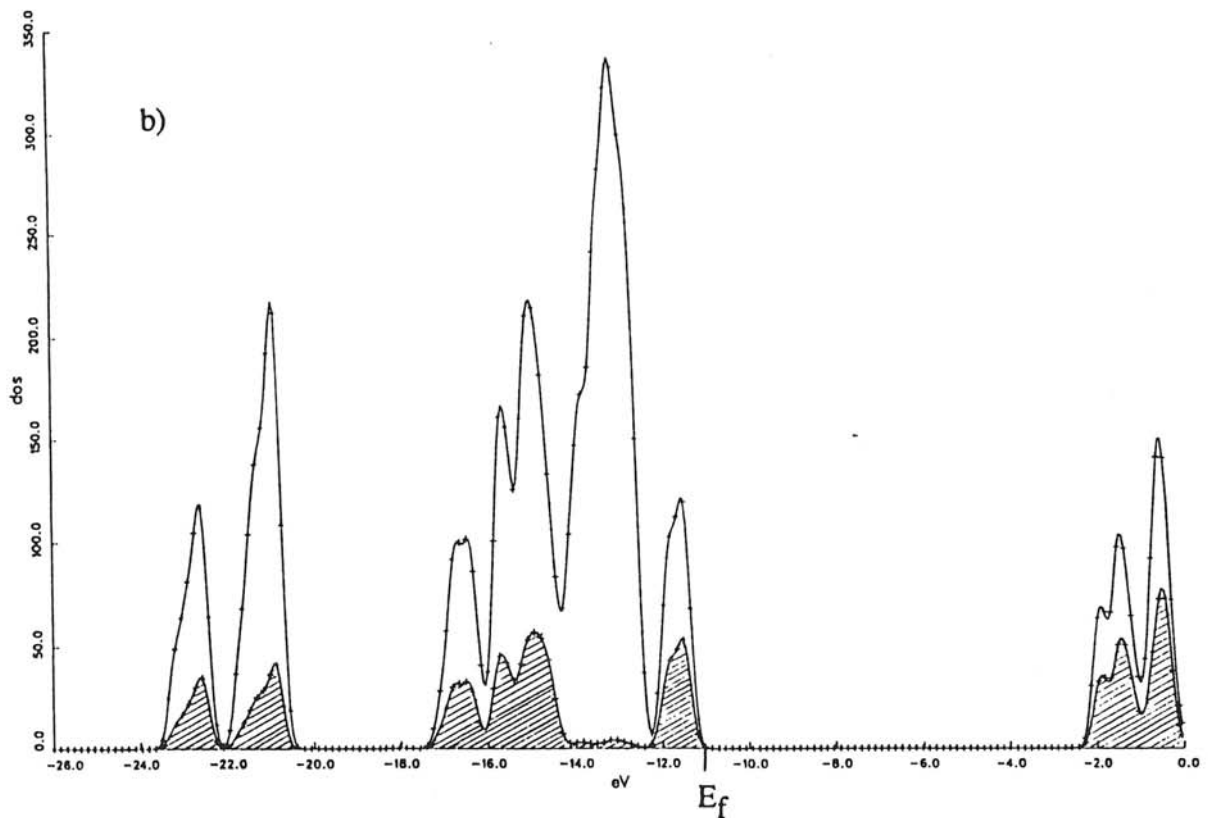
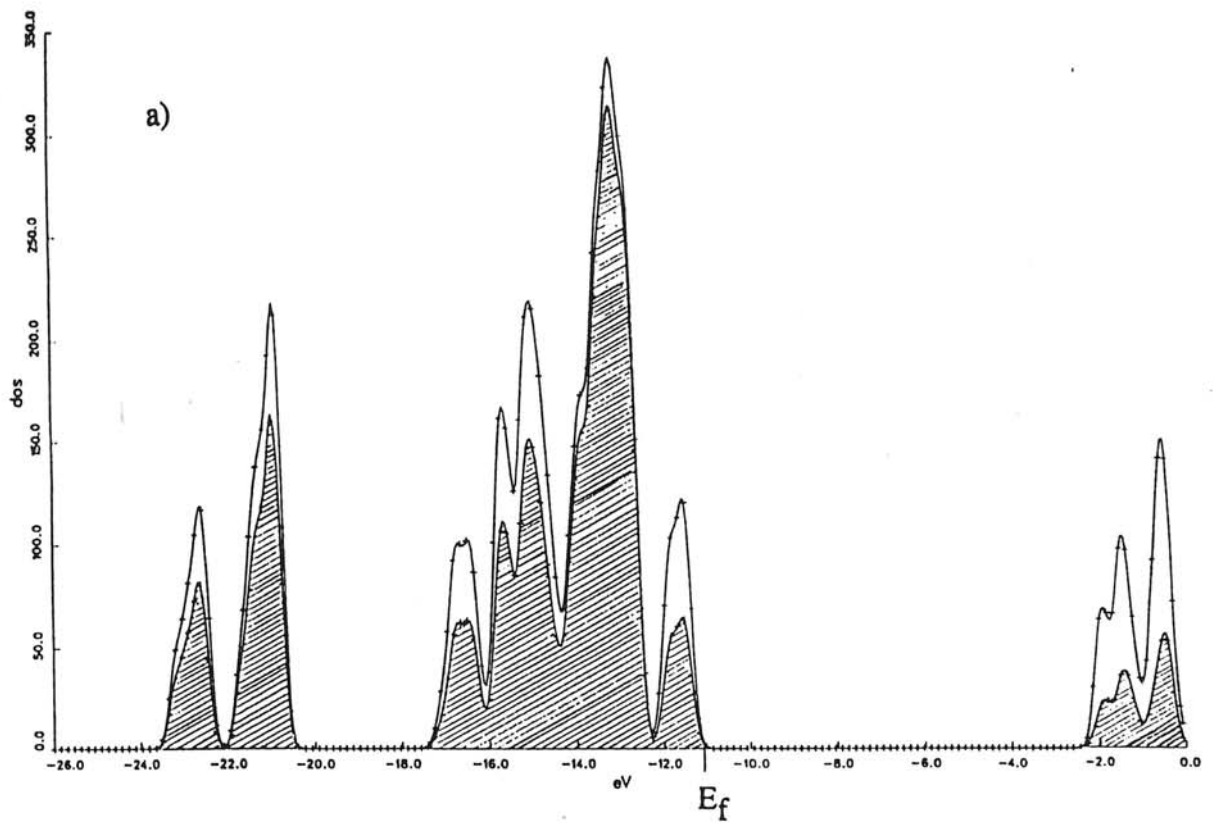


Figure II.11- Li_3AsS_3 : densités d'états en TB-EHT
 a) densité d'états totale - densités d'états partielles des atomes de soufre (zone hachurée)
 b) densité d'états totale - densités d'états partielles des atomes d'arsenic (zone hachurée)

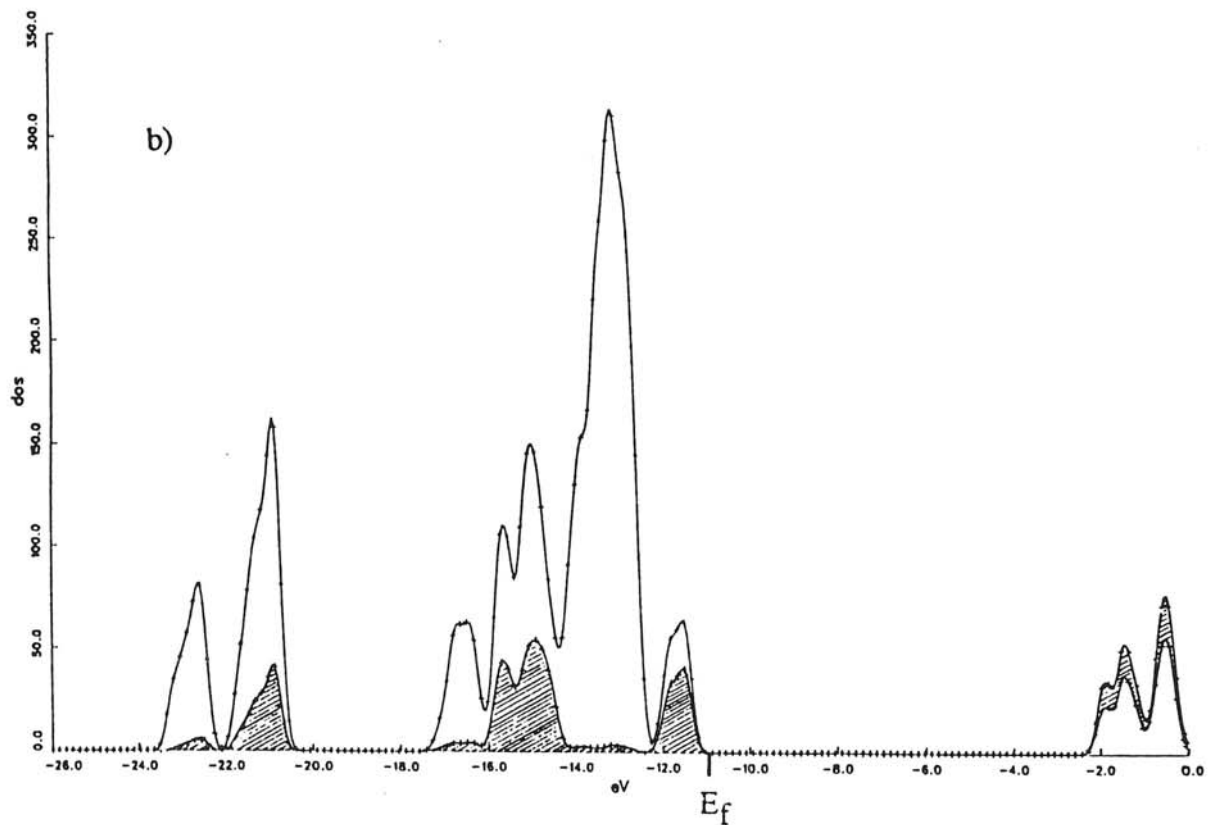
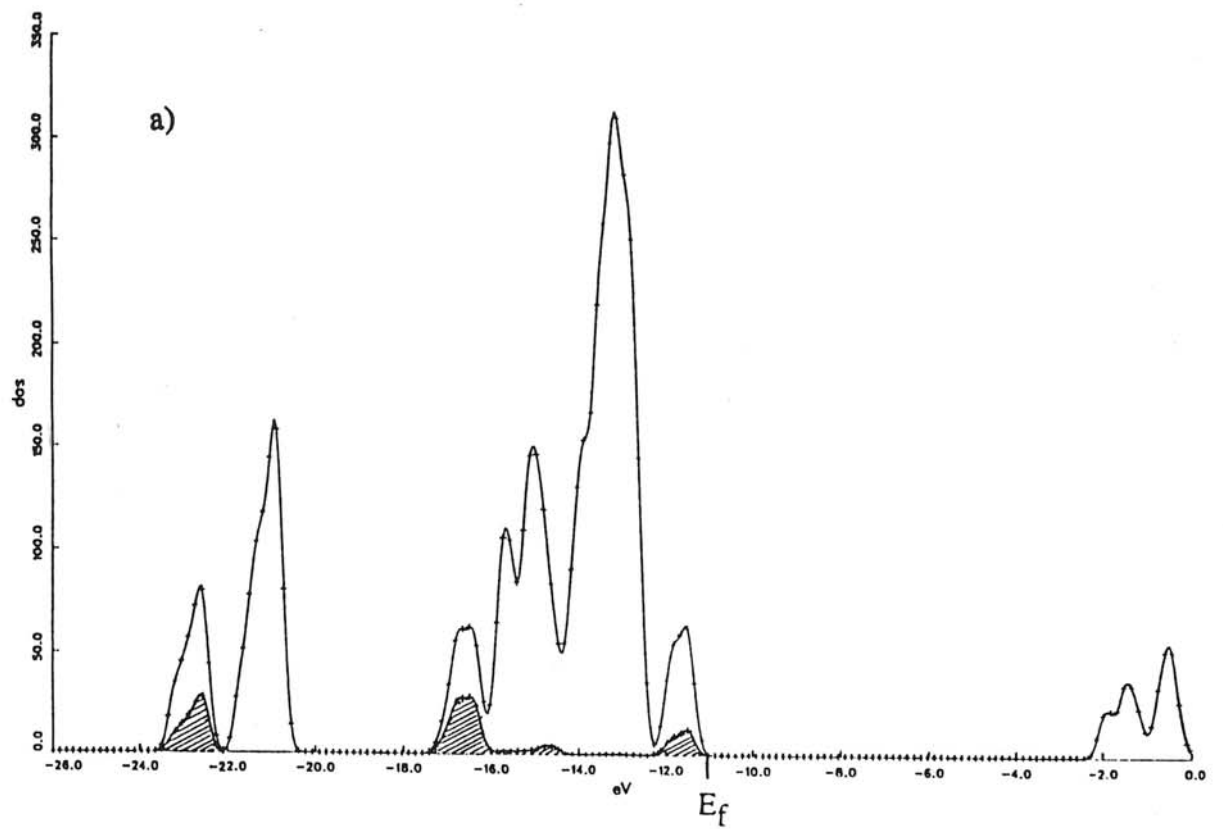


Figure II.12- Li_3AsS_3 : densités d'états en TB-EHT

a) densités d'états partielles des atomes de soufre - densités d'états partielles des orbitales 4s des atomes d'arsenic (zone hachurée)

b) densités d'états partielles des atomes de soufre - densités d'états partielles des orbitales 4p des atomes d'arsenic (zone hachurée)

4.3 - Analyse du spectre de valence XPS du cristal Li_3AsS_3

Le spectre de valence obtenu pour le cristal Li_3AsS_3 entre 0 et 20 eV est visualisé sur la figure II.13.

Il correspond à deux massifs ; celui du côté des basses énergies a été désommé en trois composantes dont les deux extrêmes ont un maximum aisément repérable à 2,1 et 5,2 eV, la troisième composante en position centrale (3,6 eV) ayant été nécessaire pour une bonne traduction du spectre expérimental.

Le deuxième massif du côté des hautes énergies de liaison présente trois structurations bien définies à 9,6 eV, 12,4 eV et 16 eV, celles à 9,6 eV et 16 eV étant caractérisées par une largeur à mi hauteur plus faible que celle à 12,4 eV (tableau II.4).

Energies de liaison (eV)	16	12,4	9,6	5,2	3,6	2,1
Largeur à mi-hauteur des pics	2	2,6	1,7	1,8	1,8	1,8

Tableau II.4 - Cristal Li_3AsS_3 - spectre de valence XPS

Sur la base des courbes de densités d'états partielles obtenues en méthode TB-EHT et en prenant en compte la modulation par les sections efficaces de photoionisation un spectre théorique a été calculé et confronté au spectre expérimental.

L'accord d'ensemble n'est pas très satisfaisant en particulier du côté des hautes énergies de liaison où l'on ne traduit pas les trois structurations nettement définies au niveau du spectre expérimental. Des calculs similaires ont été effectués antérieurement sur As_2S_3 ; toutefois, dans ce cas, le spectre de valence obtenu formé de deux massifs très larges et sans structuration n'avait pas permis une confrontation précise avec les données théoriques.

Compte tenu de l'exploitation des calculs TB-EHT nous proposons quelques attributions.

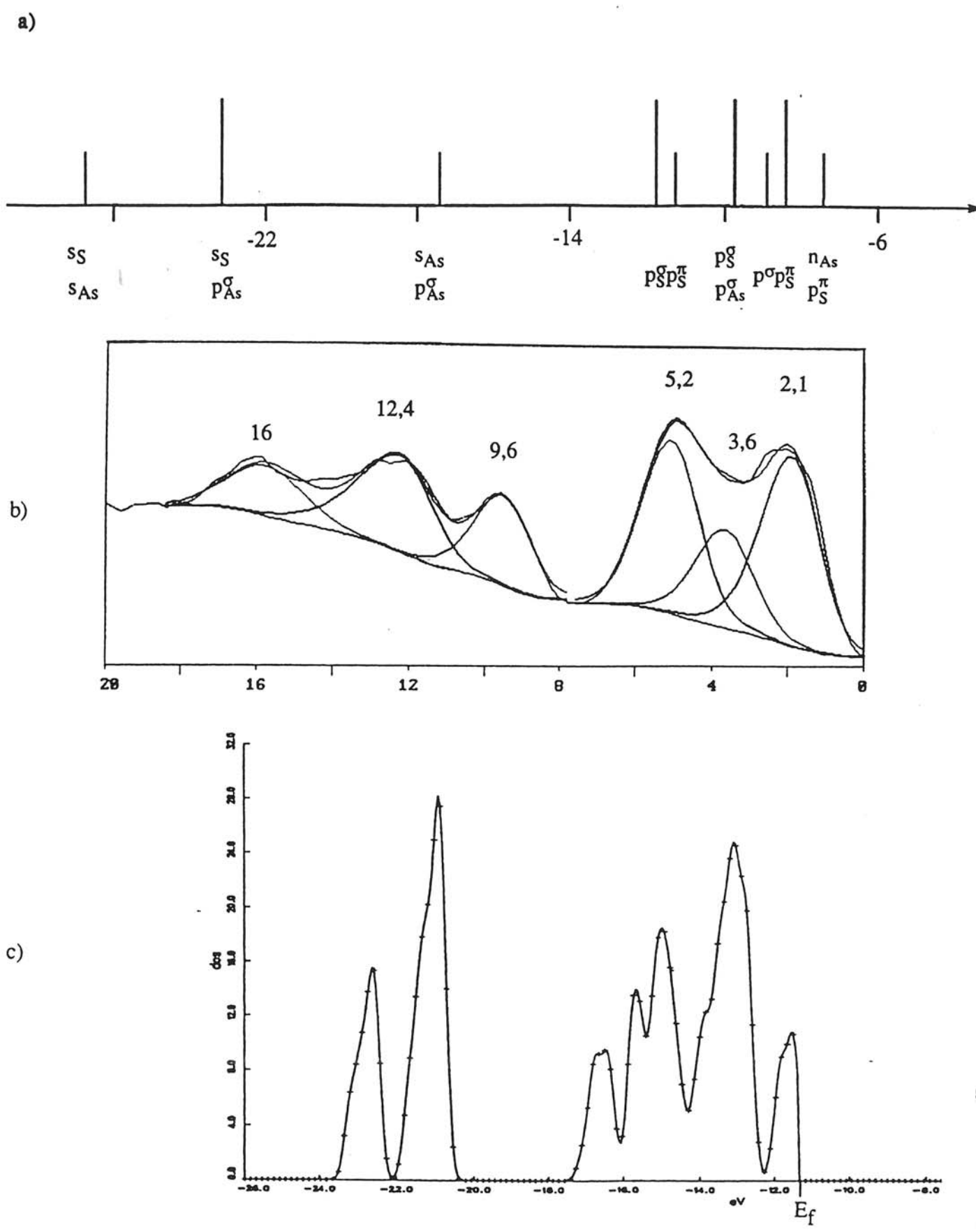


Figure II.13 - Li_3AsS_3 : confrontations expérience - théorie

- a) séquence des orbitales moléculaires en méthode ab-initio
- b) spectre de valence XPS
- c) spectre théorique (densités d'états modulées - méthode TB-EHT).

- Pour le massif observé entre 0 et 8 eV la mise en jeu d'ionisations caractéristiques des paires libres des atomes de soufre et d'arsenic, ces derniers ayant une participation notable au niveau de la composante la plus proche du niveau de Fermi.

- Pour le massif qui s'étend entre 8 et 18 eV, l'intervention des ionisations propres aux orbitales s des atomes de soufre, la contribution des orbitales s des atomes d'arsenic correspondant plutôt à la partie hautes énergies de liaison.

Il est difficile de préciser ces attributions puisque les structurations observées expérimentalement n'ont pu être exactement identifiées au niveau du spectre théorique obtenu sur la base des calculs TB-EHT.

Parallèlement, dans le cadre du théorème de Koopmans, nous avons confronté la séquence des orbitales moléculaires déterminée par le biais des calculs ab initio au spectre de valence XPS. Comme le fait apparaître un examen de la figure II.13 un accord nettement plus satisfaisant qu'en méthode TB-EHT est observé, en particulier en ce qui concerne les écarts énergétiques entre les diverses structurations.

Des attributions précises ont pu être ainsi réalisées :

- la composante à 2,1 eV est caractéristique d'ionisations faisant intervenir la paire des atomes d'arsenic et les paires "pseudo π " des atomes de soufre ; celle à 3,6 eV correspond à des ionisations mettant en jeu les paires "pseudo σ " des atomes de soufre et les liaisons As-S ; enfin, la troisième composante du massif à 5,2 eV recouvre des ionisations associées à des orbitales à caractère "pseudo π " (combinaison des paires des atomes de soufre) et à caractère "pseudo σ " (combinaison des paires des atomes de soufre et des liaisons As-S).

- la structuration bien individualisée à 9,6 eV est caractéristique d'ionisations mettant principalement en jeu l'orbitale 4s de l'atome d'arsenic ; les deux autres structurations à 12,4 eV et 16 eV font intervenir essentiellement les orbitales 3s des atomes de soufre, l'éclatement observé étant associé à l'interaction de la combinaison totalement liante avec l'orbitale 4s de l'atome d'arsenic. Le déplacement de la bande à 7,8 eV dans le cas de Li_3BS_3 à 9,6 eV dans le cas de Li_3AsS_3 , mettant en jeu des interactions similaires, est en relation avec la position énergétique plus profonde de l'orbitale 4s des atomes d'arsenic par rapport à l'orbitale 2s des atomes de bore.

Compte tenu de ces attributions et de la confrontation de ces résultats avec ceux déduits de l'étude en méthode TB-EHT il apparaît que le point principal de désaccord entre les deux modes de calcul concerne l'attribution des ionisations caractéristiques de l'orbitale 4s de l'atome d'arsenic (bande observée expérimentalement à 9,6 eV). La bonne traduction en méthode ab initio vis à vis des résultats des calculs TB-EHT a vraisemblablement son origine dans une paramétrisation non convenable de l'atome d'arsenic dans le cadre de cette dernière méthode.

Il convient de souligner également pour Li_3AsS_3 comme précédemment pour Li_3BS_3 que l'analyse de cette bande de valence en particulier de la partie haute énergie visualise nettement le caractère fortement localisé des orbitales mises en jeu lors des ionisations. La structuration marquée en trois composantes du massif observé entre 8 eV et 18 eV a pu être interprétée de façon tout à fait satisfaisante dans un schéma d'orbitales moléculaires. Ce fait peu habituel reflète le caractère spécifique et individualisé des entités Li_3AsS_3 et l'importance des interactions à courte distance dont l'empreinte est clairement visible au niveau du spectre XPS de valence.

Pour les compositions vitreuses $(1-x) \text{As}_2\text{S}_3 - x \text{Li}_2\text{S}$ ($x = 0,67 ; 0,7 ; 0,75$) l'analyse de la zone de valence a montré une quasi identité des spectres vis à vis de celui obtenu pour Li_3AsS_3 . Ceci peut s'interpréter par une présence majoritaire de ces motifs dans les compositions vitreuses, résultat en accord avec les conclusions déduites de l'étude des pics de coeur : forte proportion d'atomes de soufre non pontants et proportion très minoritaire des atomes de soufre pontants.

CONCLUSION

L'étude réalisée en XPS sur les compositions $(1-x) \text{As}_2\text{S}_3 - x \text{Li}_2\text{S}$ ($x = 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,75$) a permis de caractériser deux types d'atomes de soufre :

- l'un de type non pontant : $E_1 \text{S}_{2p} (\text{S}_{np}) \sim 160,9 - 162,1 \text{ eV}$
- l'autre de type pontant : $E_1 \text{S}_{2p} (\text{S}_p\text{-As}) \sim 161,5 - 162,6 \text{ eV}$.

Dans le cas des matériaux cristallisés, pour LiAsS_2 des proportions équivalentes de ces types d'atomes de soufre ont été déterminées, alors que seuls des atomes de soufre non

pontants ont été identifiés pour Li_3AsS_3 . Ces résultats sont en accord avec les caractéristiques de ces deux formes cristallisées.

Pour les compositions vitreuses ($x = 0,6 ; 0,7 ; 0,75$), nous avons mis en évidence une proportion majoritaire d'atomes de soufre non pontants et qui va croissant de $x = 0,6$ à $x = 0,75$; les atomes de soufre pontants n'existent qu'en faible quantité pour $x = 0,6$ et $x = 0,7$ et ne sont plus présents dans le verre $x = 0,75$ comme pour la forme cristallisée de même composition.

Au vu de ces résultats on peut imaginer une évolution continue lors de l'addition de Li_2S . En partant du formateur As_2S_3 où tous les atomes de soufre sont de type pontant l'addition du modificateur Li_2S pour $x = 0,5$ jusqu'à $x = 0,75$ induit la rupture progressive des liaisons As-S et la formation simultanée d'atomes de soufre type non pontants en quantité de plus en plus importante.

L'étude théorique effectuée en modèle cluster (ab initio) sur Li_3AsS_3 a mis en évidence une polarité $\text{As}^+-\text{S}^--\text{Li}^+$; vis à vis de As_2S_3 on observe un atome d'arsenic un peu plus positif et des atomes de soufre plus négatifs, ceci étant lié au transfert $\text{Li} \rightarrow \text{S}$. Comme observé pour les dérivés thioborates peu de différences ont été notées au niveau des paramètres géométriques optimisés et des distributions de charge sur les atomes entre les résultats obtenus pour un motif (Li_3AsS_3) et deux motifs $(\text{Li}_3\text{AsS}_3)_2$ ce qui reflète le caractère individualisé des entités.

Des attributions du spectre de valence obtenu pour Li_3AsS_3 cristallisé ont pu être proposées sur la base de la séquence d'orbitales moléculaires déterminée en calcul ab initio :

- la composante observée à 2,1 eV dans le massif du côté des basses énergies de liaison fait intervenir la paire de l'atome d'arsenic et les paires "pseudo π " des atomes de soufre ; celle à 3,6 eV a une origine purement σ : paires des atomes de soufre et liaisons As-S. La troisième composante du massif présente un caractère à la fois "pseudo π " et σ .

- au niveau du massif observé vers les hautes énergies de liaison, la structuration bien individualisée à 9,6 eV est caractéristique de l'orbitale 4s de l'atome d'arsenic ; les deux autres structurations à 12,4 et 16 eV mettent en jeu principalement les orbitales 3s des atomes de soufre, l'éclatement étant lié à une interaction notable avec l'orbitale 4s de l'atome d'arsenic.

Bibliographie

- 1 N. Morimoto, *J. Mineral (Sapporo)*, 1 (1954) 160
- 2 R. Zallen, M.L. Slade et A.T. Ward, *Phys. Rev. B.*, 3 (1971) 4257
- 3 a) R.J. Kobliska et S.A. Solin, *J. of Non-Cryst. Solids*, 8 (1972) 191
b) R.J. Kobliska et S.A. Solin, *Phys. Rev. B.*, 8 (1972) 756
- 4 G. Lucovsky et R.M. Martin, *J. of Non-Cryst. Solids*, 8/9 (1972) 185
- 5 a) A.P. De Fonzo et J. Tonic, *Phys. Rev. B.*, 18 (1978) 6957
b) L.E. Busse, *Phys. Rev. B.*, 26 (1984) 3639
- 6 J.C. Phillips, C.A. Beevers et S.E.B. Gould, *Phys. Rev. B.*, 21 (1980) 5724
- 7 C.Y. Yang, M.A. Paesler et D.E. Sayers, *Phys. Rev. B.*, 36 (1987) 9160
- 8 M.D. Rechten, A.L. Renninger et B.L. Averbach,
J. of Non-Cryst. Solids, 15 (1974) 174
- 9 T. Fujiwara, S. Itoh et M. Okazaki, *J. of Non-Cryst. Solids*, 45 (1981) 371
- 10 T.G. Fowler et S.R. Elliott, *J. of Non-Cryst. Solids*, 92 (1987) 31
- 11 G. Pfeiffer, C.J. Brabec, S.R. Jefferys et M.A. Paesler,
Phys. Rev. B., 39 (1989) 12861
- 12 C.J. Brabec, *Phys. Rev. B.*, 44 (1991) 13332
- 13 S.L. Isakov, S.N. Ishmaev, V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin,
S.N. Popov, A.P. Sokolov et M.G. Zemlyanov, *Solid State Comm.*, 86 (1993) 123
- 14 U. Happek, J.r. Engholm et A.J. Sievers, *Chem. Phys. Lett.*, 221 (1994) 279
- 15 W. Zhou, D.E. Sayers, M.A. Paesler, B. Bouchet-Fabre, Q. Ma et D. Raoux,
Phys. Rev. B., 47 (1993) 686
- 16 H. Bouilh, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (1995)
- 17 a) M.C.R. Shastry, M. Menetrier et A. Levasseur,
Solids State Commun., 85 (1993) 887
b) M.C.R. Shastry, M. Cauzi, A. Levasseur, M. Menetrier,
Phil. Mag. B., 68 (1993) 551
- 18 Do-Young Seung, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1995)

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons eu pour objectif d'acquérir des informations sur les structures chimiques et électroniques de matériaux amorphes utilisables dans des microgénérateurs tout solide comme électrode positive ou comme matériau d'électrolyte. Nous nous sommes également attachés à appréhender les variations des distributions électroniques sur les atomes, lors de l'intercalation du lithium dans les matériaux d'électrode positive ou lors de l'ajout de modificateur aux formateurs de réseau vitreux dans les matériaux d'électrolyte.

Nous avons travaillé sur la base des données de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, technique bien adaptée à des investigations concernant l'ordre local, à l'extrême surface des solides. A côté de l'examen classique des pics de coeur, nous avons utilisé, comme sonde complémentaire les spectres de valence obtenus en XPS qui donnent une image proche de la densité des états électroniques caractéristiques du matériau.

Une première partie de ce travail a été consacrée à des analyses sur de nouveaux matériaux oxysulfurés d'électrode positive dont les performances électrochimiques sont apparues prometteuses. Des oxysulfures de molybdène et de titane, conditionnés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique, ont été sélectionnés.

Afin de répondre au premier objectif que nous nous étions fixés, concernant la caractérisation chimique de ces matériaux, nous avons procédé à des études systématiques en XPS sur toute la gamme des compositions accessibles. Les résultats obtenus ont permis de dégager des points communs mais également certaines différences entre les couches minces MoO_yS_z et TiO_yS_z :

- nous avons observé, dans les deux cas, la présence d'environnements classiques de l'élément métallique totalement oxygénés et totalement sulfurés
- nous avons mis en évidence, pour les deux catégories de couches minces, un environnement mixte oxygène - soufre associé à une énergie de liaison intermédiaire entre celles des environnements oxygénés et sulfurés précédemment caractérisés. Cet environnement mixte peut être majoritaire dans certaines couches TiO_yS_z alors que nous l'avons toujours observé en quantité minoritaire dans les couches minces MoO_yS_z. De façon plus précise, nous avons montré que cet environnement mixte était composé d'atomes d'oxygène et de soufre en quantités globalement équivalentes, des atomes de soufre sous forme de paires disulfures ayant été caractérisés pour les deux catégories de couches minces.

Par ailleurs, l'exploitation complémentaire des spectres de valence pour les oxysulfures de molybdène et l'identification d'atomes de molybdène de configuration formelle "d¹" nous ont conduits à proposer que l'environnement mixte oxygène - soufre soit associé à des ions "Mo⁵⁺".

Ces travaux de caractérisation des couches minces de molybdène et de titane ont induit une étude complémentaire afin de mieux appréhender les variations d'énergie de liaison du pic S_{2p} et les interactions métal - soufre. Une analyse systématique de différents disulfures de métaux de transition (TiS₂, ZrS₂, TaS₂, MoS₂, WS₂) a ainsi été réalisée. Les résultats obtenus, par le biais d'une analyse conjointe des pics de coeur et des zones de valence associée à une approche théorique, ont montré :

- les limites de la corrélation classique entre les déplacements chimiques et les charges portées par les atomes
- les variations des interactions métal - soufre en fonction de la configuration électronique de l'élément métallique.

Notre second objectif était d'appréhender les mécanismes d'intercalation et de dé-intercalation du lithium dans les matériaux d'électrode positive.

Des travaux préliminaires sur des composés pour lesquels ces mécanismes étaient établis ont permis de valider le type d'approche envisagée. Des analyses systématiques ont ensuite été réalisées sur des couches minces MoO_yS_z et TiO_yS_z à différentes étapes du cyclage en batterie.

Les données les plus complètes ont été obtenues pour les couches minces de molybdène à forte teneur en oxygène. Les sites concernés, durant les diverses phases du processus rédox, ont été précisés, de même que la réversibilité ou l'irréversibilité des différentes étapes. Le caractère tout à fait spécifique de ces amorphes oxysulfurés a été mis en évidence. Les résultats partiels, obtenus sur les oxysulfures de titane, ont montré l'intérêt de poursuivre des investigations dans ce secteur afin d'appréhender l'intégralité des processus rédox.

De façon globale, ces approches sur les mécanismes d'intercalation et de dé-intercalation du lithium ont mis en évidence :

- l'importante contribution des atomes de soufre à côté de celle du métal de transition
- les rôles différenciés joués par les atomes de molybdène et de titane
- de larges variations de comportement en fonction de la teneur en oxygène des couches minces.

La nature du métal apparaissant comme un facteur important, l'extension à d'autres métaux de transition permettrait de rationaliser les relations entre la composition chimique des matériaux et les processus charge - décharge.

La deuxième partie de ce travail a concerné l'analyse de verres à base de sulfures utilisables comme matériau d'électrolyte en raison d'une conduction ionique élevée. Deux familles de composition modulable $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ et $(1-x) As_2S_3 - x Li_2S$ ont été examinées, des conditions opératoires très spécifiques ayant été nécessaires en raison du caractère très fortement hygroscopique de ces matériaux.

Nous avons travaillé en utilisant comme sonde principale le pic de coeur S_{2p} et sur les bases des informations déduites des études effectuées sur les formateurs (B_2S_3 , As_2S_3), le modificateur (Li_2S) et certaines compositions particulières existant sous forme cristallisée.

Différents types d'atomes de soufre à caractère pontant et non pontant ont été identifiés et leurs proportions relatives en fonction de la composition ont été précisées; ces informations concernant les atomes de soufre ont permis de compléter celles déduites d'autres analyses spectroscopiques. Pour les deux familles de sulfures, l'analyse des pics de coeur S_{2p} constitue la preuve directe d'une quantité d'atomes de soufre non pontants qui va croissant lors de l'ajout progressif du modificateur Li_2S .

Afin de mieux appréhender la structure de ces binaires, une étude approfondie a été réalisée sur deux compositions particulières, existant sous forme cristallisée Li_3BS_3 et Li_3AsS_3 . Deux modélisations ont été utilisées dans le but d'obtenir des informations complémentaires.

En modèle cluster dans un formalisme ab-initio, l'optimisation des paramètres géométriques a conduit à des résultats satisfaisants vis à vis des données expérimentales disponibles. L'analyse de la répartition des charges sur les atomes a permis de préciser l'évolution des distributions électroniques dans ces binaires vis à vis de celles propres aux formateurs et au modificateur.

Par ailleurs, des confrontations expérience - théorie ont été effectuées au niveau des spectres de valence obtenus en XPS pour Li_3BS_3 et Li_3AsS_3 . L'exploitation des résultats obtenus en modèle cluster (ab-initio) et en modélisation périodique (TB-EHT) a permis de préciser la nature des interactions B-S et As-S en relation avec les caractéristiques électroniques de ces matériaux.

Dans une perspective plus large, la réalisation d'autres calculs en modèle cluster pourrait permettre de mieux appréhender l'évolution de la structure de ces binaires. Il serait, de même, intéressant au niveau des spectres de valence d'approfondir les analyses conjointes sur des formes vitreuses et cristallisées de même composition.

ANNEXE 1

—

ELABORATION DES COUCHES MINCES ET DES MATERIAUX AMORPHES

I.- COUCHES MINCES

1.- La préparation des couches minces MoO_ySz et TiO_ySz par pulvérisation cathodique radiofréquence à cible magnétron ¹

La pulvérisation cathodique est une des techniques industrielles avec l'évaporation sous vide et les dépôts chimiques en phase gazeuse (CVD), permettant d'obtenir des dépôts de faible épaisseur.

1.1-Principe de la pulvérisation cathodique

Une enceinte de pulvérisation est schématiquement représentée à la figure 1. Dans cette enceinte sous vide partiel, le matériau à déposer (poudre commerciale de MoS₂ ou de TiS₂ compactée de façon à obtenir une cible cylindrique de 5 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) est fixé sur l'électrode négative. Le substrat d'aluminium est disposé sur la deuxième électrode, parallèlement à la cible en vis à vis et à quelques centimètres de celle-ci.

L'application d'une différence de potentiel continue (de 3 à 4 kV) entre les deux électrodes, provoque l'ionisation du gaz de décharge (l'argon), créant ainsi un plasma contenant des électrons attirés par l'anode et des ions positifs (ie des ions Ar⁺) attirés par la cathode.

Lorsque l'énergie cinétique des ions incidents excède l'énergie de liaison des atomes de la cible, un effet de pulvérisation est observé. Les ions argon Ar⁺ vont éjecter hors de la cible des atomes, des ions, des molécules; transférant alors leur quantité de mouvement à ces atomes. Ces derniers vont se recombinaison au cours du transfert dans le plasma ou à la surface du substrat d'aluminium.

1.2- Conditions de préparation des couches minces

Des améliorations techniques peuvent être apportées au dispositif tel qu'il a été présenté précédemment. La préparation des couches minces MoO_ySz et TiO_ySz résultait de la combinaison de plusieurs conditions de pulvérisation particulières.

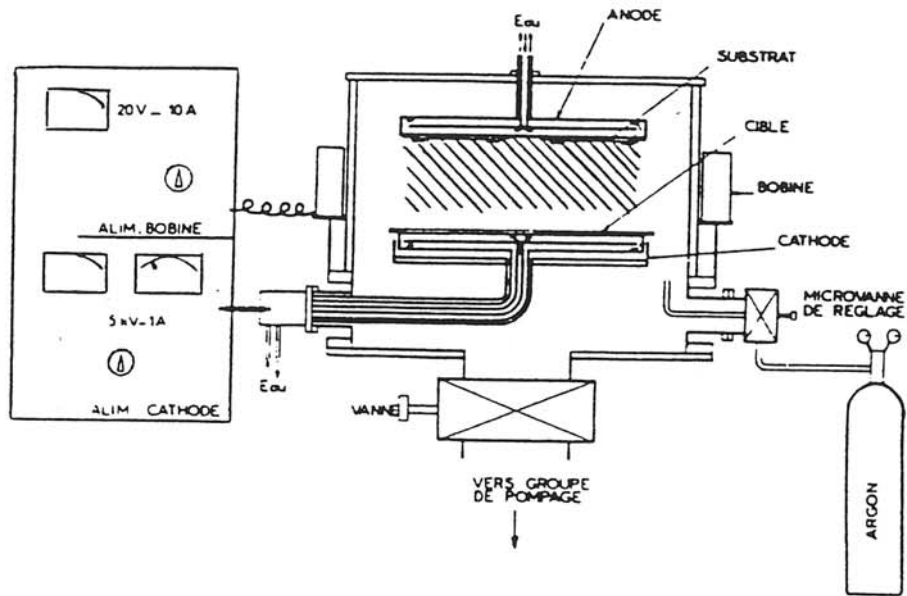


Figure 1 : enceinte de pulvérisation cathodique

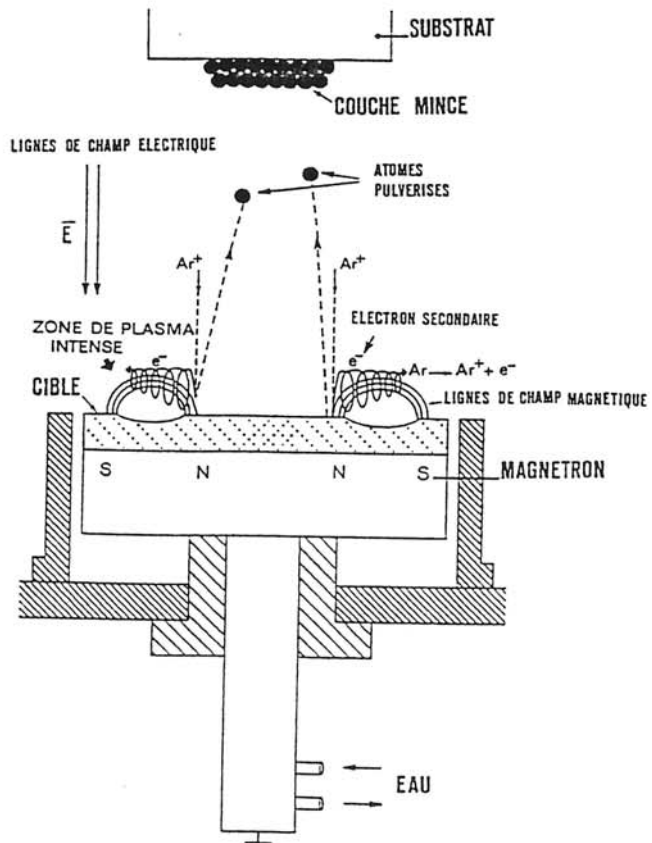


Figure 2 : pulvérisation cathodique avec cible magnétron

. pulvérisation diode radiofréquence

Dans le cas de matériaux cibles isolants, les charges électriques apportées par les ions argon Ar^+ ne peuvent pas s'écouler correctement à la surface de la cible. Il est donc nécessaire d'alterner la polarisation (+) et (-) de la cible de façon à attirer alternativement les ions argon et les électrons qui les neutralisent.

Pour que le dispositif soit efficace, il faut que la fréquence de changement de polarité soit supérieure à 1 Mhz (seule fréquence autorisée: 13,56 Mhz). En effet, pour des fréquences trop faibles, la mobilité des ions argon serait alors suffisante pour qu'à chaque alternance, la cible et le substrat soient alternativement pulvérisés.

. pulvérisation cathodique à cible magnétron

Des aimants permanents, situés dans le porte-cible, créent un champ magnétique intense à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique (figure 2). Les électrons secondaires, émis sous l'effet du bombardement ionique de la cible, sont alors confinés devant celle-ci. Leur trajectoire s'enroule autour des lignes de champ magnétique; ainsi, la probabilité de choc entre les électrons et les atomes d'argon du plasma augmente, multipliant le nombre d'ions argon à proximité de la cible. L'effet de pulvérisation des atomes de la cible est intensifié de part le bombardement accru de la cible par les ions argon.

Par ailleurs, la présence du champ magnétique permet de maintenir le processus de décharge à des pressions gazeuses beaucoup plus basses. Plus la pression de travail sera faible, plus le libre parcours moyen des particules pulvérisées sera important.

Ces conditions de pulvérisation permettent des vitesses de dépôt beaucoup plus élevées que dans le cas de cibles classiques (vitesses de dépôt environ 50 fois supérieure)

2.- Les microgénérateurs électrochimiques au lithium 2

2.1- Principe de fonctionnement

Un microgénérateur électrochimique est un système de conception relativement simple, puisqu'il se compose de trois parties distinctes toutes trois sous forme de couches minces: l'électrode positive (couche mince MoOySz ou TiOySz), l'électrolyte (solide ou liquide) et l'électrode négative (lithium).

Son intérêt vient de ce que, comme les générateurs comportant des matériaux massifs, il peut transformer son énergie chimique en énergie électrique (générateur électrochimique primaire ou pile). Lorsque cette transformation est réversible, le microgénérateur est alors de type secondaire (ou accumulateur). Le fonctionnement d'un accumulateur est résumé à la figure 3.

Lors de la décharge, alors que les électrons transitent par le circuit extérieur, les ions lithium viennent s'insérer dans le réseau hôte (RH) en traversant l'électrolyte. La charge est elle obtenue par application d'un potentiel inverse, supérieur à la tension aux bornes du générateur en début de décharge, entraînant la dé-intercalation du lithium. Cette charge permet de revenir à l'état initial lorsque le système est parfaitement réversible; le réseau (RH) ne subissant pas en théorie de modifications structurales lors de ce cycle décharge-charge.

2.2- Le lithium comme électrode négative

Le pouvoir fortement réducteur ($E^0 = -3,03 \text{ V}$) du lithium constitue le principal critère de choix de ce matériau comme électrode négative. L'attention des recherches se portera donc vers des matériaux d'électrode positive, qui couplés avec le lithium au sein d'un générateur, donneront une tension en début de décharge la plus élevée possible, énergie et puissance seront alors accrues.

Le lithium possède, en outre, une capacité massique théorique très élevée (3830 Ah.kg^{-1}), nettement supérieure à celle des autres matériaux d'électrode négative du fait de sa faible masse molaire. De plus, la petite taille de l'ion Li^+ facilite son intercalation dans le réseau hôte.

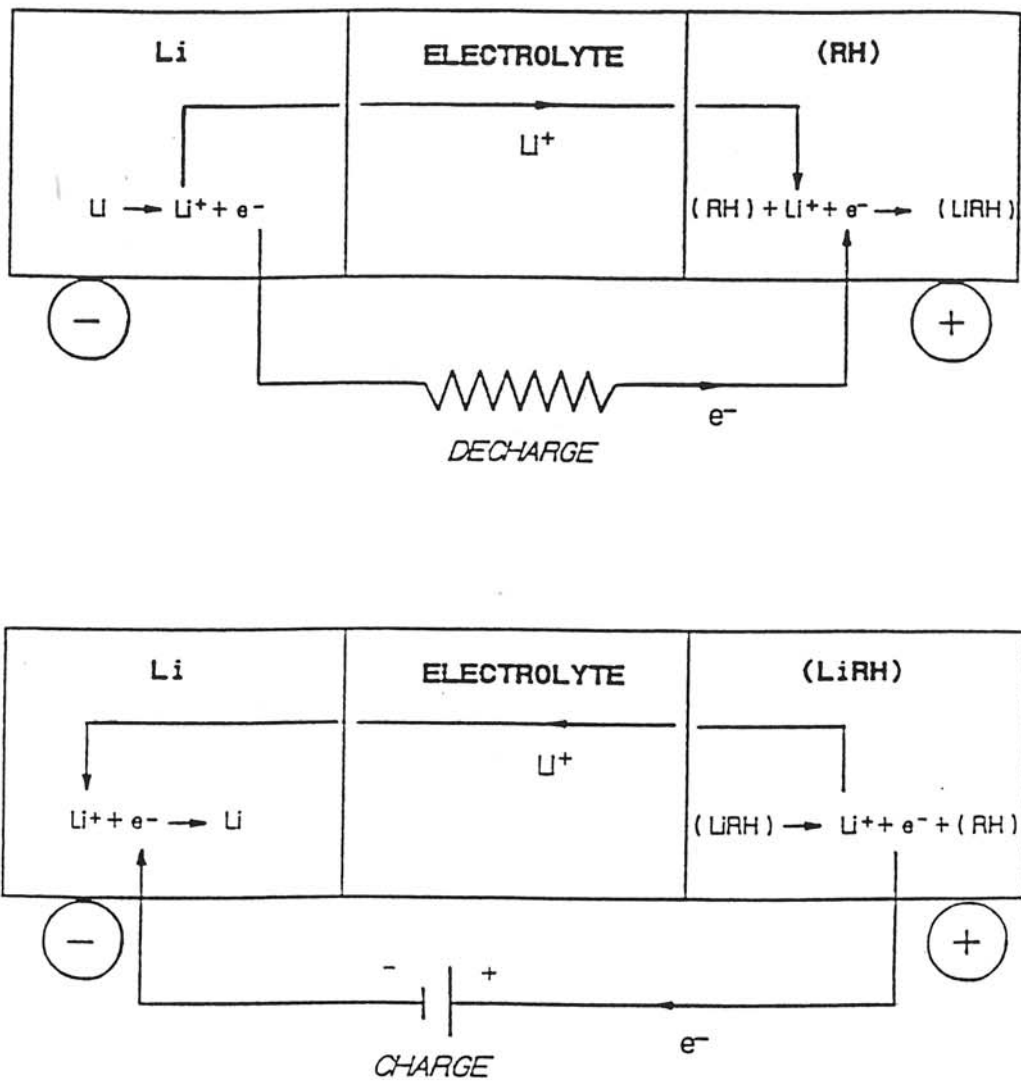


Figure 3 : principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique

2.3- Tests électrochimiques des microgénérateurs ayant comme matériaux d'électrodes positives MoO₃S₂ et TiO₂S₂

Pour caractériser uniquement le matériau d'électrode positive, la chaîne électrochimique employée sera du type lithium / électrolyte liquide / couche mince de MoO₃S₂ ou TiO₂S₂.

Le lithium se présente sous la forme d'une fine feuille de 0,3 mm d'épaisseur (GOODFELLOW ou Lithium Corporation of America). Seuls des électrolytes liquides ont été utilisés; le sel de lithium LiAsF₆ dissous dans un mélange de solvants organiques polaires EC-PC-DME (carbonate d'éthylène-carbonate de propylène-diméthyléthylène dans les proportions 1:1:2) ou le sel LiClO₄ dans le carbonate de propylène.

Les trois composantes du microgénérateur sont alors mises en place dans une cellule en téflon (figure 4). Afin d'éviter tout court-circuit entre les électrodes négative et positive, celles-ci sont séparées par quatre épaisseurs de papier filtre imprégné d'électrolyte liquide. Les tests électrochimiques sont programmés sur un banc de cyclage informatisé. Les charges et décharges sont contrôlées en temps ou en potentiel, à courant constant ($I=2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Au cours du cyclage, le générateur peut être laissé en circuit ouvert de façon à assurer une parfaite homogénéisation de la couche, après intercalation ou desintercalation du lithium.

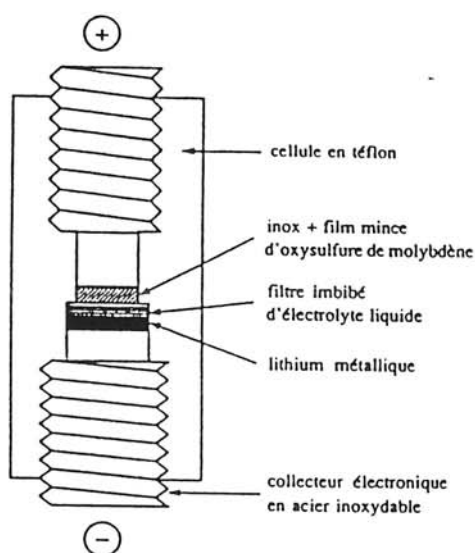


Figure 4 : cellule utilisée pour les tests électrochimiques

II.- MATERIAUX AMORPHES

3.- Les systèmes binaires $B_2S_3 - Li_2S$ et $As_2S_3 - Li_2S$

3.1- préparation des verres binaires $(1-x) B_2S_3 - x Li_2S$ ($x = 0,375$ et $0,5 \leq x \leq 0,75$) 3a,b

Pour une composition choisie, le mélange des quantités adéquates des produits commerciaux de bore (amorphe), soufre et de Li_2S est introduit dans un creuset en carbone vitreux. Ce dernier est, à son tour placé dans un tube de silice scellé sous vide, porté à $500^\circ C$ pendant 12 heures, puis à $800^\circ C$ pendant 3 heures.

La trempe du tube dans l'eau froide ne permet de préparer que des verres binaires sur le domaine de composition suivant : $0,63 \leq x \leq 0,7$; la vitesse de trempe étant trop faible. Pour obtenir des verres dans un domaine de composition plus étendu, il est nécessaire de refondre le matériau précédemment préparé et de le couler entre deux plaques d'acier inoxydable. Cette dernière opération se fait dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée.

3.2- Les phases cristallisées $Li_6B_{10}S_{18}$ et Li_3BS_3 3a,b

Leur préparation s'apparente à celle des phases vitreuses, mais au lieu de la trempe à la sortie du four, les échantillons subissent un refroidissement très lent, à $0,01^\circ C/min$ jusqu'à $150^\circ C$ au dessous de leur point de fusion.

Les monocristaux de Li_3BS_3 qui ont permis leur détermination structurale ont été préparés par la méthode de Bridgman, à partir d'un échantillon polycristallin. Celui-ci a été introduit dans un creuset en graphite se terminant en forme de cône, lui-même inséré dans un tube de silice scellé sous vide. Ce dispositif a été placé dans un gradient de température, depuis l'état liquide avec une vitesse de refroidissement de $0,01^\circ C/min$.

3.3- préparation des verres binaires $(1-x) As_2S_3 - x Li_2S$ ($0,67 \leq x \leq 0,75$) 3c

La méthode de préparation de ces verres s'apparente à celle des verres thioborates. Le mélange de poudres commerciales de As_2S_3 (amorphe) et de Li_2S est introduit dans un

creuset en carbone vitreux. Ce dernier est, à son tour placé dans un tube de silice, scellé sous vide, porté à 700°C pendant 18 heures.

La trempe du tube de silice dans l'eau ne permet pas d'obtenir un verre homogène. Le matériau, recueilli dans le creuset est ensuite refondu puis coulé entre deux plaques d'acier inoxydable, cette opération s'effectuant dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée.

3.4- les phases cristallisées LiAsS_2 et Li_3AsS_3 ^{3c}

La préparation de ces deux phases est semblable. Un mélange des produits commerciaux ($\text{Li}_2\text{S}:\text{As}_2\text{S}_3$) dans les proportions adéquates (1:1) pour LiAsS_2 ou (3:1) pour Li_3AsS_3 est placé dans un creuset en carbone, lui-même introduit dans un tube de silice scellé sous vide.

Le tube est ensuite chauffé à 650°C pendant 20 heures. Puis, l'ensemble a été refroidi jusqu'à température ambiante à raison de 0,6°C/h. L'échantillon est alors recuit à 240°C pendant 7 jours. Le tube est ouvert en boîte à gants. Des cristaux de couleur grise pour LiAsS_2 et verte pour Li_3AsS_3 ont été recueillis et analysés.

- 1 R. Dormoy, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1990)
J.F. Audebert, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1988)
- 2 E. Schmidt, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1993)
- 3 a)C. Estournès, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1992)
b)P. Vinatier, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud--Orsay (1995)
c)D.Y. Seung, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1995)

ANNEXE 2

—

LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS ou ESCA)

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

1.- PRINCIPE GENERAL DE LA PHOTOEMISSION

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

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

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

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

E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial et final de la photo-émission.

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

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés, mais suivant l'énergie du photon incident on éjecte des électrons situés sur des niveaux plus ou moins profonds.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus complémentaires (figure 1) :

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

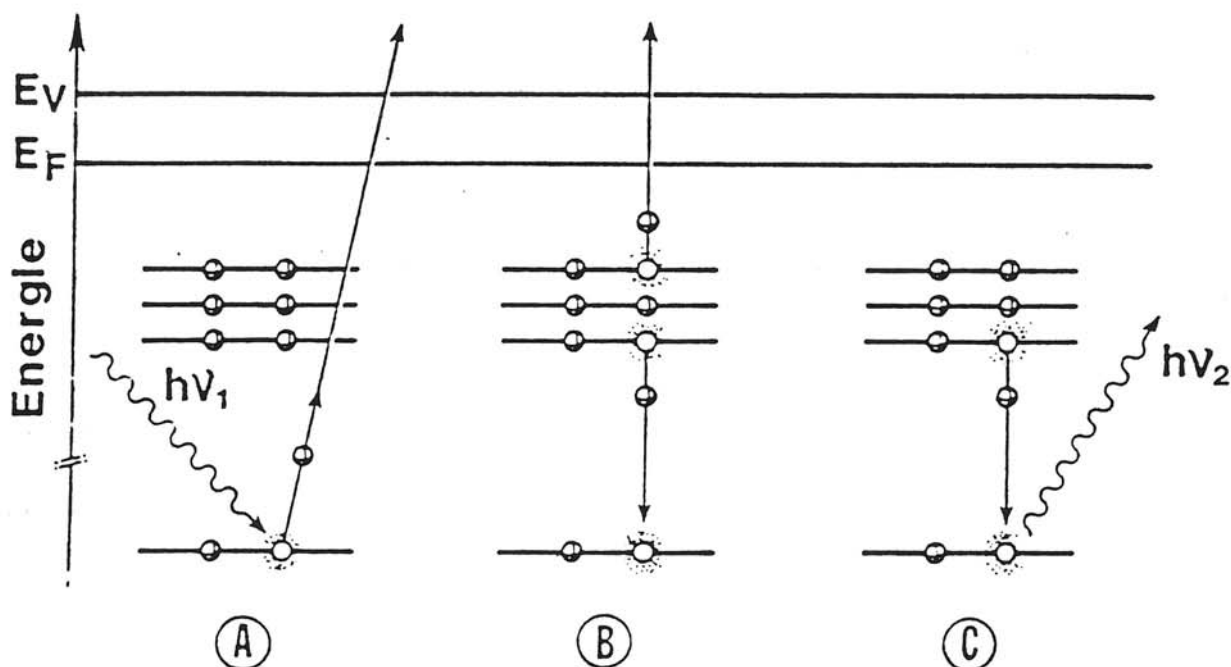


Figure 1 - Processus de photoionisation et de désexcitation de l'ion moléculaire

A.- photoionisation ($S + h\nu_1 \rightarrow S^+ + e^-$)

B.- désexcitation par effet Auger ($S^+ \rightarrow S^{2+} + e^-$)

C.- désexcitation par fluorescence X ($S^+ \rightarrow S^+ + h\nu_2$)

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$) tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds. La rapidité de ces transitions détermine le temps de vie du phototrou et contribue à la largeur naturelle du signal.

2.- LA MESURE EXPERIMENTALE - LES PROBLEMES DE CALIBRAGE

Dans le cas des gaz, le niveau de référence de l'énergie de liaison est le niveau du vide V .

$$h\nu = E_1^V + E_{\text{cin}}$$

Pour les échantillons solides, l'existence du potentiel de contact entre l'échantillon et le spectromètre justifie une convention différente pour le choix de l'énergie de référence.

2.1- Expression de E_1 dans un échantillon conducteur (figure 2a)

Si le solide est un métal, l'échantillon et le spectromètre sont en équilibre électrique d'où égalisation de leur niveau de Fermi. Dans ce cas, et par convention, l'énergie de liaison d'un électron occupant un niveau particulier est définie comme étant la différence entre l'énergie de ce niveau et l'énergie du niveau de Fermi.

Dans un échantillon conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, l'égalisation des niveaux de Fermi conduit à la relation suivante :

$$E_{1 \text{ exact}} = E_{1 \text{ mesurée}}$$

En réalité, à cause du potentiel de contact entre l'échantillon et le spectromètre, l'électron en passant de la surface de l'échantillon dans le spectromètre, subit un gradient de potentiel

- accélérateur $\phi_s - \phi_{\text{sp}}$
- ou retardateur $\phi_{\text{sp}} - \phi_s$

ϕ_s et ϕ_{sp} : fonctions de travail* propres respectivement à l'échantillon et au spectromètre.

L'électron présentera alors une énergie cinétique mesurée par l'analyseur E_{cin} . Dans le spectromètre, on aura :

$$E_{1 \text{ mesurée}} = h\nu - \phi_{\text{sp}} - E_{\text{cin}}$$

ϕ_{sp} (fonction de travail du spectromètre) est une grandeur propre à chaque appareil, il importe qu'elle reste constante¹.

* différence entre le niveau de Fermi (NF) et le niveau du vide (NV).

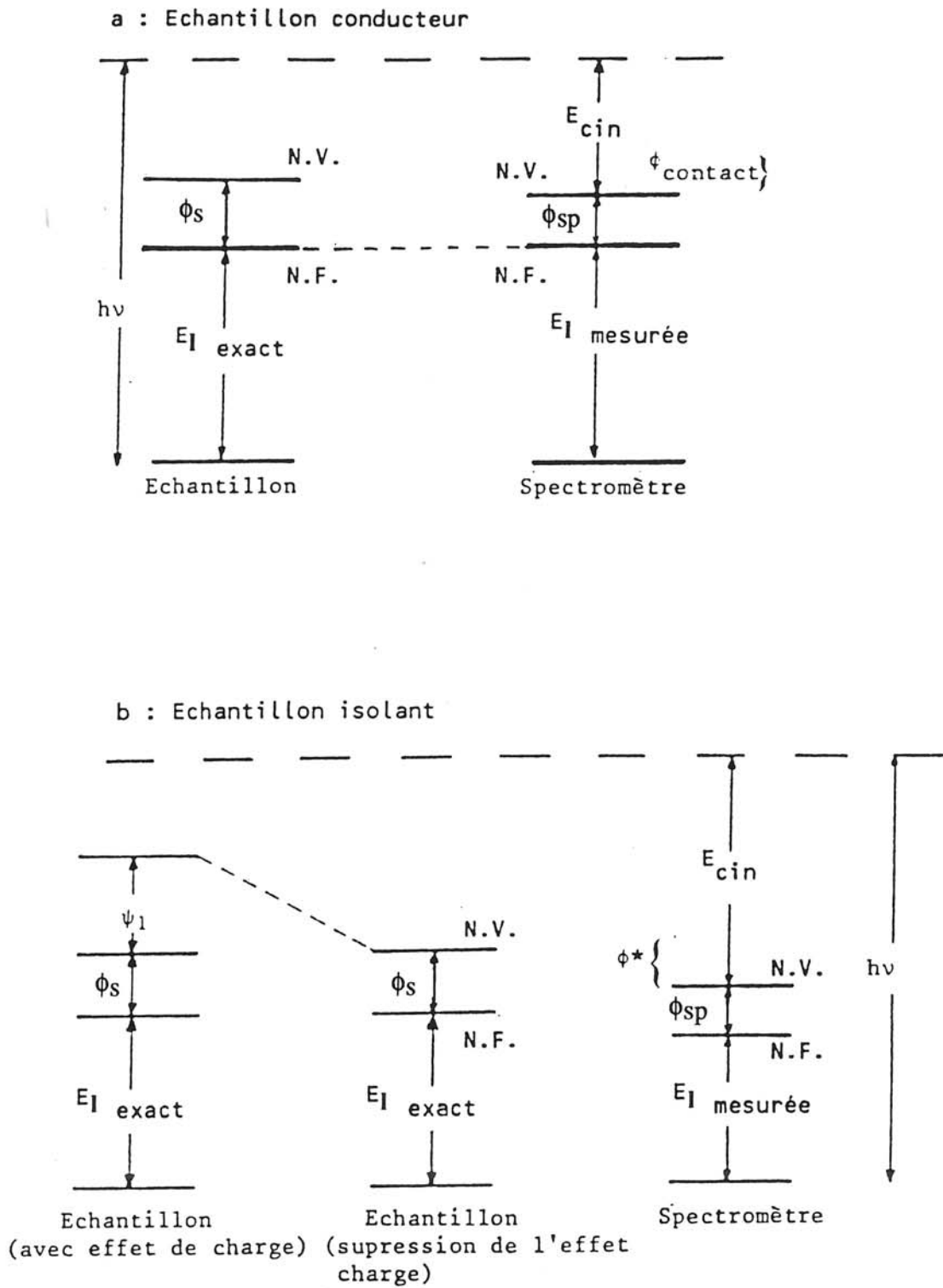


Figure 2 - Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS

NV : niveau du vide
 NF : niveau de Fermi

Pour un conducteur, le zéro de l'échelle des énergies de liaison est le niveau de Fermi directement observable sur le spectre XPS comme un point d'inflexion dans la partie basse énergie de la bande de valence.

2.2- Expression de E_l dans un échantillon non conducteur (figure 2b)

Plusieurs problèmes surgissent dans le cas des semi-conducteurs ou d'isolants². D'abord, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne coïncident pas nécessairement. Ensuite le niveau de Fermi de l'échantillon est mal défini puisqu'il se situe, quelque part entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

Suite à la photoionisation, il y a création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon qui élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées.

Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun) uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement.

Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre ($E_{l \text{ mesurée}}$) et la valeur réelle dans l'échantillon ($E_{l \text{ exact}}$) :

$$\text{dans le spectromètre} \quad (E_{l \text{ mesurée}}) = h\nu - E_{\text{cin}} - \phi_{\text{sp}}$$

$$\text{dans l'échantillon} \quad E_{l \text{ exact}} = h\nu - \phi_s - (E_{\text{cin}} - \phi^*)$$

$$\text{d'où} \quad E_{l \text{ exact}} - E_{l \text{ mesurée}} = \phi^* - \phi_s + \phi_{\text{sp}}$$

$$= \phi^* + \phi_{\text{contact}}$$

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

$$\phi_{\text{contact}} = \phi_{\text{sp}} - \phi_s$$

L'énergie de liaison mesurée peut différer de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. L'obtention d'énergies de liaison fiables requiert donc une comparaison avec des niveaux électroniques de référence.

3.- FACTEURS INFLUENCANT LA POSITION DES RAIES

3.1- Effets d'état initial

Les spectres XPS se présentent sous la forme de raies émergeant d'un fond continu plus ou moins intense. Chaque raie se caractérise par sa position (E_1) sur l'échelle d'énergie. Cette position des raies est déterminée par les effets d'état initial et d'état final. Sous ces appellations, on regroupe respectivement les effets existant avant la photoionisation et les effets dus à la nature perturbatoire de celle-ci.

3.11- *Le déplacement chimique ; le modèle de potentiel*

L'intérêt primordial de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome dans une molécule donnée réside dans la sensibilité de ce paramètre vis à vis de l'environnement de l'atome considéré.

Lorsqu'un atome A est lié ou se trouve dans l'environnement d'un atome B plus électronégatif, la probabilité de présence des électrons autour de B augmente. Il est alors plus difficile d'extraire un électron du coeur de A retenu plus fortement par le potentiel positif créé autour de cet atome. Sur le spectre photoélectronique, un tel phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de coeur de A vers des positions énergétiques plus élevées.

Ainsi, la différence observée entre les positions des pics $S_{2p_{3/2-1/2}}$ de MoS_2 et Li_2S (respectivement 162,4 - 163,6 eV et 160,7 - 162 eV) reflète en majeure partie la différence de densité du nuage électronique autour de l'atome de soufre. Dans Li_2S , du fait de la liaison ionique entre Li et S, la densité électronique est très forte autour de l'atome de soufre. Le potentiel très négatif ainsi créé favorise l'éjection d'un électron de coeur de l'atome de soufre. Dans MoS_2 , la densité électronique est moins grande au voisinage de

l'atome de soufre, le potentiel créé est moins important et il est donc plus difficile d'extraire un électron de coeur de l'atome de soufre.

Les déplacements chimiques peuvent s'interpréter sur la base de propriétés liées à l'état initial. Les modèles d'évaluation les plus couramment utilisés sont les modèles de potentiel³.

Les déplacements chimiques γ sont envisagés comme provenant du changement d'énergie potentielle électrostatique des électrons de coeur, dû à l'environnement chimique. L'interaction d'un électron de coeur donné avec tous les autres électrons et les noyaux dans une molécule est décomposée en un terme intraatomique et un terme extraatomique.

La première contribution $E_1(i, q_A)_{\text{at.libre}}$ est relative à l'atome libre possédant la même charge (q) que l'atome A dans la molécule ou le solide. La deuxième contribution, V , traduit l'influence de l'énergie potentielle due à la présence des atomes voisins

$$E_1(i, A) = E_1(i, q_A)_{\text{at.libre}} + V$$

Dans le modèle de potentiel, on assimile les atomes voisins à des charges ponctuelles :

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

où r_{AB} : distance entre l'électron de coeur de l'atome A et celui de l'atome B voisin.

En ce qui concerne le premier terme, on admet généralement la relation suivante :

$$E_1(i, q_A)_{\text{at.libre}} = E_1(i, 0)_{\text{at.libre}} + C_{qa}$$

avec $C = \frac{e^2}{r_{\text{val}}} \equiv k$ (assimilable à l'intégrale coulombienne entre l'électron i et les électrons de valence dans l'atome libre).

On a donc finalement, si on compare la variation de l'énergie de liaison des niveaux de l'atome A dans deux environnements différents 1 et 2

$$\Delta E_1(i) = \frac{e^2}{r_{\text{val}}} (q_{A1} - q_{A2}) + (V_1 - V_2)$$

$$\Delta E_l(i) = k \Delta q_A + \Delta V$$

où le premier terme traduit la différence d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du coeur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence. Le deuxième terme est la différence dans le potentiel extraatomique créé par les charges ponctuelles. Les valeurs de k ont été établies pour la plupart des atomes⁴.

Si on compare le déplacement chimique du niveau de l'atome A dans un composé par rapport à l'atome libre de charge nulle on a

$$\Delta E_l(i) = k q_A + V$$

Notons encore que ce modèle prédit les mêmes déplacements chimiques pour toutes les couches électroniques de coeur ce qui est en général bien vérifié.

3.12- Le couplage spin - orbite

A l'état initial existent aussi les interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron (le spin S) et son moment orbital L . En termes de couplage de Russell-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin - orbite est donc responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L = 0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, pour le niveau de coeur $2p$ de l'atome de soufre, la composante $S_{2p_{3/2}}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $S_{2p_{1/2}}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique ; ainsi, l'éclatement entre les composantes $S_{2p_{3/2}}$ et $S_{2p_{1/2}}$ est de l'ordre de 1,1 eV.

3.2- Effets d'état final

3.21- La relaxation

Le mode d'expression le plus simple d'une énergie de liaison ou potentiel d'ionisation est celui qui peut être fait dans le cadre de l'approximation de Koopmans : l'énergie de liaison correspond à la valeur inverse de l'énergie de l'orbitale dans l'état fondamental dont l'électron est extrait

$$E_l(j) = -\epsilon_j$$

Dans le cadre de cette approximation, on considère implicitement que les orbitales sont gelées, c'est-à-dire que les (N-1) électrons qui sont impliqués dans le processus de la photoémission sont passifs, et que la distribution spatiale des orbitales qui y sont associées reste inchangée.

En réalité, et principalement lors de l'ionisation d'une orbitale de coeur, on doit tenir compte de la relaxation du système⁵. Il s'agit d'un effet d'état final qui vise à diminuer l'énergie de l'état ionisé formé suite à la photoionisation.

Dans un atome isolé, intervient uniquement la relaxation intra-atomique (R_{intra}), réarrangement des électrons de l'atome lui-même ; elle est négligeable pour les orbitales plus internes que celle où se produit la photoémission ; la relaxation intra-niveau est faible, tandis que celle des niveaux externes est la plus importante (modification de l'écrantage d'une charge unitaire).

Dans les molécules et les solides, on doit également prendre en compte la relaxation extra-atomique (R_{extra}), contribution des électrons des atomes voisins. Elle rend compte du flux de charge qui s'effectue à partir des atomes en réponse à l'ionisation d'un atome central ; elle est donc spécialement importante pour les métaux (relaxation électronique)^{5,6} ; les auteurs ne s'accordent toutefois pas toujours sur les interprétations théoriques de ce phénomène.

Dans les solides ioniques, la relaxation extra-atomique est plus faible, sans être négligeable : la contribution de l'énergie de polarisation dans les isolants comme les halogénures alcalins⁷ est analogue à la relaxation extra-atomique ; l'importance de la

relaxation est par contre accrue si elle peut s'effectuer par l'intermédiaire de liaisons chimiques, par exemple dans des solides moléculaires ou dans des semi-conducteurs à liaisons covalentes⁵.

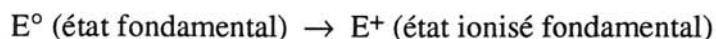
Dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_l , par rapport au niveau de Fermi, s'écrit :

$$E_l = -\epsilon - R_{\text{intra}} - R_{\text{extra}} - \phi_s - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}}$$

Outre les effets de relaxation R_{intra} et $R_{\text{extra-atomique}}$, il faut prendre en compte les différences d'énergie de corrections relativistes (ΔE_{relat}) et de corrélation (ΔE_{corr}) entre les états initial et final. Toutefois, les deux dernières corrections, petites, sont généralement négligées. Le terme ϕ_s est la fonction de travail, ou travail d'extraction, du solide (différence entre le niveau du vide, référence pour l'obtention de la grandeur théorique E , et le niveau de Fermi, zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

3.22- Raies additionnelles

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



Dans certains cas, des structures additionnelles sont observées. Elles apparaissent généralement à des énergies de liaison plus élevées que le pic primaire et correspondent au passage d'un état fondamental neutre à un état ionisé excité :



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

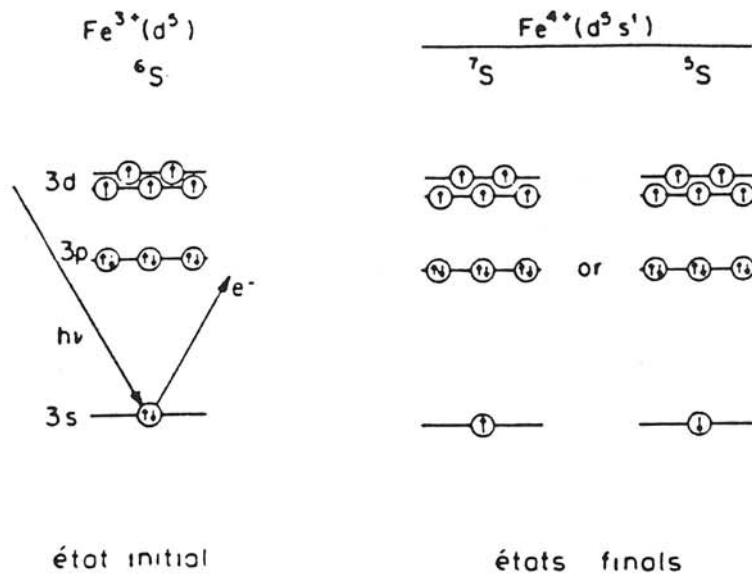


Figure 3a - Schéma du multiplet splitting du niveau Fe 3s pour l'ion Fe^{3+} (d^5)

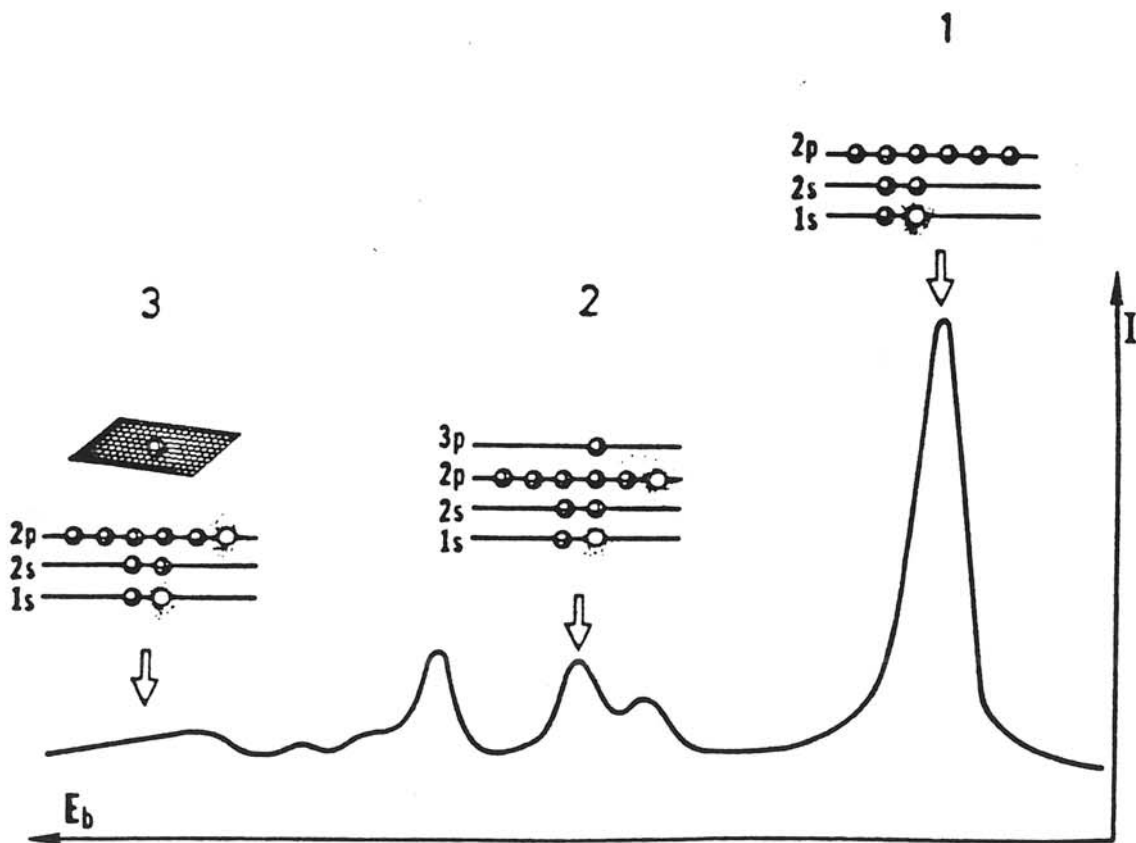


Figure 3b - Mécanisme d'apparition des raies satellites :
 1- pic principal
 2- raies satellites shake-up
 3- raies satellites shake-off

• Structure en multiplet

Dans le cas de systèmes à couches complètes, la photoémission d'un électron de coeur conduit à un seul état final. Cependant, lors d'études de composés paramagnétiques, plusieurs états finals ont été caractérisés suite aux couplages entre les électrons non appariés de valence et l'électron de coeur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de coeur 3s de Fe^{3+} (figure 3a) possédant 5 électrons d non appariés conduit à deux états finals d'énergie différente selon que le spin de l'électron célibataire résultant est parallèle ou antiparallèle aux 5 électrons de valence. L'interaction d'échange n'agissant que sur des électrons ayant aligné leur spin, l'énergie de l'état final à haute multiplicité (^7S ici) sera toujours diminuée par rapport à l'autre état (^5S ici) (figure 3a).

• Satellites multiélectroniques

La photoémission d'un électron de coeur provoque un changement soudain du potentiel électrostatique ressenti par l'ensemble du cortège électronique externe. Il en résulte une relaxation de ces niveaux externes, pouvant conduire, simultanément à l'émission de l'électron de coeur, à une excitation d'un électron de valence vers un niveau non occupé situé, dans l'état initial, au dessus du niveau de Fermi (transition "shake up"). Lorsque l'électron de valence est éjecté dans le continuum, on parle alors de transition "shake off" (figure 3b).

Il existe d'autres structures satellites liées non à un phénomène intrinsèque d'état final mais à des facteurs extrinsèques ayant lieu lors du trajet du photoélectron dans le solide :

- pertes d'énergie inélastiques du photoélectron par collision dans le solide. Suite à ces collisions, le photoélectron perd progressivement de l'énergie cinétique. Ce phénomène conduit à l'apparition de bandes larges mal structurées du côté des hautes énergies des pics principaux.
- plasmons : ces bandes situées à quelques eV du pic principal correspondent à un transfert d'énergie cinétique des photoélectrons au réseau cristallin suffisant pour permettre des oscillations électroniques collectives.

4.- FACTEURS DETERMINANT L'INTENSITE DES RAIES

Indépendamment du flux incident de rayons X et de la concentration des éléments étudiés, l'intensité des raies photoélectroniques dépend essentiellement de deux facteurs : la section efficace de photoionisation σ et le libre parcours moyen λ . Ces paramètres difficiles à estimer numériquement font de l'XPS une méthode d'analyse semi-quantitative.

4.1- La section efficace de photoionisation σ

La section efficace de photoionisation σ d'une orbitale donnée représente la probabilité qu'un électron associé à ce niveau soit éjecté sous l'impact d'un photon ; elle prend les dimensions d'une surface et se mesure en barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Les sections efficaces ont été calculées pour la plupart des atomes. En particulier, les calculs Hartree - Fock - Slater relativistes de Scofield⁸, réalisés sur tous les éléments jusqu'au curium, fournissent souvent de bonnes estimations des sections efficaces. Pour une source de rayons X "durs" telle que la radiation AlK_α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), les raies les plus intenses sont pour le carbone, l'azote et l'oxygène la raie 1s, pour le soufre les raies 2p et pour le sélénium les raies 3p et 3d, si toutefois on tient compte de la multiplicité des niveaux.

4.2- Le libre parcours moyen λ

Après la photoionisation, l'électron émis doit encore traverser une partie du solide avant d'être libéré dans le vide. Au cours de ce trajet, il est susceptible de subir des collisions inélastiques. On introduit la notion de libre parcours moyen λ pour définir la longueur moyenne du trajet que peut parcourir un électron avant de subir une telle collision.

L'intensité I_d du signal photoélectronique obtenue pour une couche de matériau de profondeur d dépend aussi du libre parcours moyen λ comme le montre la relation suivante

$$I_d = I_\infty (1 - e^{-d/\lambda \sin \theta})$$

I_∞ : intensité pour un matériau d'épaisseur infinie

θ : angle de sortie des photoélectrons

On remarque que 95 % des photoélectrons atteignant le détecteur correspondent à une épaisseur d égale à trois fois le libre parcours moyen λ .

Plusieurs facteurs, l'énergie cinétique du photoélectron et la nature de la cible, influencent la valeur de λ . Différents chercheurs⁹ ont déterminé expérimentalement l'influence de l'énergie cinétique sur λ en travaillant le plus souvent sur des métaux. Les résultats se disposent suivant une courbe appelée courbe universelle (figure 4).

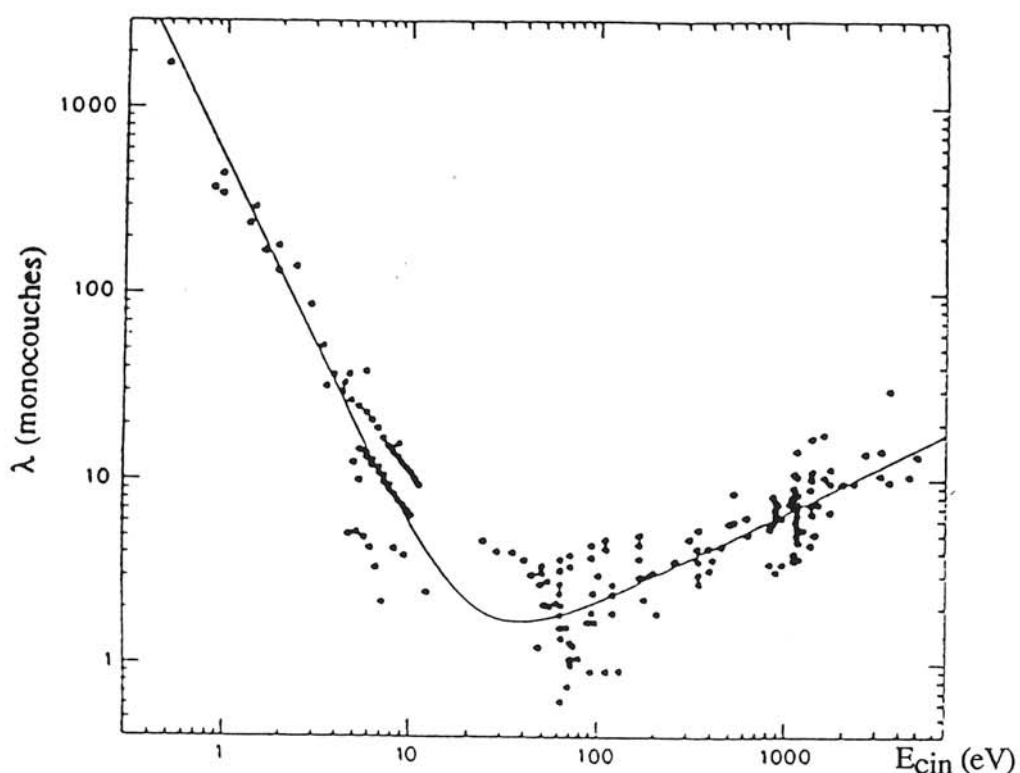


Figure 4 - Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique

Un photoélectron émis d'un niveau de coeur, caractérisé par une énergie de liaison importante, possède une énergie cinétique moindre que celle d'un électron issu d'un niveau de valence faiblement lié. Aussi, les électrons de valence proviennent d'une profondeur, typiquement 0 - 40 Å, sensiblement plus grande que les électrons de coeur (0 - 20 Å). Il s'ensuit que les bandes de valence sont plus représentatives du volume du composé, alors que les raies de coeur témoignent plutôt de la composition de l'extrême surface.

A côté de ces deux facteurs principaux, deux autres facteurs interviennent de façon moins importante : le facteur β qui rend compte du caractère anisotrope de la photo-émission et un facteur H expérimental dépendant du spectromètre utilisé.

Il est alors possible d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B :

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

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

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique $\lambda = (E_{\text{cin}})^n$ (la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75)¹⁰.

5.- FACTEURS DETERMINANT LA LARGEUR D'UNE RAIE

La largeur ΔE mesurée pour une raie de photoélectrons peut se décomposer de la façon suivante :

$$\Delta E = \left(\Delta E_{\text{appareil.}}^2 + \Delta E_{\text{raie}}^2 \right)^{1/2}$$

où $\Delta E_{\text{appareil.}}$ est la contribution de l'appareillage à la largeur de la raie étudiée
 ΔE_{raie} est la largeur naturelle de la raie de coeur étudiée.

5.1- Contribution de l'appareillage

Le terme $\Delta E_{\text{appareil.}}$ représente la contribution d'appareillage à l'élargissement du pic dû à la fonction instrumentale et à la résolution de la source de rayons X.

La radiation $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium (1486,6 eV) est utilisée comme source incidente dans le spectromètre SSI. Elle ne peut être employée telle quelle : sa largeur importante (0,85 eV) et la présence des satellites $\alpha_{3,4}$ et β conduiraient à une résolution trop médiocre, elle est donc monochromatisée par réflexion de Bragg sur le plan (100) de trois cristaux de quartz.

5.2- Largeur naturelle de la raie

La largeur naturelle du niveau électronique dépendra quant à elle de :

- l'état initial : la largeur pour un même niveau augmente avec le numéro atomique Z.

Pour les éléments légers, elle ne vaut généralement que quelques dixièmes d'eV

- l'état final : la largeur d'une raie est liée au temps de vie moyen de l'état final par la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta E = \frac{h}{\Delta t}$$

Lorsque la photoionisation affecte un niveau de coeur, l'énergie totale du système à l'état final est très élevée et donc son temps de vie est faible. En revanche, l'ionisation d'un niveau de valence conduit à un état final moins instable et son temps de vie est plus long. Dès lors, les raies de coeur apparaîtront généralement avec une largeur sensiblement supérieure à celle des raies de valence.

Le terme Δt est en fait conditionné par la rapidité avec laquelle l'état final se désexcite par fluorescence X ou selon le phénomène Auger.

6.- SPECTRES DE VALENCE

Les spectres de valence obtenus en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permettent une visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide.

A l'heure actuelle deux grands domaines d'exploitation peuvent être distingués :

- l'étude directe de la structure électronique des solides, des surfaces et des interfaces ; par la détermination des bandes d'énergie et l'estimation des densités d'états relatives, cette spectroscopie de valence associée à des calculs de structure électronique fournit un accès à des grandeurs telles que l'ionicté des liaisons.

- le suivi de l'évolution d'un système : les spectres des bandes de valence se sont révélés fréquemment plus sensibles à des modifications chimiques que ceux des électrons de coeur ; ils servent alors de signature et permettent d'identifier la présence de certains composés.

Deux points méritent d'être signalés :

- les phénomènes de relaxation de même que les effets multiélectroniques d'état final sont moins importants que dans le cas des niveaux de coeur

- une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius¹¹. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace σ_j associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques σ_j^A

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A$$

Il est encore possible sur la base du modèle LCAO d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries

$$\sigma_j^A = \sum_s P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

- σ_j^A section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j
- $\sigma_{A,s}$ section efficace atomique de l'atome A de symétrie s (s = 1s, 2s, 2p, ...)
- $P_{A,s}^j$ population atomique exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j.

Soit encore

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

De façon parallèle, on peut définir la section efficace en un point \vec{k}

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s}$$

et finalement exprimer le DOS (Density Of States) total sur la base des DOS partiels (PROJDOS_{A,s}(E)) modulés par les sections efficaces de photoionisation

$$\text{DOS}_{\text{modulé}} = \sum_{A,s} \sigma_{A,s} \text{PROJDOS}_{A,s}(E)$$

7.- APPAREILLAGE

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées au moyen d'un spectromètre SSI (Surface Science Instruments), couplé à un bâti ultravide Méca 2000 (figure 5a).

L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). La monochromatisation du rayonnement X brut sur un cristal de quartz permet d'éliminer les raies satellites ($\alpha_{3,4}$ et β) et confère au spectromètre une résolution nécessaire à une étude approfondie des structures électroniques.

Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tâche de 150 μm de diamètre. Sur un plan pratique, il

existe quatre possibilités de dimension pour la surface analysée (150, 300, 600 et 800 μm en terme de diamètre associés à des puissances de radiation respectives d'environ 20 W, 50 W, 100 W et 150 W). La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tâche de 300 μm (bon compromis entre résolution et intensité) avec une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ 5.10^{-8} Pa.

Les photoélectrons émis sont dans un premier temps sélectionnés en fonction de leur énergie cinétique dans l'analyseur hémisphérique comportant des grilles retardatrices à son entrée. Les deux faces de cet analyseur sont à des potentiels différents (figure 5b). La différence de potentiel qui reste constante durant la mesure, courbe la trajectoire des photoélectrons qui sont recueillis sur un multidétecteur. La surface de celui-ci détermine la plage de dispersion des photoélectrons, c'est-à-dire la fenêtre en énergie d'acquisition pour un potentiel des grilles retardatrices constant ; cette fenêtre est fonction de l'énergie cinétique des électrons passant entre les faces de l'analyseur ; elle peut avoir quatre valeurs sur le spectromètre utilisé, associées à quatre valeurs d'énergie (bandes passantes de 24,36 eV, 50 eV, 101,22 eV et 152,3 eV). Mais s'il est possible de fixer le potentiel retardateur, de façon à sélectionner les photoélectrons d'énergie cinétique donnée, on peut également le faire varier entre des limites choisies ; la largeur du spectre correspond alors à ces limites, l'acquisition s'effectuant par déplacement de la fenêtre de dispersion sur la plage énergétique d'enregistrement. C'est selon ce dernier mode que nous avons effectué l'acquisition de tous les spectres présentés dans ce travail.

Le multidétecteur se compose des deux éléments principaux suivants :

- une double galette de 128 microcanaux destinée à la multiplication des électrons
- une anode résistive qui détermine leur nombre et leur point d'impact.

A côté de ces pièces principales, parmi les accessoires annexes utilisés dans cette étude nous citerons :

- le canon à électrons lents ou "flood gun" : il est utilisé pour "arroser" la surface d'échantillons isolants afin de compenser les charges positives résiduelles consécutives au processus de photoionisation (énergie moyenne utilisée ~ 5 eV).

- le système de décapage mécanique et le fractureur sous ultra vide ; ils sont placés dans une chambre secondaire et permettent d'intervenir sur les échantillons juste avant l'analyse ; ces systèmes sont utilisés :

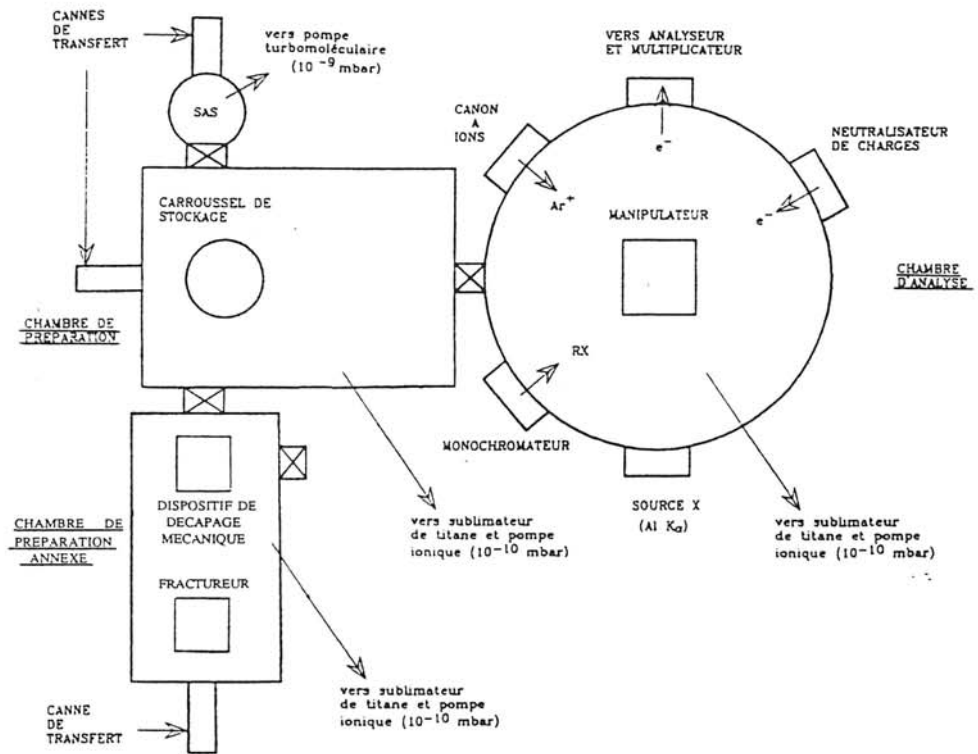


Figure 5a - Spectromètre SSI et bâti ultravide Méca 2000

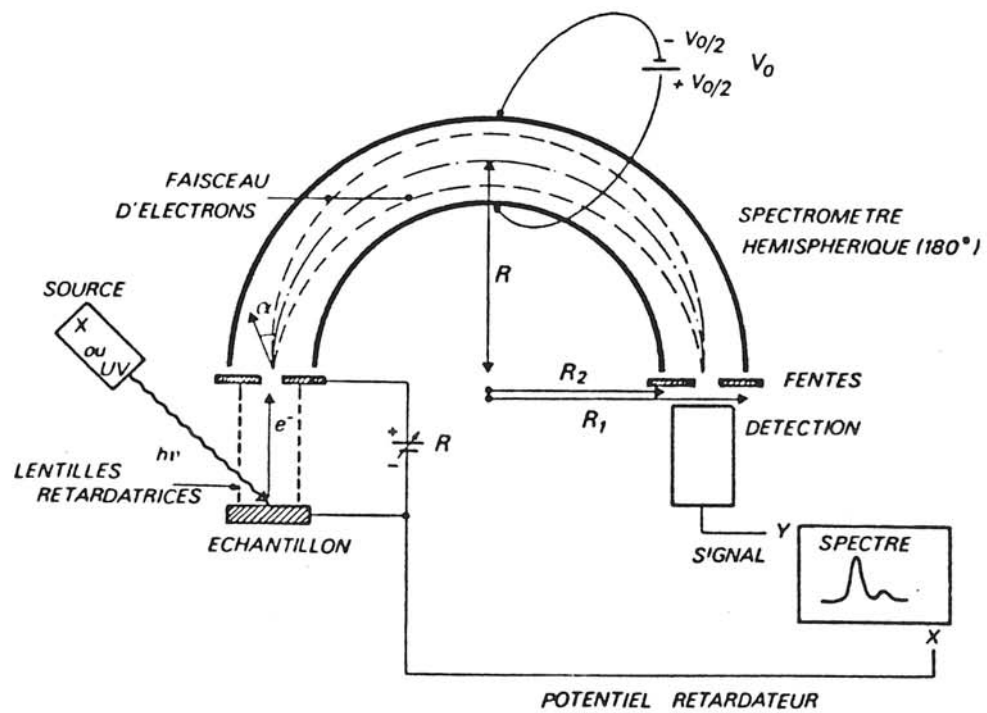


Figure 5b - Principe de fonctionnement d'un spectromètre

- pour s'affranchir au mieux de la pollution de surface en particulier dans le cas de couches hygroscopiques
- pour accéder à des informations de volume (examen des échantillons sur la tranche après fracture).

Il convient également de signaler l'existence d'une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant et directement reliée au sas d'introduction du spectromètre (taux de O₂ et H₂O de l'ordre de 2 et 7 ppm respectivement).

Le spectromètre a été calibré en utilisant les raies de photoémission de l'or (Au 4f_{7/2} : 83,9 eV par référence au niveau de Fermi) et du cuivre (Cu 2p_{3/2} : 932,5 eV) ; pour la raie Au 4f_{7/2} on a observé une largeur à mi hauteur du pic décomposé de 0,86 eV dans les conditions d'enregistrement (énergie passante constante de 50 eV).

8.- TRAITEMENT NUMERIQUE DES DONNEES XPS

8.1- Désommatation des spectres

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 :

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

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.

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 SHIRLEY¹².

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

La procédure générale consiste au départ :

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

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80 % de fonction gaussienne, 20 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au LPCM (PAU). L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode de moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi hauteur, l'écart entre les composantes des doublets ... s'effectue en fonction de valeurs moyennes

existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes ; toutefois, il est préférable pour une exploitation optimale de bien appréhender le problème traité.

La précision des résultats obtenus est fonction de l'allure de la courbe expérimentale analysée comme nous allons le montrer sur deux exemples choisis parmi ceux traités dans cette étude.

Exemple 1

Examinons tout d'abord le traitement du pic Mo $3d_{5/2-3/2}$ d'un film mince $\text{MoO}_{1,7}\text{S}_1$ (figure 6).

L'allure du spectre expérimental permet de pressentir le nombre minimum de composantes à introduire au départ ; dans cet exemple, il est aisé de distinguer au moins deux doublets. Les positions énergétiques des trois 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 .

Ces doublets sont donc introduits (figures 6a et 6b) 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 ($\sim 1,5$ 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 un peu 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 convenable ; les largeurs de bande sont nettement trop importantes et les rapports d'intensité sont trop élevés vis à vis des plages de valeurs acceptables communément admises (figure 7a), d'où la nécessité d'introduire un troisième doublet qui permet d'atteindre un spectre théorique avec des largeurs de bande et des rapports d'intensité convenables (figure 7b).

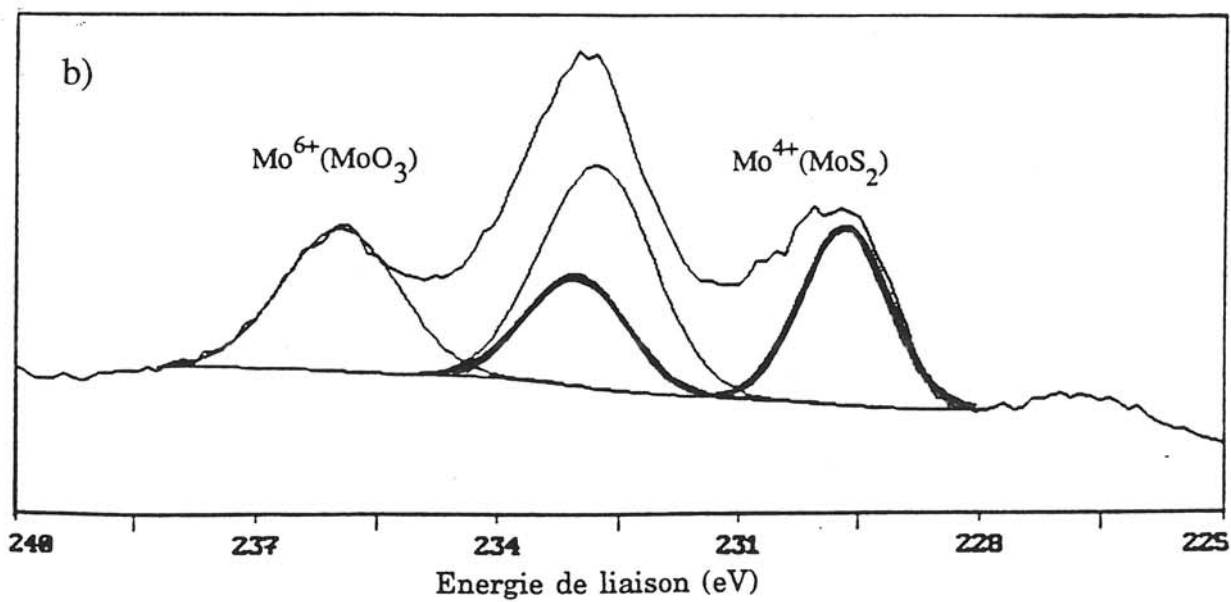
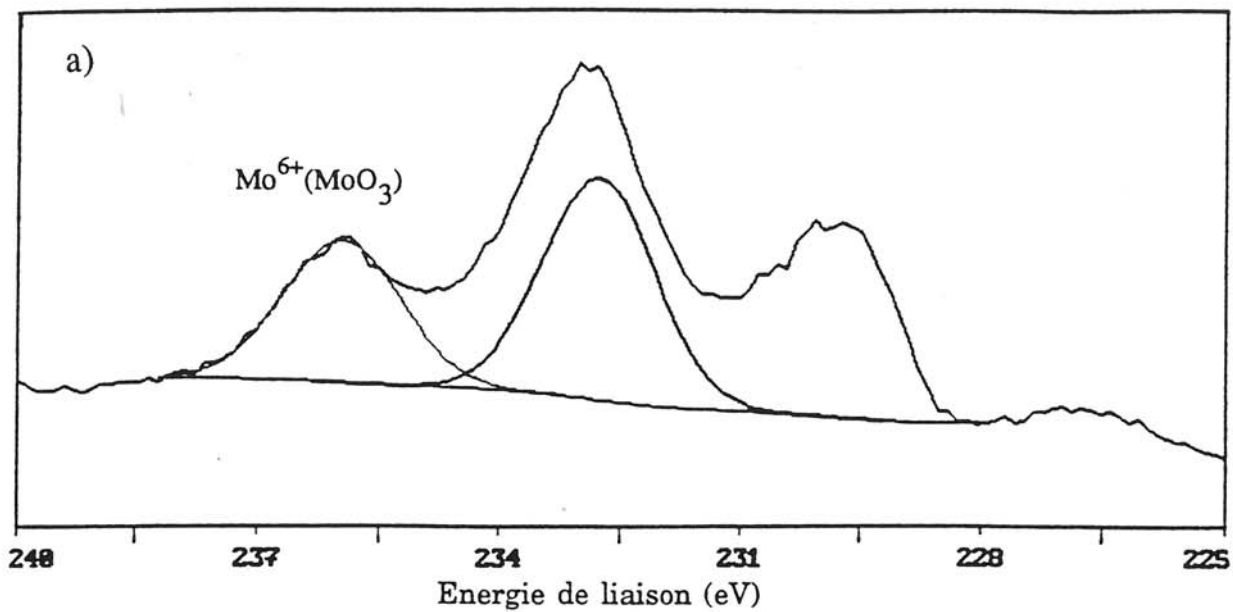


Figure 6 - Pic de coeur Mo 3d d'un film mince de composition $\text{MoO}_{1,7}\text{S}_1$

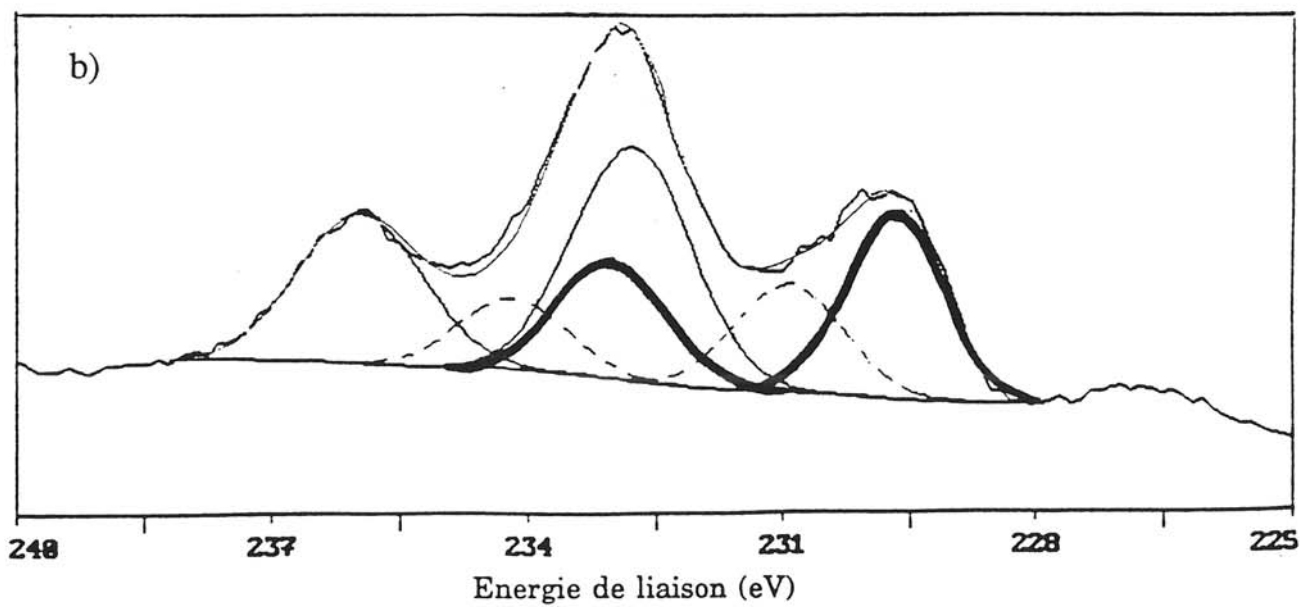
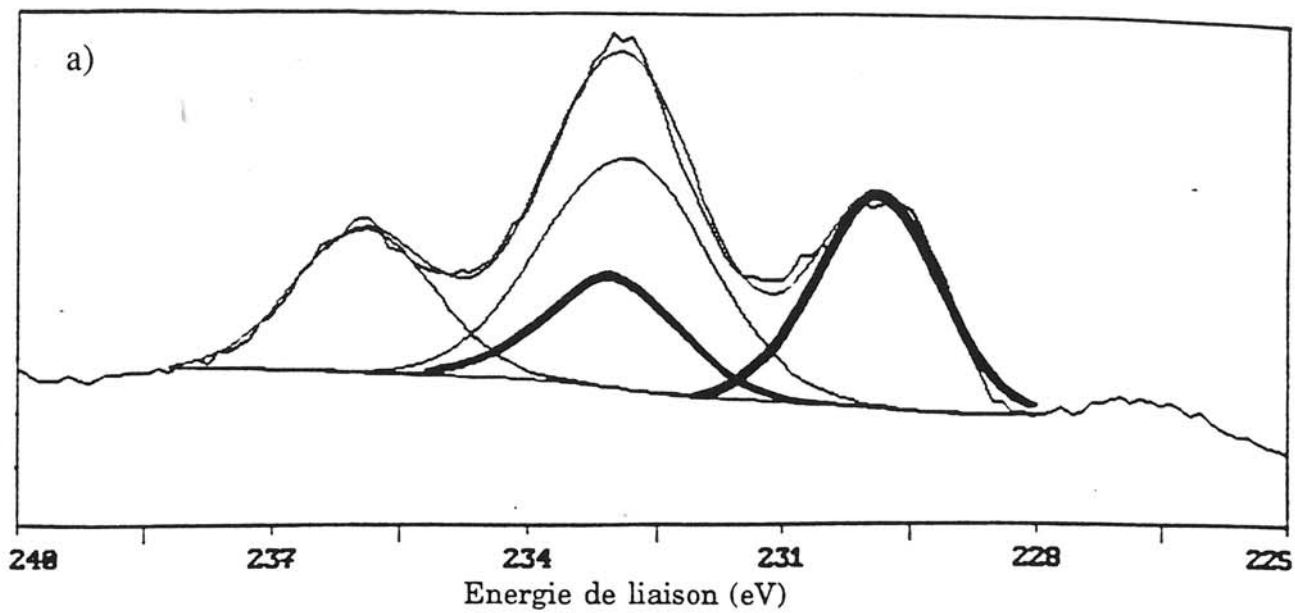


Figure 7 - Pic de coeur Mo 3d d'un film mince de composition $\text{MoO}_{1,7}\text{S}_1$

Compte tenu des largeurs de bande à mi-hauteur, des écarts entre les composantes des doublets et des rapports d'intensité déterminés au niveau des systèmes de référence, une bonne précision du résultat du traitement est obtenue dans ce cas.

Toutefois, pour faciliter les comparaisons entre les différentes couches minces et réduire le nombre de paramètres, nous avons effectué tous les traitements de façon similaire. Nous avons travaillé avec des rapports de largeur de bande, des rapports d'intensité et des écarts entre pics constants, les degrés de liberté étant limités au déplacement chimique à l'amplitude et à la largeur à mi hauteur d'une seule des composantes du doublet.

Exemple 2

Analysons le traitement du pic S $2p_{3/2-1/2}$ du verre B_2S_3 .

L'allure de la courbe expérimentale traduit la présence de plus d'un type d'atomes de soufre ; en effet, d'après les valeurs moyennes pour un pic S $2p$ des largeurs de bande à mi hauteur, des rapports d'intensité et des écarts entre composantes, il est nécessaire d'introduire deux doublets au niveau de la décomposition ; étant donné l'allure du spectre un meilleur accord est obtenu avec le doublet le moins intense du côté des basses énergies de liaison.

Compte tenu des fluctuations acceptables autour des valeurs moyennes des paramètres précédemment cités ,les deux décompositions présentées dans les figures 8a et 8b sont convenables et conduisent à une bonne simulation du résultat expérimental. Les pourcentages atomiques associés aux deux doublets permettent d'apprécier la précision des résultats obtenus dans ce cas.

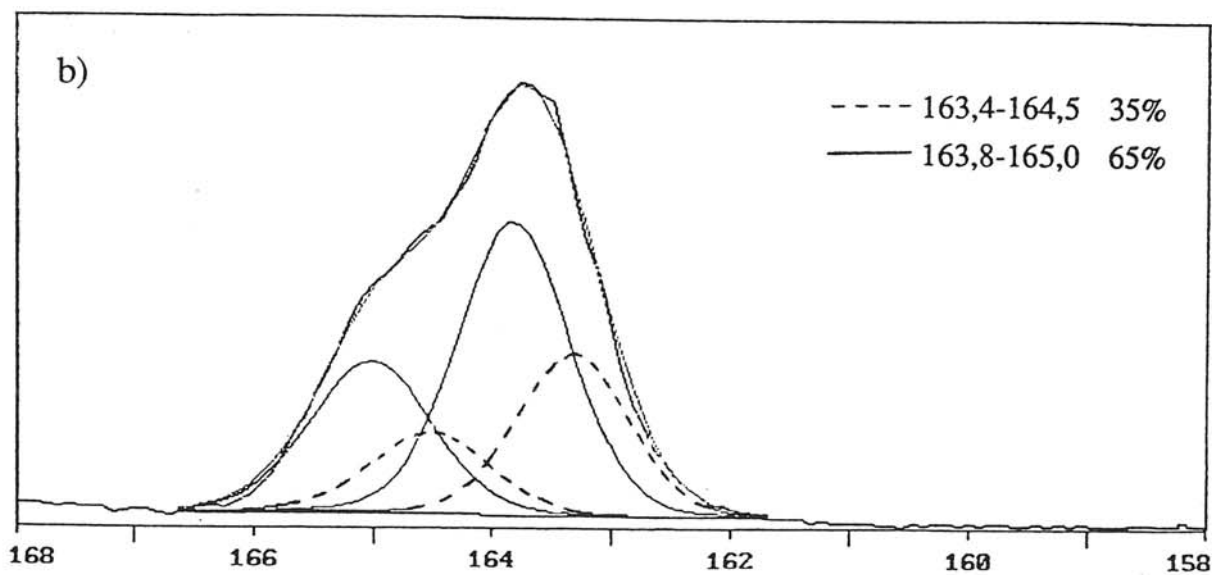
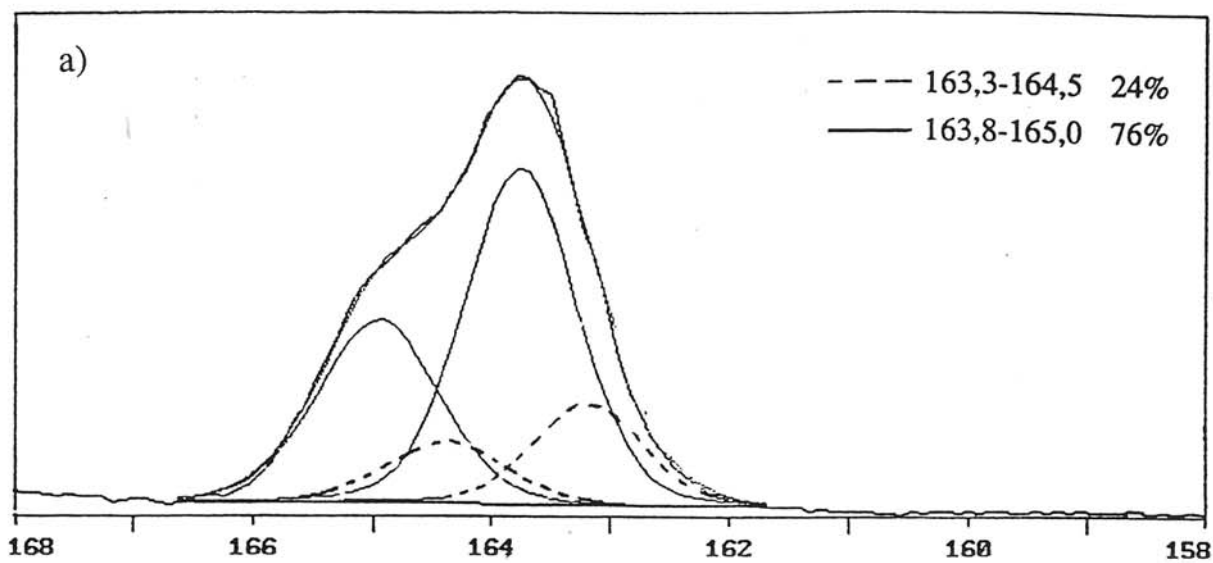


Figure 8 - Décompositions du pic S 2p pour le verre B₂S₃

8.2- Précision des résultats

En relation avec ce qui vient d'être analysé au niveau du traitement des spectres, on peut estimer à $\pm 0,1$ eV la précision moyenne d'une valeur d'énergie de liaison donnée dans ce travail.

Concernant les rapports S/M ou O/M, il convient de noter tout d'abord que les valeurs obtenues dépendent du pic choisi au niveau de l'élément métallique par le biais des sections efficaces de photoionisation variables selon l'élément et l'orbitale considérés. Ainsi, dans le cas de MoS₂, des valeurs S/Mo de 2,1 et 2,7 ont été obtenues en considérant respectivement les pics Mo3d et Mo3p.

Ces différences sont liées au fait que les sections efficaces utilisées correspondent à des valeurs théoriques évaluées par Scofield, qui n'ont pas toujours donné lieu à un bon accord avec les données expérimentales.

Par ailleurs, différents essais réalisés sur MoS₂ d'une part avec le pic Mo3d et TiS₂ d'autre part avec le pic Ti2p, ont conduit à une reproductibilité des rapports S/Mo et S/Ti à $\pm 0,1$ près.

9.- CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS ANALYSES DANS CE TRAVAIL

Les couches minces, MoOySz et TiOySz sur support inox sont des échantillons conducteurs. Plusieurs essais ont été réalisés sur chaque couche mince permettant de contrôler l'homogénéité du dépôt ; dans tous les cas des résultats identiques ont été obtenus. Ces couches minces ont également été analysées après avoir subi différents cyclages en batterie. Les spectres enregistrés ont alors révélé une importante pollution en carbone à la surface de l'échantillon. Un décapage a été envisagé pour s'affranchir au mieux de cette pollution.

Toutefois, le décapage ionique par bombardement d'ions Ar⁺ n'a pu être utilisé puisqu'il est bien connu qu'au niveau des oxydes et sulfures de métaux de transition il modifie la stoechiométrie par décapage préférentiel des éléments légers. Toutes les couches minces ont donc été décapées mécaniquement par abrasion sous vide en chambre

de préparation. Un tel dispositif ne permet pas de contrôler l'épaisseur décapée mais plusieurs essais ont été effectués pour chaque couche mince et ont conduit dans tous les cas à des résultats tout à fait reproductibles et à des spectres nettement mieux résolus qu'avant décapage. Certains échantillons sous forme de poudre, MoO_3 et MoO_3 intercalé ou MoS_2 intercalé ont nécessité l'emploi d'un flux d'électrons lents (ou flood gun) afin de compenser les effets de charge consécutifs au processus de photoionisation ; dans ces cas le pic C 1s du carbone de contamination fixé à 284,6 eV a été choisi comme énergie de référence.

Dans la série des dichalcogénures étudiés, nous disposions d'échantillons conditionnés sous forme de cristal de taille suffisante pour être clivés juste avant analyse ce qui a permis de réduire la pollution de surface. Seul WS_2 -2H a été analysé sous forme de poudre pressée.

Les échantillons à base de thioarsenite et thioborate de lithium sont extrêmement hygroscopiques. Les premiers essais de fracture des échantillons vitreux en boîte à gants n'ont pas conduit à des données exploitables, les composantes de contamination associées à des taux d'oxygène élevés étant beaucoup trop importantes. Des fractures sous ultra vide ont été nécessaires pour l'obtention de résultats convenables c'est-à-dire correspondant à des taux d'oxygène voisins de ceux déterminés dans la masse des matériaux par analyse chimique.

Bibliographie

- 1 D.A. Shirley (Ed.), *Electron Spectroscopy*, North Holland, Amsterdam (1972)
- 2 a) R.T. Lewis, M.A. Kelly, *J. Elect. Spect.*, 20 (1980) 102
b) T.L. Barr, *Appl. Surf. Sci.*, 15 (1983) 1
- 3 a) D.A. Shirley dans "*Advances in chemical physics*", vol. 23, Wiley, New York (1973)
b) C. Fadley, *Electron Emission Spectroscopy*, Ed. W/ Dekeyser, L. Fiermans, G. Vanderkelen, J. Vennick, D. Reidel, Dordrecht (Holland) (1973) 151
- 4 *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, Ed. C.R. Brundle, A.D. Baker, Academic Press, Londres, 1 (1977), 2 (1978)
- 5 D.A. Shirley, *Photoemission in solids I*, chap. 4 Ed. L. Ley, M. Cardona, Springer Verlag (1978)
- 6 S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely, R.A. Pollack, D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, 9 (1974) 381
- 7 P.H. Citrin, T.D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 4446
- 8 J.H. Scofield, *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, 8 (1976) 129
- 9 T.N. Rhodin, C.F. Brucker, *Solid. State Commun.*, 23 (1977) 275
- 10 a) J.J. Quin, *Phys. Rev.*, 126 (1962) 1453
b) C.J. Powell, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 29
- 11 U. Gelius, "*Electron spectroscopy*", Ed. D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam (1972) 311
- 12 D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, 5 (1972) 4709

ANNEXE 3

—

**MODELISATIONS THEORIQUES :
METHODES "AB INITIO" ET "TIGHT-BINDING-EHT"**

L'application de la mécanique quantique à l'analyse des propriétés électroniques des molécules se fait à différents degrés d'approximation et de sophistication dans les méthodes utilisées ; deux grandes classes de calculs peuvent être distinguées : les calculs semi-empiriques et ceux de type "ab initio". Des distinctions similaires peuvent être faites en ce qui concerne les méthodes d'étude des solides.

Dans ce travail, deux techniques de calcul ont été utilisées. Elles sont associées à des modélisations différentes des systèmes examinés et à des contraintes pratiques liées aux temps de réalisation des calculs.

Nous examinons successivement les principales caractéristiques

- * de l'approche "ab initio"
- * de la technique de calcul semi-empirique TB-EHT.

1.- L'APPROCHE "AB INITIO"

1.1- Théorie des orbitales moléculaires

Il est superflu de détailler le formalisme de la théorie des orbitales moléculaires, nous rappelons simplement rapidement les approximations sur laquelle elle repose.

- *Approximation de Born-Oppenheimer* : on ne considère que le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixés à leur position d'équilibre.

- *Approximation des orbitales* : la fonction d'onde totale est décrite sous forme d'un déterminant de Slater qui permet de respecter l'indiscernabilité des électrons et l'antisymétrie que doit présenter la fonction d'onde par rapport à la permutation de deux électrons pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli.

Le problème consiste à minimiser l'énergie totale du système ; son traitement mathématique sous forme variationnelle conduit à chercher les fonctions propres monoélectroniques ou orbitales φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i d'un opérateur \hat{F}

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Cet opérateur dépend lui-même par l'intermédiaire des opérateurs coulombiens et d'échange du jeu d'orbitales φ_i . Le problème est donc à résoudre de façon autocohérente. Les valeurs propres ε_i sont les énergies monoélectroniques caractérisant un électron sur une orbitale donnée ; elles permettent de décrire l'état initial du système.

• *Approximation "MO-LCAO"* : elle consiste à écrire les orbitales moléculaires sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO)

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

l'orbitale moléculaire φ_i est développée sur la base des orbitales χ_{μ} ; les coefficients $c_{\mu i}$ sont déterminés de façon à minimiser l'énergie.

Le choix de la base atomique est important et influence le résultat ; le nombre des fonctions de base utilisées peut être réduit mais doit rester au moins égal au nombre d'orbitales moléculaires caractérisant le système pour que ces dernières constituent un ensemble orthonormé.

Dans l'approximation "MO-LCAO" on est conduit à un jeu d'équations algébriques linéaires ou équations de Roothaan s'écrivant :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0$$

$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν}

$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle$ élément matriciel.

1.2- Conditions de calcul

Contrairement aux méthodes semi-empiriques, les méthodes dites ab-initio correspondent non à l'estimation mais au calcul des intégrales permettant de définir les éléments de la matrice F.

Le calcul de ces intégrales se révèle particulièrement difficile lorsqu'on utilise des orbitales de Slater de par la partie exponentielle des fonctions.

Pour contourner cette difficulté, on développe les exponentielles sur une base de fonctions gaussiennes. La précision des résultats dépend du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.

L'utilisation pour chaque état atomique monoélectronique non pas d'une mais de deux voire de trois combinaisons de gaussiennes améliore considérablement la qualité de la fonction ; on parle alors de bases "double dzéta" ou "triple dzéta" soit de façon générale de bases "splittées". C'est à cette catégorie qu'appartiennent toutes les bases qui ont été et sont encore largement utilisées type 3-21G, 4-31G, 6-31G ... qui sont des bases splittées (ou double dzéta) en valence.

Pour améliorer la qualité de la fonction d'onde il est fréquent à côté du "splittage" de la couche de valence d'ajouter des fonctions de polarisation ; l'addition pour les hétéroatomes de fonctions de polarisation de type d à une base comportant des orbitales s et p conduit à des bases à une étoile "*" : 3-21G*, 6-31G*, ... ; l'addition supplémentaire d'orbitales de polarisation p sur les hydrogènes conduit aux bases à deux étoiles "**" : 6-31G**, ... ; toutes ces bases ont été mises au point et ont été utilisées essentiellement pour les atomes des 1ère, 2ème et 3ème périodes.

Nous avons effectué, dans ce travail, les calculs "ab initio" en utilisant la base "LANL1DZ" du code Gaussian 92.

Ce mode de calcul présente les caractéristiques suivantes :

- utilisation d'une base "double dzéta" en valence, optimisée par Dunning et Huzinaga¹ pour les atomes de la 1ère période
- utilisation des potentiels effectifs de coeur mis au point par Hay et Wadt², et associés à des bases de qualité "double dzéta" pour les atomes allant du sodium au bismuth
- fonctions de polarisation sur l'atome de soufre.

2.- LA METHODE "TIGHT-BINDING" DANS LE CADRE DES APPROXIMATIONS DE "L'EXTENDED HÜCKEL THEORY" (TB-EHT)

2.1- Principales caractéristiques

La caractéristique principale d'un cristal est sa périodicité tridimensionnelle définie en terme de réseau par trois vecteurs élémentaires de translation ($\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$).

Dans le cas de solides cristallins la résolution de l'équation de Schrödinger sur la base de l'approximation de Born-Oppenheimer doit s'effectuer en milieu périodique soit

$$H_{\text{eff}} \phi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \phi = E\phi$$

$$\text{avec } V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad \text{où} \quad \vec{R}_n = \sum_{i=1,3} n_i \vec{t}_i \quad (n_i \in \mathbb{Z})$$

c'est-à-dire que le potentiel effectif V auquel est soumis un électron présente la même périodicité tridimensionnelle que le réseau cristallin.

Les fonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ solutions de l'équation de Schrödinger doivent de plus avoir une norme de même périodicité que le réseau réel

$$|\phi_i(\vec{r} + \vec{R}_n)| = |\phi_i(\vec{r})|$$

On peut montrer que les fonctions qui satisfont cette relation satisfont également au théorème de Bloch, on les exprime sous forme du produit d'une onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ par une fonction $\phi_i(\vec{r})$.

$$\phi_i(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \phi_i(\vec{r})$$

$$\text{où} \quad \vec{R}_n = \sum_{j=1,3} n_j \vec{t}_j \quad (n_j \in \mathbb{Z})$$

\vec{k} : vecteur réel appelé vecteur d'onde

Le problème revient donc à rechercher des fonctions qui satisfont au théorème de Bloch pour les utiliser comme base de résolution de l'équation de Schrödinger.

A ce stade différentes méthodologies présentant toutes deux points communs (approximation de Born-Oppenheimer et résolution d'une équation de Schrödinger monoélectronique) et correspondant à différentes bases ont été mises au point : OPW (orthogonalized planes waves)⁴, TBM (tight binding method)⁵, APW (augmented planes waves)⁶, ...

La méthode TBM ou méthode dite de "liaison forte" est adaptée à l'étude d'états où les électrons sont assez localisés autour des centres nucléaires pour pouvoir être décrits par des fonctions atomiques ; ce sont habituellement des orbitales atomiques de Slater. Il convient de noter que les orbitales atomiques $\chi_i^A(\vec{r})$ fonctions propres de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé A ne forment pas une base de Bloch mais qu'il est possible de construire une fonction vérifiant le théorème de Bloch par combinaison de toutes les orbitales atomiques correspondant à un même état i sur des atomes identiques (à une translation de réseau \vec{R}_n près) et en tenant compte du déphasage introduit par la translation d'où l'écriture pour un atome A de la maille élémentaire M_0

$$\phi_i^A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \chi_i^A(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

De plus dans la méthode tight-binding la résolution de l'équation de Schrödinger cristalline s'effectue dans le cadre de la méthode LCAO-MO c'est-à-dire que les solutions sont des combinaisons linéaires des solutions atomiques $\phi_i^A(\vec{r} - \vec{R}_n)$ soit $\psi_m(\vec{k}, \vec{r})$

$$\psi_m(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_A \sum_{i \in A} C_{iA}^m(\vec{k}) \phi_i^A(\vec{k}, \vec{r})$$

où les coefficients $C_{iA}^m(\vec{k})$ sont à évaluer.

La détermination des coefficients s'effectue en cherchant les solutions de l'équation de Schrödinger cristalline correspondant au motif de base et pour \vec{k} fixé :

$$\hat{H}_{M_0} | \psi_m(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = E_m(\vec{k}) | \psi_m(\vec{k}, \vec{r}) \rangle$$

De façon classique la procédure consiste ensuite en l'écriture des éléments d'une matrice séculaire et en la détermination des valeurs de l'énergie qui annulent le déterminant de la matrice séculaire.

Nous avons pour notre part utilisé la méthode tight-binding (TB) dans le cadre des approximations de "l'Extended Hückel Theory" (EHT)⁷ ; cette méthodologie est bien adaptée puisqu'il s'agit d'un travail LCAO-MO basé sur des fonctions localisées de Slater et où seules sont évaluées les intégrales de recouvrement bicentriques.

La réalisation pratique d'un calcul TB-EHT fait intervenir deux types d'éléments matriciels $S_{ij}^{AB}(\vec{k})$ et $H_{ij}^{AB}(\vec{k})$ qui s'expriment comme suit :

$$S_{ij}^{AB}(\vec{k}) = \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} S_{ij}^{ABm}$$

$$H_{ij}^{AB}(\vec{k}) = \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} H_{ij}^{ABm}$$

où les intégrales S_{ij}^{ABm} et H_{ij}^{ABm} sont associées au motif de base

$$H_{ij}^{ABm} = \langle \chi_i^A(\vec{r}) | \hat{H}_{M_0} | \chi_j^{Bm}(\vec{r}) \rangle$$

$$S_{ij}^{ABm} = \langle \chi_i^A(\vec{r}) | \chi_j^{Bm}(\vec{r}) \rangle$$

- les intégrales de recouvrement S_{ij}^{ABm} sont évaluées numériquement sur base de Slater ; elles ne dépendent que de la position relative des centres A et B et des orbitales atomiques i et j mises en jeu ; notons que pour des orbitales atomiques de nombre quantique n inférieur à 5 les recouvrements sont généralement négligeables pour une distance AB supérieure à 10 Å.

- les éléments non diagonaux de la matrice hamiltonienne H_{ij}^{AB} sont évalués par une formule approchée du type

$$H_{ij}^{AB} = f(S_{ij}^{AB}, H_{ii}^{AA}, H_{jj}^{BB})$$

Pour notre part, c'est la formule de Wolfsberg-Helmholtz⁸ que nous avons utilisée

$$H_{ij}^{AB} = \frac{K}{2} S_{ij}^{AB} (H_{ii}^{AA}, H_{jj}^{BB})$$

avec $K = 1,75$

• les éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne du type H_{ii}^{AA} peuvent s'exprimer à partir de la relation suivante :

$$H_{ii}^{AA} = - \text{VSIP} (i, A, q)$$

Ce terme représente au signe près le potentiel d'un état de valence i sur l'atome A (VSIP : Valence State Ionization Potential).

Les valeurs H_{ii}^{AA} ont été calculées pour des composés précis et tabulées par R. Hoffmann⁷.

Nous avons choisi de travailler selon le procédé avec itération de charge proposé par Hoffmann⁹ pour les atomes de métal et de soufre à partir de la formule suivante :

$$H_{ii}^{AA} = - (Aq^2 + Bq + C)$$

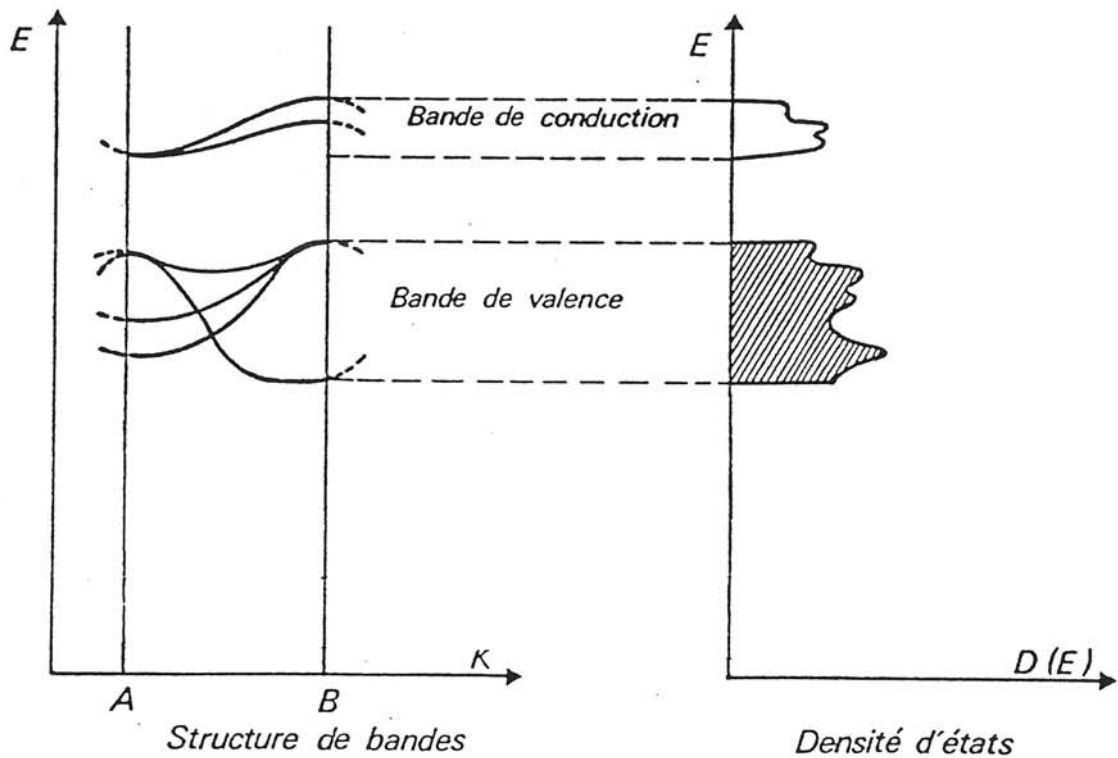
où A, B, C sont des constantes tabulées pour chaque élément et regroupées par Santiago Alvarez¹⁰.

2.2- Courbes de densités d'état

La résolution de l'équation séculaire peut se faire uniquement pour des valeurs de \vec{k} appartenant à une maille élémentaire du réseau réciproque, sur laquelle la structure de bandes est calculée.

En fait l'espace réciproque peut être découpé de différentes manières, le pavage de Brillouin ayant l'avantage de représenter fidèlement la symétrie du motif ce qui permet, pour des systèmes cubiques, par exemple, de ne faire l'investigation que de 1/24 ou 1/48 de zone réduite (ou 1ère zone de Brillouin) ; la déduction de la structure de bandes $E_n(\vec{k})$ pour toute la zone réduite s'effectue sur la base de critères de symétrie, une fois connus les $E_n(\vec{k})$ pour 1/24 ou 1/48 de la 1ère zone de Brillouin ; une importante littérature existe sur le sujet¹¹.

De façon pratique, pour la mise en oeuvre de calculs de structure de bandes en TB-EHT, il faut résoudre l'équation séculaire pour un certain nombre de points \vec{k} le long des axes principaux de la 1ère zone de Brillouin. Un nombre relativement restreint de points \vec{k} permet d'obtenir en général l'allure de la structure de bandes, il faut toutefois prendre certaines précautions (augmentation du nombre de points \vec{k}) lorsque des ambiguïtés apparaissent aux croisements de niveaux $E_n(\vec{k})$.



Représentation schématique des résultats TB-EHT

A partir du diagramme de structure de bandes (figure ci-dessus), la densité d'états électroniques s'exprime par la relation :

$$D_n(E) = \frac{dn}{dE}$$

La densité d'états est proportionnelle au volume de l'espace réciproque compris entre les surfaces d'énergie E et $E + dE$; elle s'exprime donc formellement par la relation suivante pour une bande n

$$D(E) = \frac{1}{dE} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \int \int_{zB} \delta(E - E_n(\vec{k})) d^3 \vec{k}$$

Ω volume de la cellule élémentaire de l'espace réel

$$\text{densité totale } D(E) = \sum_n D_n(E).$$

L'intégrale de la densité d'état de la valeur d'énergie la plus basse E_1 à celle du niveau de Fermi E_F (dernier niveau occupé) correspond au nombre d'électrons N contenu dans la cellule unité.

$$N = \int_{E_1}^{E_F} D(E) dE$$

Par ailleurs il est très intéressant d'accéder à la contribution de chaque orbitale atomique au DOS total. On dit alors qu'on "projette" la participation d'une orbitale atomique donnée à partir du DOS total. La contribution orbitalaire est alors obtenue par intégration du DOS projeté (PROJDOS) jusqu'au niveau de Fermi.

On a :

$$N_i = \int_{E_1}^{E_F} \text{PROJ DOS}(E) dE$$

N_i : occupation de la première orbitale atomique.

Cette analyse du DOS total en terme de DOS projetés est particulièrement performante pour mettre en évidence les interactions principales et dégager ainsi les caractéristiques électroniques essentielles du système étudié. Par ailleurs, elle est indispensable pour assurer une modulation par les sections efficaces de photoionisation et pouvoir ainsi disposer d'un spectre théorique directement comparable aux spectres de valence obtenus en XPS.

Méthode TB-EHT

Les paramètres de l'itération de charge utilisés dans le chapitre consacré aux dichalcogénures sont regroupés dans le tableau suivant :

		A	B	C	EXP
S	3s		9,7	22,5	2,122
	3p		9,7	11,94	1,827
Ti	4s	1,2	6,25	6,02	1,075
	4p	0,97	4,41	3,33	0,675
	3d	2,287	9,583	6,20	4,55
Zr	5s	1,55	4,78	6,11	1,817
	5p	2,22	2,19	4,04	1,776
	4d	2,25	6,54	6,35	3,835
Mo	5s	1,35	5,64	6,57	1,96
	5p	1,97	2,96	4,2	1,9
	4d	1,83	8,16	8,39	4,54
Ta	6s		7,28	7,97	2,28
	6p		6,1	4,41	2,241
	5d		5,98	7,72	4,762
W	6s		7,5	8,5	2,341
	6p		6,02	5,62	2,309
	5d		9,9	8,32	4,982

Les éléments diagonaux H_{ii} sont alors définis à partir des charges nettes Q tels que $H_{ii} = - (AQ^2 + BQ + C)$ sur la base d'un calcul autocohérent sur les charges EXP représente l'exposant associé à chaque orbitale.

Dans la deuxième partie, les paramètres standard ont été utilisés sans itération de charge et sont répertoriés dans le tableau suivant :

Atome	NS	EXPS	COULS	NP	EXPP	COULP
Lithium	2	0,6500	-5,4000	2	0,6500	-3,5000
Bore	2	1,30000	-15,2000	2	1,3000	-8,5000
Arsenic	4	2,2300	16,2200	4	1,8900	-13,0000
Soufre	3	1,817	-20,0000	3	1,8170	-13,3000

où N est le nombre quantique principal
 EXP est l'exposant de chaque orbitale
 COUL est le terme H_{ii} diagonal.

Bibliographie

- 1 T.H. Dunning, P.J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York, (1976) chap. 1, pp. 1-28
- 2 a) P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 270
b) W.R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 284
c) P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 299
- 3 F. Bloch, *Z. Physik*, 52 (1928) 555
- 4 C. Herring, *Phys. Rev.*, 57 (1940) 1169
- 5 a) J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.*, 94 (1954) 1498
b) D.W. Bullet, *Sol. Stat. Phys.*, Academic Press, New York, vol. 35 (1980)
- 6 a) J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 603
b) T.L. Loucks, *APW Method* WA Benjamin, New York (1967)
- 7 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397 ; 39 (1963) 2745 ; 40 (1964) 2474 et 40 (1964) 2480
- 8 M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 837
- 9 T.A. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse, T. D'Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3812
- 10 Table of parameters for extended Hückel calculations, S. Alvarez, Barcelona, Septembre 1985
- 11 a) J.C. Slater, *Symmetry and energy bands in crystals*, vol. 2 Mc Graw Hill, New York (1965)
b) J. Callaway, *Energy band theory*, Academic Press, New York (1964)
c) M. Jones, *The theory of B.Z. and electronic states*, North Holland, Amsterdam (1962)

