



HAL
open science

Etude des propriétés électriques et structurales de verres de sulfures au lithium pour électrolytes de batteries tout-solide

Solenn Cozic

► **To cite this version:**

Solenn Cozic. Etude des propriétés électriques et structurales de verres de sulfures au lithium pour électrolytes de batteries tout-solide. Matériaux. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S054 . tel-01436057

HAL Id: tel-01436057

<https://theses.hal.science/tel-01436057v1>

Submitted on 16 Jan 2017

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.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

Solenn Cozic

UMR-CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Equipe Verres et Céramiques
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Etude des propriétés
électriques et
structurales de verres
de sulfures au lithium
pour électrolytes de
batteries tout-solide**

**Thèse soutenue à Rennes
le 15 septembre 2016**

devant le jury composé de :

Xiang-Hua ZHANG

Directeur de recherche CNRS - Université de
Rennes 1 / *président*

Annie PRADEL

Directrice de recherche CNRS – Université
Montpellier 2 / *rapporteur*

Laurent CORMIER

Directeur de recherche CNRS – Université Pierre et
Marie Curie / *rapporteur*

Eugène BYCHKOV

Professeur – Université du Littoral Côte d'Opale /
examineur

Takeshi USUKI

Professeur – Université de Yamagata (Japon) /
examineur

David LE COQ

Maître de conférence – Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Xiang-Hua Zhang et Jean-Luc Adam pour m'avoir accueillie durant ces trois années au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci à Annie Pradel, directrice de recherche CNRS à l'université Montpellier 2 et à Laurent Cormier, directeur de recherche CNRS à l'université Pierre et Marie Curie pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour l'intérêt porté à mes travaux de recherche. Je remercie également Eugène Bychkov, professeur à l'université du littoral côte d'opale et Takeshi Usuki, professeur à l'université de Yamagata (Japon) d'avoir accepté d'examiner de mes travaux de recherche. Enfin, merci à Xiang-Hua Zhang pour avoir présidé ce jury.

Je remercie bien évidemment mon directeur de thèse, David Le Coq, pour avoir encadré mes travaux de thèse durant ces trois années. Ce fût un honneur et une chance d'être ta première thésarde officielle ! Merci pour ta disponibilité, ton écoute, ton optimisme sans faille, et aussi pour ces longues prises de thèse à tenter de démêler ce casse-tête structural ! J'espère que nous aurons à nouveau l'occasion de travailler ensemble.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer tout au long de ces trois années de thèse. Je remercie particulièrement Takeshi Usuki pour son accueil lors de ma mobilité au Japon, pour ses nombreux conseils, encouragements et pour le temps de faisceau m'ayant permis de réaliser mes expériences EXAFS et HEXRD. Merci également à l'ensemble de son équipe ainsi qu'à sa femme, Yasuyo, pour avoir fait de cette mobilité une expérience inoubliable tant au plan scientifique que personnel et culturel. Merci à Laurent Cormier et Jacques Darpentigny pour leur précieuse aide dans le traitement des données de diffusion neutronique. Merci à Carmelo Prestipino pour ses conseils indispensables, m'ayant permis d'exploiter mes données EXAFS.

Merci également à Ondrej Bošák, Marian Kubliha et Vladimír Labaš, de la faculté de Sciences et Technologie de Trnava (Slovaquie) pour les mesures TSDC (non présentées dans ce manuscrit), réalisées dans le cadre du projet Hubert Curien (PHC) Stephanik - "Synthèse et caractérisation de verres spéciaux" 2013-2015. Je tiens également à remercier à Claudia Gonçalves et Bruno Bureau pour les analyses RMN de dernière minute, j'ai enfin pu réaliser l'un de mes rêves de master 2 : faire des mesures en rotation à l'angle magique !!! Reste à s'intéresser au sens des résultats obtenus...

Un grand merci à Michel Cathelineau avec qui j'ai effectué mes dépôts de couche mince : merci de ne pas avoir explosé mes cibles dès le premier dépôt et d'avoir assumé (ou pas) leur morphologie de surface quelque peu originale ! Et parce qu'il fallait bien préparer ces cibles, merci à Laurent Calvez pour son aide en mécanosynthèse.

Merci aux indispensables Thierry(s): Thierry Jouan, maître en réalisation de systèmes de mesures originaux et Thierry Pain, maître en soufflage de montages silice divers et variés. Merci pour votre ingéniosité, votre aide, conseils, et astuces !

Je remercie bien évidemment l'ensemble de la dream-team Verres et Céramiques, pour la bonne ambiance de travail, pour votre soutien. Merci d'avoir fait de ces trois années une aussi belle expérience.

Merci à Thierry J. de m'avoir accueillie de plein gré dans le bureau 251 pendant deux ans et demi (non mais... qui t'a parlé 15 jours ?). N'oublie pas le point positif : notre (ok, ton) bureau aura alors été le bureau "follement Breizh" grâce à toi (35), P'tit con (56), Loulou (22) et moi-même (29). Et bien sûr, merci TJ Enterprise !

Merci à Catherine pour sa bonne humeur (surtout après le yoga ?) et sa compétitivité aux mots fléchés, à Johann pour ses blagues toujours (presque) drôles et ses parallèles plus inattendus les uns que les autres (sinon tu roules à droite ou à gauche ?) ainsi qu'à Laurent Calvez, heureusement que tu étais là pour représenter le 29 dans cette contrée lointaine : Allez-Brest ! Merci également à Corinne pour sa patience apparemment sans limite.

Enfin, merci aux doctorants et post-doctorants dont nos chemins ont pu se croiser au fil de ces trois années. Merci Antoine, alias beau gosse pour ces heures de galère afin de caractériser nos super verres qui sentent bons durant mes premiers mois de thèse, et bon courage à Alex pour la suite → je compte sur toi pour nous préparer une super batterie ! Merci à Maître pourriture pour son coaching ainsi qu'à Loulou la méchante et P'tit con pour cette méchante ambiance de bureau, merci également à Laure qui a pris la relève (dommage que tu sois du 50...). Merci à Emeline pour ses encouragements et sa méchanceté sans faille (je cite : "bon courage pour cette troisième année... il va t'en falloir car, et oui, tu vas en baver !"). Merci Claudia pour ton rire immanquable et la découverte du Portugal, c'était chouette. Merci Florent pour ta zen-attitude, et parce qu'il faut vivre dangereusement, j'attends avec impatience ton stage de pilotage ! Merci à Céline pour ces km parcourus. Merci et bon courage aux prochains : Claudia, Elie, Julien, Tomáš, Giuseppe, Yiming, Yanghai, Marion, Anna, Bhuvanesh... Merci à Baptiste, Sébastien, Nora ainsi qu'aux désormais anciens : Radwan, Shuo, Yaroslav, Yin Yao, Gang, Bo et Bai...

Pour finir, merci à ma famille pour m'avoir soutenue et encouragée non seulement durant cette thèse mais tout au long de mes études : merci à mes parents, mes frères, ma belle-sœur, mon beau-frère, ainsi qu'au petit dernier (promis, un jour je t'expliquerai !).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : VERRES DE CHALCOGENURES ET ELECTROLYTES SOLIDES

INTRODUCTION..... 4

1. CONTEXTE DE L'ETUDE..... 5

1.1. Le stockage de l'énergie à l'horizon 2016 5

1.2. La hausse de popularité des véhicules électriques et hybrides 6

1.3. Les batteries : un marché en expansion..... 9

2. ACCUMULATEURS..... 10

2.1. Principe de fonctionnement..... 10

2.1.1. *Grandeurs caractéristiques*..... 10

2.1.2. *Composants d'un accumulateur* 11

2.2. Différentes générations de batteries 13

2.2.1. *Batteries Plomb-acide*..... 13

2.2.2. *Batteries Nickel : Nickel-Cadmium (Ni-Cd) et Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH)*..... 14

2.2.3. *Batteries Lithium-Ion (Li-Ion) et Plastique Lithium-ion (PLiON)*..... 14

2.3. Accumulateurs au lithium 16

2.3.1. *Attractivité du lithium*..... 16

2.3.2. *Problèmes de sécurité*..... 17

2.3.3. *Alternative proposée* 18

3. VERRE ET ELECTROLYTE SOLIDE 20

3.1. Le verre - généralités 20

3.1.1. *Définition d'un verre* 20

3.1.2. *Les verres de chalcogénures* 21

3.1.3. *Applications électriques*..... 22

3.2. Verres de chalcogénures et conductivité ionique 23

3.2.1. *Etat de l'art* 23

3.2.2. *Différents composants d'un verre*..... 25

SOMMAIRE

3.2.3. Composition et conductivité ionique	26
3.3. Choix du système.....	27
4. PREPARATION DES VERRES DE SULFURES	28
4.1. Purification du soufre	28
4.2. Synthèse du verre.....	29
4.3. Propriétés macroscopiques.....	32
4.3.1. Durabilité chimique des verres préparés	32
4.3.2. Propriétés thermiques	33
4.3.3. Masse volumique et volume molaire moyen.....	39
CONCLUSION.....	41
BIBLIOGRAPHIE	42

CHAPITRE II : CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES DU SYSTEME GeS₂-Ga₂S₃-LiCl

INTRODUCTION.....	48
1. CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES – ASPECTS THEORIQUES	49
1.1. Généralités	49
1.2. Conductivité et composition : mobilité et nombre de porteurs de charge	50
1.2.1. Modèle de l'électrolyte fort - modèle de Anderson et Stuart (A.S.).....	50
1.2.2. Modèle de l'électrolyte faible	51
1.2.3. Un compromis entre les deux modèles.....	52
1.3. Conductivité et fréquence : le <i>Jump relaxation model</i> (JRM)	53
2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	55
2.1. Principe.....	55
2.2. Modélisation par circuits équivalents	56
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	58
3.1. Mode opératoire – cellule de mesure.....	58
3.2. Conductivité et fréquence.....	59

SOMMAIRE

3.3.	Diagrammes de Nyquist et modélisation par circuits équivalents.....	61
3.3.1.	<i>Modélisation sous forme de circuits équivalents</i>	63
3.3.2.	<i>Résultats</i>	65
4.	DISCUSSION	68
4.1.	Conductivité électronique - Chronoampérométrie potentiostatique	68
4.2.	Conductivité ionique	70
4.2.1.	<i>Conductivité ionique à température ambiante</i>	71
4.2.2.	<i>Energie d'activation</i>	72
4.2.3.	<i>Facteur pré-exponentiel</i>	75
	CONCLUSION	76
	BIBLIOGRAPHIE	77

CHAPITRE III : ANALYSE STRUCTURALE DES VERRES DU SYSTEME $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$

	INTRODUCTION	79
1.	SPECTROSCOPIE RAMAN	81
1.1.	Principe.....	81
1.2.	Résultats expérimentaux.....	83
1.3.	Interprétation des résultats.....	86
2.	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X	89
2.1.	Principe.....	89
2.2.	Résultats expérimentaux.....	92
2.2.1.	<i>Mesure des échantillons</i>	92
2.2.2.	<i>Traitement du signal EXAFS</i>	93
2.2.3.	<i>Résultats – cas d'une contribution unique</i>	94
2.2.4.	<i>Résultats – cas de contributions multiples</i>	99
3.	DIFFRACTION DES RAYONS-X HAUTE ENERGIE (HEXRD) ET DIFFUSION NEUTRONIQUE (ND)	104
3.1.	Principe de la mesure en HEXRD et ND.....	106

SOMMAIRE

3.1.1. Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (ND).....	106
3.1.2. Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (HEXRD).....	108
3.1.3. Détermination du facteur de structure $S(Q)$ - HEXRD et ND.....	110
3.1.4. Détermination de la fonction de corrélation totale $T(r)$ - HEXRD et ND.....	111
3.2. Influence du taux d'incorporation de LiCl (ND).....	115
3.2.1. Facteurs de structure $S(Q)$	115
3.2.2. Fonctions de corrélation totale $T(r)$	117
3.3. Influence du taux de substitution $GeS_2 - Ga_2S_3$ (ND).....	121
3.3.1. Facteurs de structure $S(Q)$	121
3.3.2. Fonctions de corrélation totale $T(r)$	123
3.4. Diffusion Neutronique et substitution isotopique.....	126
3.4.1. Principe	126
3.4.2. Facteurs de structure $S(Q)$	127
3.4.3. Fonctions de corrélation totale $T(r)$	127
4. RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES.....	129
CONCLUSION.....	131
BIBLIOGRAPHIE.....	133

CHAPITRE IV : ELABORATION D'ELECTROLYTES SOUS FORME DE COUCHES MINCES

INTRODUCTION.....	137
1. DEPOT D'ELECTROLYTES SOUS FORME DE COUCHES MINCES.....	139
1.1. Elaboration de batteries tout-solide	139
1.2. Méthodes de dépôt d'électrolytes sous forme de couches minces.....	140
1.2.1. Ablation laser pulsée - PLD	140
1.2.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron - RFMS	141
1.3. Dispositif utilisé	143
2. PREPARATION DES MATERIAUX DE CIBLE PAR MECANOSYNTHESE.....	144

SOMMAIRE

2.1.	Principe de la mécanosynthèse par broyage planétaire	144
2.2.	Matériel et composés utilisés.....	147
2.3.	Propriétés macroscopiques.....	150
2.3.1.	<i>Suivi d'amorphisation par diffraction des rayons-X.....</i>	150
2.3.2.	<i>Morphologie et mécanisme de réaction.....</i>	151
2.3.3.	<i>Analyse thermique.....</i>	152
3.	COUCHES MINCES	153
3.1.	Dépôt des couches minces	153
3.1.1.	<i>Préparation des cibles avant dépôt</i>	153
3.1.2.	<i>Substrats et techniques caractérisations.....</i>	153
3.1.3.	<i>Paramètres de dépôt</i>	154
3.1.4.	<i>Morphologie de couche mince attendue</i>	154
3.2.	Couches minces obtenues à partir de poudres pastillées.....	156
3.2.1.	<i>Morphologie de surface - Analyse MEB.....</i>	156
3.2.1.	<i>Distribution de compositions – microanalyse EDS.....</i>	160
3.2.2.	<i>Vitesses de dépôt.....</i>	162
3.3.	Couches minces obtenues à partir de cibles élaborées par fusion trempe	163
3.3.1.	<i>Préparation des cibles</i>	163
3.3.2.	<i>Morphologie de surface - Analyse MEB.....</i>	165
3.3.3.	<i>Traitement thermique des couches minces déposées à partir de CF-30</i>	167
3.3.4.	<i>Distribution de compositions – microanalyse EDS.....</i>	169
3.3.5.	<i>Vitesses de dépôt.....</i>	171
3.3.6.	<i>Teneur en Li – Analyse ICP</i>	171
3.4.	Perspectives.....	173
4.	CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES.....	174
4.1.	Conception d'un système de mesure adapté.....	174
4.2.	Résultats expérimentaux.....	176
4.2.1.	<i>Couches minces déposées à partir de CF-17,5.....</i>	176
4.2.1.	<i>Couches minces déposées à partir de CF-30.....</i>	176
	CONCLUSION.....	180

SOMMAIRE

BIBLIOGRAPHIE 181

CONCLUSION GENERALE 184

INTRODUCTION GENERALE

Les verres de chalcogénures sont des matériaux vitreux dont au moins un de leurs éléments constitutifs est un chalcogène (soufre, sélénium ou tellure). Les propriétés viscoplastiques de ces verres en font des matériaux relativement faciles à mettre en forme par exemple par moulage ou fibrage. L'isotropie de propriétés et le large domaine de compositions vitreuses possibles de ces verres les rendent attractifs pour des applications très variées. Ainsi, les verres de chalcogénures sont principalement exploités pour leurs propriétés optiques et l'incorporation de différents éléments du tableau périodique à leur matrice vitreuse peut ouvrir la possibilité à de nombreuses applications bien ciblées. L'introduction d'éléments lourds permet d'étendre la fenêtre de transparence dans l'infrarouge et une utilisation de ces verres en optique passive (caméras infrarouges, fibres optiques, guides d'onde planaires en optique intégrée, etc.). A l'inverse, l'introduction d'halogénures d'alcalin permet d'étendre cette fenêtre de transparence vers les longueurs d'ondes du visible. La possibilité d'intégrer une forte teneur en terres rares ouvre quant à elle le champ à des applications en optique active (sources laser, amplification optique, etc.). Néanmoins, les verres de chalcogénures possèdent d'autres domaines d'applications plus ou moins originaux basés sur les propriétés qui sont générées par l'ajout d'éléments bien spécifiques à leur composition. Par exemple, les verres du système Ge-Sb-Te sont exploités pour leur photosensibilité (mémoires électriques à changement de phase), ceux des systèmes Cu-As-Te ou Cu-Ge-Te sont attrayants pour la thermoélectricité, alors que les verres du type $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ sont des matériaux prometteurs cette fois-ci pour des applications en photoélectricité (cellules photovoltaïques, détection de la lumière, etc.). Enfin, la possibilité d'incorporer des alcalins ou certains éléments métalliques confère à ces verres de chalcogénures des propriétés de conduction ionique très intéressantes permettant d'envisager le développement d'électrolytes solides destinés à l'élaboration de batteries tout-solide sûres et performantes.

De nos jours, le marché du stockage de l'énergie prend de plus en plus de place aussi bien pour des utilisations nomades que fixes. En effet, la popularité croissante des véhicules électriques et hybrides, développés à la fois dans le but de limiter la consommation d'énergies fossiles mais aussi de limiter les rejets de gaz à effets de serre, contribue grandement au développement des batteries. De plus, le monde dans lequel nous vivons nécessite désormais d'être connecté, ce qui a contribué à la démocratisation des appareils électroniques nomades. Un autre aspect lié au développement des énergies vertes, se caractérisant par le stockage électrochimique des énergies renouvelables intermittentes, participe également à faire de ce marché, un marché en pleine expansion.

Néanmoins, devant sa forte croissance, des problématiques liées à la fois aux performances et à la sécurité des dispositifs actuellement utilisés sont soulevées. Si les solutions de stockage électrochimiques se partageant le marché des batteries à ce jour, répondent globalement aux exigences requises pour leurs diverses utilisations, le contexte actuel requiert des performances toujours plus élevées pour des dispositifs autonomes, toujours plus compacts, légers, et éventuellement flexibles. Le lithium, utilisé notamment dans la technologie Li-ion, qui a peu à peu inondé le marché des batteries au fil des dernières années grâce à des densités d'énergies attractives, tient alors un rôle central pour le stockage électrochimique. Cependant, les électrolytes liquides, largement utilisés du fait de leurs propriétés de conduction ionique et de la qualité des contacts aux interfaces présentent un inconvénient majeur. En effet, ces électrolytes étant généralement des solvants organiques inflammables, des

problèmes de sécurité sont posés : tout d'abord, comme l'électrolyte est à l'état liquide, des fuites peuvent avoir lieu; d'autre part le phénomène maintenant connu de croissance de dendrites de lithium, peut mener après plusieurs cycles de charge-décharge à un court-circuit et explosion de la batterie. Les verres de chalcogénures apparaissent alors comme une alternative adaptée en tant que matériau d'électrolyte de par son état solide, et parce qu'il empêche la formation de dendrites de lithium. L'exploitation de ces verres en tant qu'électrolytes solides rouvre alors également la voie à l'utilisation du lithium métallique en tant qu'anode, et l'accès à des technologies encore plus performantes, plus ou moins délaissées depuis plusieurs années à cause des mêmes problèmes de sécurité exposés plus tôt. Deux voies de développement sont alors envisageables: l'utilisation de verres de chalcogénures conducteurs ioniques sous forme massive dans les batteries; ou sous forme de couches minces dans les microbatteries, où les verres d'oxydes tiennent actuellement une place importante, et ce malgré des propriétés de conduction plus limitées que celles des verres de sulfures. Le développement de verres de sulfures conducteurs ioniques présente donc de multiples enjeux.

Les propriétés de conduction ionique dans les verres sont toujours mal comprises et sujettes à controverses. C'est pourquoi, dans l'optique de préparer des matériaux performants et d'atteindre les spécifications requises, l'analyse structurale des verres conducteurs ioniques présente un réel intérêt pour une meilleure compréhension des relations entre structure et propriétés (notamment de conduction ionique), et donc des phénomènes de conduction mis en jeu. Un effort de recherche est alors également porté sur l'étude de l'ordre local dans le verre via les techniques d'analyse accessibles en laboratoires de recherches (Spectroscopies Raman, RMN, ...) mais aussi via les installations disponibles sur les grands instruments, de type réacteur nucléaire ou de type synchrotron.

Ce travail de thèse, financé par le Ministère de la Recherche fait l'objet du démarrage d'un nouvel axe de recherche sur les électrolytes vitreux dans la thématique conversion de l'énergie au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Une mobilité internationale de 3 mois, supportée par la région Bretagne, a également été effectuée à l'Université de Yamagata (Japon) avec le concours du professeur Takeshi USUKI. Des études par spectroscopie Raman et sur source synchrotron (EXAFS et HEXRD) ont ainsi été effectuées durant ce séjour.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres :

Le premier chapitre situe rapidement le contexte dans lequel est menée cette étude. Des généralités d'une part sur les batteries, puis d'autre part sur le verre, les verres de chalcogénures et leurs applications sont données. L'influence de la composition des verres sur leurs propriétés de conduction est ensuite détaillée : effet de modificateur de réseau, effet d'alcalin mixte et effet de formateur mixte et un bref état de l'art des verres de sulfures exploités pour leur conductivité ionique est dressé. Puis, le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$, que nous avons choisi d'étudier dans le cadre de ce travail, est présenté. Le mode de synthèse des verres, la délimitation du domaine de formation vitreuse du système et ses propriétés macroscopiques sont également détaillés.

Le deuxième chapitre est dédié aux propriétés de conduction ionique dans les matériaux vitreux. Dans un premier temps, différents modèles proposés pour expliquer les phénomènes de conduction entrant en jeu dans les verres sont présentés. Puis une partie est consacrée à la description de la

spectroscopie d'impédance, utilisée ici pour déterminer la conductivité électrique des verres du système. Enfin, l'influence de la teneur en LiCl mais aussi celle du ratio $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ formant la matrice vitreuse sur les propriétés de conduction des verres préparés sont investiguées.

Le troisième chapitre se focalise quant à lui sur les propriétés structurales du système, avec pour objectif de mettre en relation les propriétés macroscopiques et électriques observées avec l'ordre local au sein de la matrice vitreuse. Ainsi, dans un premier temps, la spectroscopie Raman permet de sonder l'ordre local et d'étudier l'arrangement des polyèdres constitutifs du réseau vitreux. Dans un second temps, nous cherchons à déterminer précisément les longueurs de liaisons des premiers voisins autour du germanium et du gallium au moyen de l'analyse EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Les techniques d'analyse disponibles sur les grands instruments telles que la diffusion neutronique et la diffraction des rayons-X à haute énergie sont ensuite exploitées afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'ordre à courte et moyenne distance. Des analyses supplémentaires faisant appel à la substitution isotopique du lithium en diffusion neutronique permettent quant à elles d'obtenir des informations relatives au lithium. Enfin des corrélations entre les propriétés macroscopiques observées au chapitre 1, les propriétés électriques du chapitre 2 et les informations structurales obtenues dans ce chapitre sont proposées.

Enfin, dans le chapitre 4, nous nous sommes attelés à élaborer des couches minces conductrices en verre de chalcogénures qui constitueront la première brique à l'établissement de microbatteries. Dans une première partie, quelques généralités sur les microbatteries et les techniques de dépôt utilisées pour leur élaboration sont données. Dans le cadre de ce travail, c'est la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron qui a été choisie comme moyen de dépôt des électrolytes sous forme de couches minces. Les cibles ont été préparées selon deux méthodes légèrement différentes à partir de mélanges de poudres amorphes du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ préparées par mécanosynthèse. Enfin des couches minces d'électrolytes ont pu être déposées et l'influence des paramètres de dépôts et du mode de préparation sur la morphologie de surface et la composition des films est examinée. Dans une dernière partie, un dispositif de mesure est élaboré afin de pouvoir caractériser les couches minces électriquement et ainsi déterminer leurs valeurs de conductivité ionique.

CHAPITRE I

Verres de chalcogénures et électrolytes solides

Sommaire

INTRODUCTION	4
1. CONTEXTE DE L'ETUDE	5
1.1. Le stockage de l'énergie à l'horizon 2016	5
1.2. La hausse de popularité des véhicules électriques et hybrides	6
1.3. Les batteries : un marché en expansion.....	9
2. ACCUMULATEURS	10
2.1. Principe de fonctionnement.....	10
2.1.1. <i>Grandeurs caractéristiques</i>	10
2.1.2. <i>Composants d'un accumulateur</i>	11
2.2. Différentes générations de batteries	13
2.2.1. <i>Batteries Plomb-acide</i>	13
2.2.2. <i>Batteries Nickel : Nickel-Cadmium (Ni-Cd) et Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH)</i>	14
2.2.3. <i>Batteries Lithium-Ion (Li-Ion) et Plastique Lithium-ion (PLiON)</i>	14
2.3. Accumulateurs au lithium	16
2.3.1. <i>Attractivité du lithium</i>	16
2.3.2. <i>Problèmes de sécurité</i>	17
2.3.3. <i>Alternative proposée</i>	18
3. VERRE ET ELECTROLYTE SOLIDE	20
3.1. Le verre - généralités.....	20
3.1.1. <i>Définition d'un verre</i>	20
3.1.2. <i>Les verres de chalcogénures</i>	21
3.1.3. <i>Applications électriques</i>	22
3.2. Verres de chalcogénures et conductivité ionique.....	23
3.2.1. <i>Etat de l'art</i>	23
3.2.2. <i>Différents composants d'un verre</i>	25
3.2.3. <i>Composition et conductivité ionique</i>	26
3.3. Choix du système.....	27

4. PREPARATION DES VERRS DE SULFURES	28
4.1. Purification du soufre	28
4.2. Synthèse du verre.....	29
4.3. Propriétés macroscopiques.....	32
4.3.1. Durabilité chimique des verres préparés	32
4.3.2. Propriétés thermiques	33
4.3.3. Masse volumique et volume molaire moyen.....	39
CONCLUSION.....	41
BIBLIOGRAPHIE	42

INTRODUCTION

De nos jours, l'utilisation des batteries est omniprésente. Que ce soit dans les téléphones portables, ordinateurs portables, baladeurs mp3, mais aussi les véhicules électriques et hybrides, ainsi que pour le stockage des énergies renouvelables, elles sont devenues incontournables. Si les batteries font partie de la vie quotidienne, elles sont également en constante évolution. La demande exige des dispositifs toujours plus petits, plus légers, plus performants et plus fiables. S'il existe aujourd'hui plusieurs générations de batteries sur le marché permettant globalement de répondre à la demande, les plus prometteuses en termes de densité d'énergie pour relever ces défis sont les batteries lithium-métal. Celles-ci souffrent cependant de problèmes de sécurité. Une des solutions proposées pour contrecarrer ces problèmes est le développement de batteries lithium-métal tout-solide utilisant un électrolyte vitreux.

La première partie de ce chapitre permet de placer le contexte dans lequel s'effectue cette étude, et de mettre en lumière les enjeux que représente le développement des batteries, notamment pour le stockage des énergies renouvelables et leur utilisation dans les véhicules électriques et hybrides, ou encore dans les appareils électroniques nomades. La deuxième partie traite des accumulateurs en rappelant leur principe de fonctionnement, et présentant les caractéristiques des principales générations d'accumulateurs se partageant le marché actuel. Nous nous concentrons ensuite sur l'intérêt des batteries lithium-métal, l'origine de leurs problèmes de sécurité et les solutions envisagées pour les éradiquer. Dans la troisième partie, après des rappels généraux sur le verre et les verres de chalcogénures, une brève présentation non exhaustive est dressée des applications, notamment électriques, impliquant les verres de chalcogénures. Un état de l'art sur les verres de chalcogénures et la conductivité ionique permet de mettre en évidence leur intérêt pour une application en tant qu'électrolytes solides et le système vitreux étudié est présenté. Enfin, dans la dernière partie, le mode de synthèse des verres est décrit et le domaine de formation vitreuse du système est délimité. Les propriétés macroscopiques (durabilité chimique, températures caractéristiques et volume molaire) des échantillons préparés sont reportées.

1. CONTEXTE DE L'ETUDE

1.1. Le stockage de l'énergie à l'horizon 2016

Dans un contexte de réchauffement climatique et de diminution des ressources en énergies fossiles, il devient de plus en plus nécessaire d'une part, de mettre l'accent sur le développement des énergies renouvelables et d'autre part, d'optimiser leur consommation afin de limiter toute perte.

La prise de conscience de la responsabilité humaine sur le réchauffement climatique à la fin du XX^{ème} siècle a entraîné la mise en place de mesures gouvernementales allant dans ce sens tout au long de ces 25 dernières années. Ainsi, c'est en 1990, qu'un rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) confirme l'existence du réchauffement climatique et la responsabilité humaine dans ce phénomène. Quelques années plus tard, en 1997, les accords de Kyoto sont ratifiés : pour la première fois, des engagements chiffrés de réduction des émissions de gaz à effet de serre sont fixés. Un de ces objectifs est la diminution de 5 % des émissions de CO₂ (provenant principalement de la combustion d'énergies fossiles) pour la période 2007-2012 par rapport aux émissions de 1990. L'accord comptait, lors de son entrée en vigueur en 2005, 37 pays signataires. L'efficacité du protocole de Kyoto est cependant remise en cause par la non-participation, entre autres, des Etats-Unis (responsables de plus de 20 % des émissions de CO₂ mondiales lors de la ratification des accords en 1997), et de la Chine (devenue en 2006 le pays le plus gros émetteur de gaz à effets de serre selon l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie)). Ainsi, l'Union Européenne adopte en décembre 2008 dans le Paquet Energie-Climat, un nouvel objectif fixant à 20 % la consommation d'énergie produite à partir d'énergies renouvelables d'ici 2020. L'accord de Paris, premier accord universel sur le climat, approuvé en 2015 par la totalité des pays de la planète et visant à contenir le réchauffement climatique, a quant à lui d'ores et déjà été ratifié par la Chine et les Etats-Unis (septembre 2016).

Face à la nécessité de produire de l'énergie autrement qu'à partir des énergies fossiles et face à la diminution de leurs ressources, l'accent est mis sur le développement des énergies renouvelables d'origine éolienne, solaire, hydroélectrique, géothermique, marine ou encore de biomasse, réputées pour être moins polluantes. De plus, contrairement aux énergies fossiles, ces énergies ont la particularité d'être inépuisables. Si le coût d'installation est élevé, il ne cesse de diminuer et la production d'énergie est très peu coûteuse.

On observe ainsi, notamment depuis 2007 (**Figure 1**), l'augmentation quasi-exponentielle de la production d'énergie d'origine solaire (ici, photovoltaïque), et l'augmentation continue de la production d'énergie d'origine éolienne. D'autres estimations prévoient une multiplication par environ 5 de la production d'énergie d'origine photovoltaïque sur la période 2012-2019 [2].

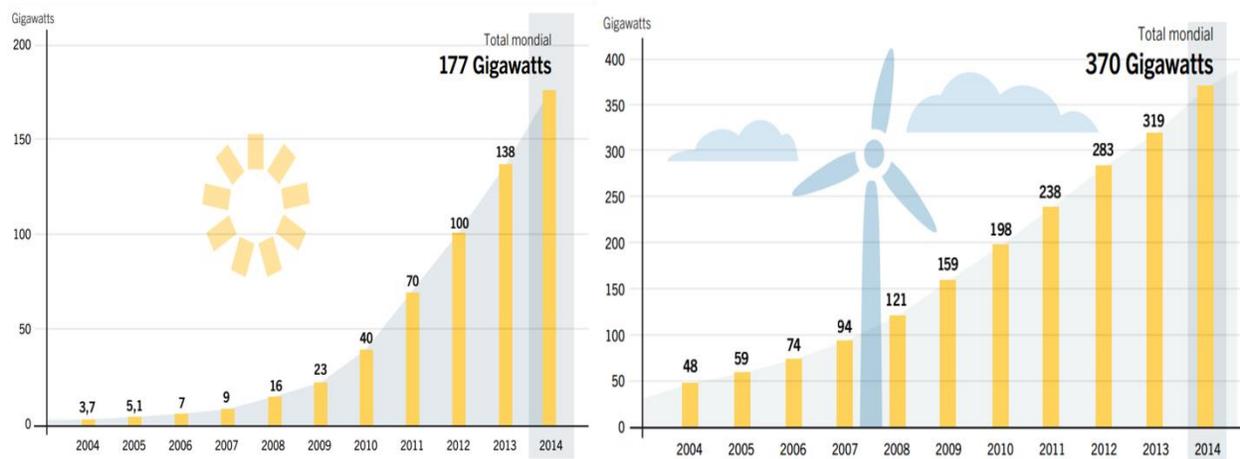


Figure 1 : Capacité mondiale totale d'énergie photovoltaïque et éolienne entre 2004 et 2014 [1].

Si les énergies renouvelables ont commencé à prendre leur place sur le marché de l'énergie, la transition énergétique ne pourra pas se faire sans résoudre un inconvénient majeur : leur intermittence. En effet, de par la dépendance directe de leur disponibilité vis-à-vis des conditions météorologiques et leur développement très rapide au niveau mondial, l'éolien et le solaire sont les premières énergies concernées par cet inconvénient. La nature variable de ces ressources constitue alors un défi pour les réseaux électriques, devant assurer constamment l'équilibre entre l'offre et la demande. L'énergie électrique produite ne pouvant être directement stockée, des solutions doivent être mises en place afin d'éviter toute perte d'énergie ou défaillance du réseau. Les accumulateurs, parce qu'ils permettent de convertir l'énergie électrique en énergie chimique de manière réversible, constituent alors par leur capacité de stockage une solution à l'intermittence de ces énergies.

1.2. La hausse de popularité des véhicules électriques et hybrides

Les véhicules électriques (VE) sont depuis longtemps vus comme le moyen de transport de demain. Après des débuts en dents de scie, on note depuis quelques années un regain de popularité de ces moyens de transport à travers le monde. Si les VE semblent avoir un bel avenir, ils ont déjà un long passé derrière eux. En effet, c'est en 1834 qu'est créé le premier véhicule électrique, alors que le moteur à explosion ne verra le jour que 25 années plus tard [3]. La première commercialisation connue de tels véhicules remonterait à 1852. Cependant, ces premiers prototypes n'étant pas rechargeables, il faudra attendre l'invention de l'accumulateur électrique, en 1859, par Gaston Planté, et leur amélioration grâce aux travaux de Camille Faure en 1881, pour que les véhicules électriques connaissent leur premier grand succès fin du XIX^{ème} - début du XX^{ème} siècle, comme l'illustre la **Figure 2**.

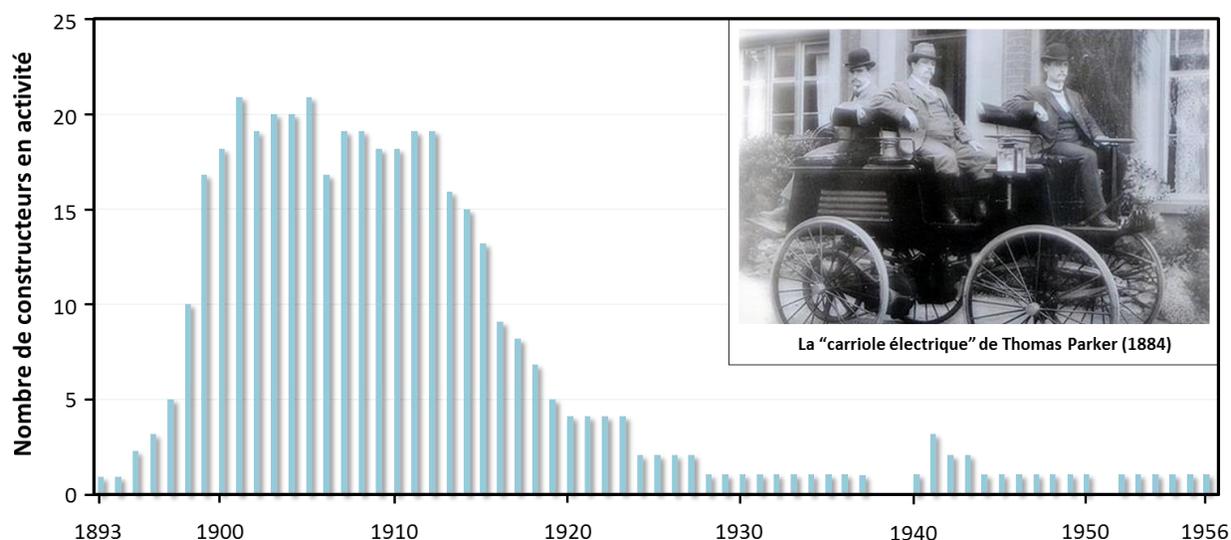


Figure 2 : Constructeurs de véhicules électriques au niveau mondial de 1893 à 1956 [3].

On pouvait alors compter en 1900, 19 constructeurs de véhicules électriques [3], le marché automobile aux États-Unis étant alors partagé par les voitures électriques à 38 %, les voitures à vapeur à 40 % et les voitures à essence à 22 % [4]. Cependant, la mise sur le marché en 1908 de la Ford T, moins chère puisque produite à la chaîne, plus confortable, et plus simple d'utilisation suite à l'invention du démarreur électrique par Charles Kettering en 1912, remettra à plus tard l'émergence des véhicules électriques. A l'époque pourtant, les véhicules à moteur électrique étaient déjà considérés comme le substitut idéal aux véhicules à moteur thermique car plus fiables, moins bruyants, moins polluants, et ce, malgré leur autonomie limitée. En 1973, suite au choc pétrolier, un regain d'intérêt pour les véhicules électriques apparaît. De nouveaux prototypes sont élaborés, comme par exemple la CityCar, commercialisée aux États-Unis, qui offre alors une autonomie de 64 km et peut atteindre une vitesse de 48 km.h⁻¹ (AVERE - association nationale pour le développement de la mobilité électrique). Cependant, la retombée du prix du pétrole empêche une nouvelle fois les véhicules électriques, certes moins performants que les thermiques, de prendre leur essor.

Il faudra attendre le XXI^{ème} siècle pour voir l'utilisation des transports électriques se démocratiser peu à peu, et ce cette fois-ci dans un contexte de prise de conscience écologique et de transition énergétique. En effet, l'ADEME estime que le secteur du transport est responsable d'un quart des émissions en CO₂ au niveau mondial (18 % pour les transports routiers). Inévitablement, cette pollution a un impact sur l'environnement et se répercute sur la santé des populations : l'OMS estimait en 2012 à 7 millions le nombre de décès annuels dus à la pollution atmosphérique dans le monde. Afin de rendre possible la diminution des émissions de gaz à effet de serre et l'assainissement local de l'air, certains pays, comme par exemple la France, la Norvège ou le Royaume-Uni, mettent en place une politique d'incitation à l'achat de VE, plus chers à l'achat que les véhicules à moteur thermique. En effet, ceux-ci nécessitent moins d'entretien, ne dégagent pas de gaz d'échappement et leur consommation énergétique est nettement moins onéreuse au kilomètre (de l'ordre de 2€ pour 100 km, soit 5 à 7 fois moins cher que le coût du carburant pour un véhicule thermique selon l'AVERE). La Norvège se place ainsi comme pays

modèle quant à la démocratisation des véhicules électriques (la Norvège est le pays Européen ayant immatriculé le plus de VE en 2014 - **Figure 3**) en exemptant ses utilisateurs de véhicules électriques des taxes liées aux émissions polluantes (dioxyde de carbone et monoxyde d'azote) et en proposant une exonération de 25 % sur la TVA. Au premier semestre 2015, 20 % des véhicules neufs vendus en Norvège étaient électriques (AVERE).

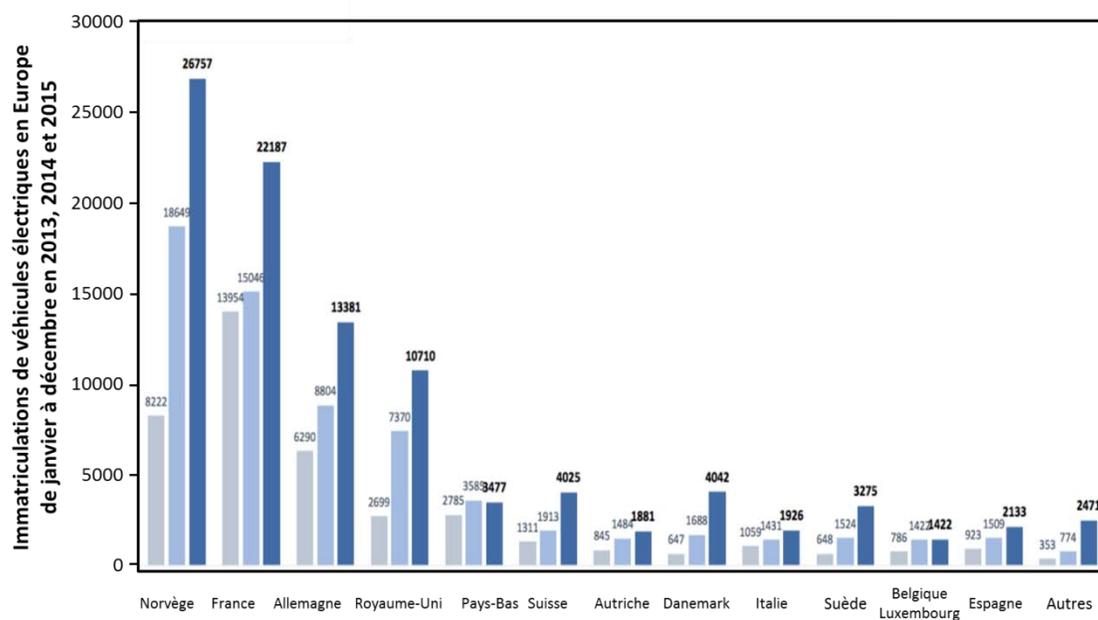


Figure 3 : Immatriculation de véhicules électriques en Europe entre Janvier et Décembre de 2013, 2014 et 2015 (AVERE).

En réalité, le facteur limitant l'essor des véhicules électriques et des véhicules électriques hybrides (VEH = véhicules équipés à la fois d'un moteur thermique classique et d'un moteur électrique d'appoint, préféré pour la circulation en ville où son rendement est supérieur au moteur thermique) est leur autonomie et leur coût. Depuis les années 1990, le développement de nouvelles technologies telles que les batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), Li-métal polymère (LMP), ou notamment les batteries Lithium-ion (Li-ion), ont permis une nette amélioration des performances des VEH et VE. On reporte ainsi la mise en circulation de véhicules tels que la Toyota Prius, équipée de la batterie Ni-MH en 1997, de la Mercedes S400 Blue Hybrid, utilisant la technologie Li-ion en 2009, ou encore des voitures électriques Bluecar, proposées en libre-service Autolib' par le groupe Bolloré et équipée de batterie LMP depuis 2011.

Actuellement, les moteurs électriques équipant les VEH offrent une autonomie partielle de 50 km en moyenne, pouvant aller jusqu'à 150 km dans le cas de la i3 Rex de BMW. Dans le cas des moteurs des VE, l'autonomie est cette fois-ci de 100 à 150 km en moyenne et peut monter jusqu'à 450 km dans le cas de la Tesla S de Tesla Motors. Néanmoins, un travail de recherche et de développement reste à faire afin d'améliorer la sécurité, la fiabilité et l'autonomie des VE et VEH. Afin d'atteindre des performances similaires aux véhicules équipés de moteurs thermiques et être plus compétitives, des batteries plus légères, plus petites, et avec une meilleure densité d'énergie doivent être développées.

1.3. Les batteries : un marché en expansion

Dans les années 1990, la principale utilisation des batteries était destinée aux appareils électroniques nomades (walkmans, consoles de jeu portables, appareils photo numériques, téléphones portables, ordinateurs portables). Si ce marché est toujours omniprésent, on note ces dernières années une expansion et diversification du marché des batteries. En effet, si en 2014 le marché des batteries s'élevait à environ 14 milliards de dollars, principalement partagé entre les applications pour appareils électroniques nomades et VE, les estimations prévoient d'ici 2023 la nette progression du marché des batteries, qui devrait quadrupler (**Figure 4**). Cette augmentation devrait être principalement supportée par l'augmentation à la fois du marché des VE, en constante progression, et des applications pour le stationnaire (dont fait partie le stockage des énergies renouvelables), actuellement minoritaire, mais qui devrait représenter d'ici 2023 près d'un tiers du marché.

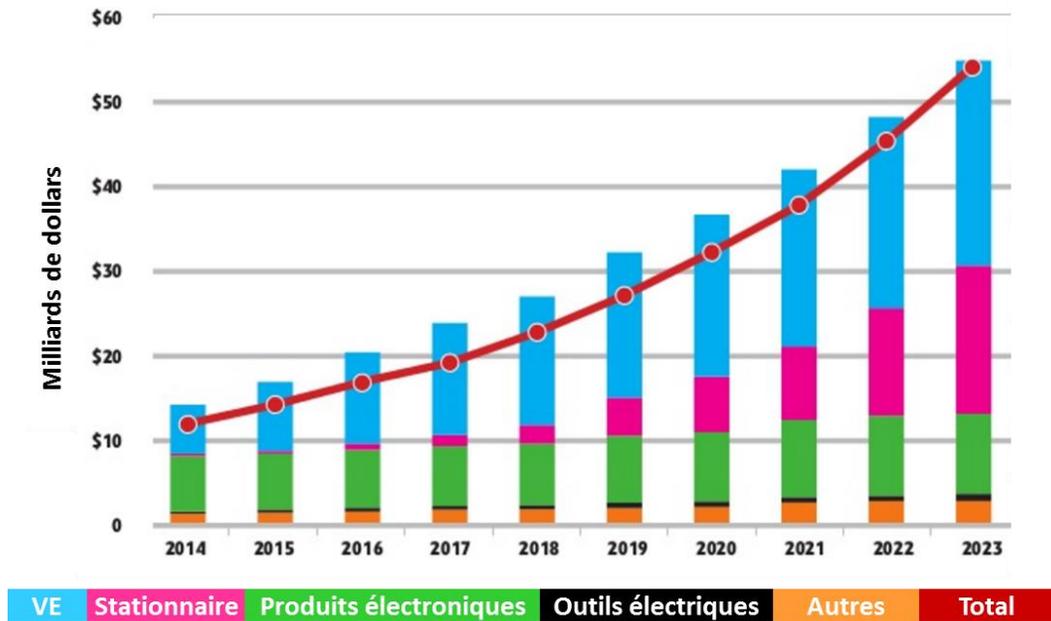


Figure 4 : Chiffre d'affaire des batteries par application – marché mondial de 2014 à 2023 (Navigant Research – 2014).

Face aux multiples enjeux présentés plus tôt : miniaturisation et amélioration des performances, un effort de recherche et de développement est porté afin d'élaborer des batteries plus petites, plus légères et plus performantes. Dans la partie suivante, un rapide état des lieux des différentes générations de batteries se partageant le marché actuel sera dressé. Puis, l'intérêt des batteries lithium-métal pour répondre aux défis du stockage énergétique sera exposé et une solution pour résoudre les problèmes de sécurité ayant jusqu'ici freiné leur développement proposée.

2. ACCUMULATEURS

Au sens strict, en électricité, une batterie peut à la fois désigner l'association d'un ensemble de piles ou d'accumulateurs. Le mot batterie englobe alors deux familles de dispositifs permettant de stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique :

- Les batteries primaires (ensemble de piles) : la réaction chimique ayant lieu aux électrodes est irréversible, celle-ci terminée, la pile est déchargée, elle doit alors être recyclée et remplacée.
- Les batteries secondaires (ensemble d'accumulateurs) : à l'inverse des batteries primaires, la réaction chimique prenant place aux électrodes est réversible. La recharge est possible en imposant un courant aux bornes de la batterie et renversant ainsi le processus chimique.

Par abus de langage, le terme batterie est utilisé couramment pour désigner une batterie d'accumulateurs. Par la suite, nous nous intéresseront exclusivement aux batteries d'accumulateurs, et à la fois les termes "accumulateur" ou "batterie" seront utilisés pour les désigner.

2.1. Principe de fonctionnement

2.1.1. Grandeurs caractéristiques

- Capacité

La capacité Q d'un accumulateur est propre à ses électrodes et désigne la quantité d'électricité que l'accumulateur peut alors stocker. Elle est mesurée en multipliant le courant constant I par le temps de fonctionnement t de l'accumulateur pour une charge ou décharge complète et s'exprime en A.h :

$$Q = I \times t$$

La capacité varie avec le régime de décharge : plus la vitesse de décharge est élevée et plus la capacité diminue. La température a également une influence, puisque plus elle est élevée, et plus la capacité est importante. Les capacités spécifiques massiques ($A.h.kg^{-1}$) ou volumiques ($A.h.L^{-1}$) permettent d'exprimer la capacité de l'accumulateur par unité de masse ou de volume de matériau actif dans l'électrode.

- Potentiel

Le potentiel V d'un accumulateur, exprimé en volts (V), est directement relié à la différence des potentiels chimiques (ddp) de ses deux électrodes. C'est cette ddp qui détermine la force électromotrice (fem) de l'accumulateur, permettant l'échange d'ions entre les deux électrodes. La fem dépend donc à la fois de la nature du couple oxydant/réducteur et de l'avancement de la réaction : lorsque l'accumulateur est chargé, la fem est maximale et diminue jusqu'à une valeur nulle lors de sa décharge, spontanée.

- Densité d'énergie

La densité d'énergie d'un accumulateur correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume ($W.h.L^{-1}$) ou de masse ($W.h.kg^{-1}$) total(e) d'accumulateur. Elle dépend à la fois de la capacité spécifique des électrodes et de la tension de décharge de l'accumulateur et permet d'apprécier l'autonomie du dispositif. Il est alors possible de comparer les différentes technologies d'accumulateurs entre elles, et de déterminer laquelle est la plus adaptée selon l'application souhaitée (mobile ou stationnaire par exemple).

- Polarisation

La polarisation d'un accumulateur correspond à la différence entre le potentiel de charge mesuré et celui de décharge. C'est généralement le potentiel de charge qui est supérieur à celui de décharge, la différence pouvant aller de quelques mV à plusieurs dizaines de mV. Cette polarisation a un impact direct sur le rendement énergétique de l'accumulateur puisque plus elle est importante, et plus le rendement est faible. Le rendement énergétique w ($W.h$), est donné par le rapport entre l'énergie restituée par l'accumulateur lors de la décharge W_d et l'énergie nécessaire à sa charge W_c selon :

$$w = \frac{W_d}{W_c}$$

- Cyclabilité

Un cycle correspond à une charge et une décharge complète. La cyclabilité correspond au nombre de fois où l'accumulateur peut se décharger en fournissant la même quantité d'énergie. Elle caractérise ainsi la durée de vie de l'accumulateur. Celle-ci peut diminuer si l'accumulateur subit une décharge profonde, entraînant l'usure accélérée de l'électrolyte. La durée de vie dépend essentiellement des conditions d'utilisation : nombre et amplitude des cycles charge-décharge, ainsi que les températures de stockage et d'utilisation.

- Autodécharge

Le phénomène d'autodécharge intervient alors que l'accumulateur n'est pas utilisé. Il est majoritairement lié à l'existence de réactions parasites à l'interface électrode-électrolyte et provoque la réduction progressive du niveau de charge de l'accumulateur alors que celui-ci n'est pas utilisé. Ce phénomène augmente avec la température et le vieillissement du système.

2.1.2. Composants d'un accumulateur

- Les électrodes :

La dénomination des électrodes (positive ou négative) se réfère à leur fonctionnement spontané, c'est-à-dire en décharge. Ainsi, de manière conventionnelle, en décharge, l'électrode positive correspond à la cathode et l'électrode négative à l'anode. Néanmoins, lors de la charge, les rôles sont inversés et l'électrode désignée comme positive joue un rôle d'anode, quand la négative prend celui de cathode.

Les deux électrodes sont le siège d'une réaction d'oxydoréduction. Lors de la décharge, la réaction est spontanée et permet de convertir l'énergie chimique stockée par l'accumulateur en énergie électrique : une réduction prend place à l'électrode positive (rôle de cathode), et une oxydation à l'électrode négative (rôle d'anode). Lors de la charge, l'énergie électrique imposée au système permet d'inverser les réactions et de ramener les électrodes à leur état initial : cette fois, une oxydation prend place à l'électrode positive (rôle d'anode), et une réduction à l'électrode négative (rôle de cathode).

Pour assurer le bon fonctionnement de l'accumulateur, les électrodes doivent présenter une différence de potentiel : l'électrode négative doit donc avoir le potentiel le plus bas possible ($\leq 1V$) et inversement pour l'électrode positive (son potentiel ne doit cependant pas excéder 5V car cela peut engendrer un problème de stabilité de l'électrolyte). En théorie, l'électrode négative idéale est donc en lithium et l'électrode positive idéale en fluor (le fluor ne convient cependant pas pour une telle utilisation du fait de sa dangerosité et de son caractère bloquant).

C'est la nature des électrodes qui détermine la polarisation, et donc le rendement énergétique de l'accumulateur. Le choix de celles-ci a donc un impact direct sur la quantité d'énergie pouvant être délivrée par l'accumulateur.

Spécifications : ddp $\geq 4V$, rendement énergétique ≈ 1 , capacité spécifique élevée, réversibilité des réactions.

- L'électrolyte

L'électrolyte, séparant les électrodes, contient des sels dissociés et assure le transfert des porteurs de charge d'une électrode à l'autre, il est donc conducteur ionique. Afin d'assurer également un bon transfert des électrons, *via*, cette fois-ci, le circuit externe, il doit être isolant électronique.

Pour certains systèmes, un séparateur microporeux est utilisé pour éviter tout contact entre l'électrode négative et positive et donc tout risque de court-circuit.

Spécifications : conductivité ionique $\sigma_i \geq 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, isolant électronique.

- Collecteurs de courant

Les collecteurs de courant, généralement des feuillards métalliques (par exemple de cuivre ou d'aluminium) sont conducteurs électroniques. Ils assurent un bon contact électrique avec les électrodes et permettent de transférer les électrons de l'une à l'autre via un circuit externe.

La **Figure 5** représente schématiquement le fonctionnement d'un accumulateur lors de la décharge : la réaction d'oxydation à l'électrode négative permet de libérer des porteurs de charge M^+ et des électrons. Les porteurs de charge sont transférés vers l'électrode positive *via* l'électrolyte, conducteur ionique. Il s'y intègre par réduction en captant un électron, transféré *via* le circuit externe. C'est le transfert des électrons, *via* le circuit externe qui génère le courant électrique.

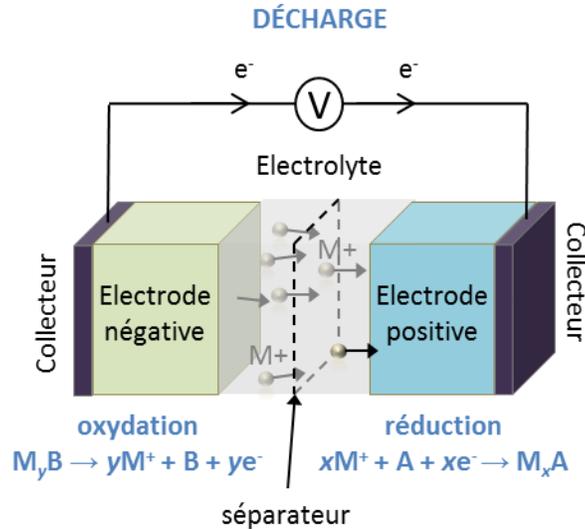


Figure 5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge.

2.2. Différentes générations de batteries

En 1859, le physicien Gaston Planté met au point le premier accumulateur en associant deux feuilles de plomb, enroulées en spirales et séparées par une feuille de lin, le tout plongé dans une solution d'acide sulfurique. C'est la naissance de la batterie plomb-acide, qui sera utilisée dès la fin du XIX^{ème} siècle dans l'automobile. Au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, des fabricants s'efforcent d'étudier de nouveaux couples oxydant-réducteurs afin de mettre au point de nouvelles générations de batteries. Ces recherches aboutissent à la fin des années 1980 avec, entre autres, la mise au point des batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), qui permettront le remplacement progressif des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd), toxiques. Suivront les batteries Li-ion dans les années 1990 [5, 6].

2.2.1. Batteries Plomb-acide

Les batteries plomb-acide sulfurique ont longtemps été utilisées dans les transports (véhicules à moteur thermique). Si ces systèmes ont prouvé leur fiabilité, ils restent lourds et encombrants, et ce pour un rendement énergétique/kg limité. Elles sont donc majoritairement utilisées lorsque le volume et le poids du dispositif utilisé a peu d'importance, c'est-à-dire pour des dispositifs stationnaires : groupes électrogènes et générateurs de secours (plus de 90 % du marché) et autres dispositifs lourds. Grâce à leur compétitivité-prix, leur production industrielle reste néanmoins conséquente et elles ont pu conquérir le marché des vélos électriques en Chine.

Avantages : économiques, autodécharge (5 % par mois), robustesse.

Inconvénients : lourdes, volumineuses, cyclabilité.

2.2.2. Batteries Nickel : Nickel-Cadmium (Ni-Cd) et Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH)

Les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) sont mises au point dès 1899 par Waldmar Jungner et commercialisées en 1947. Plus performantes que les batteries au plomb et très fiables, elles sont pendant longtemps utilisées en aéronautique et dans le domaine des télécommunications. Elles souffrent néanmoins d'effet mémoire, il faut donc attendre qu'elles soient déchargées en profondeur avant de les recharger de manière à éviter la diminution prématurée de leur capacité utilisable. Du fait de la toxicité du Cadmium, les batteries Ni-Cd portables sont interdites dans l'Union Européenne depuis 2006 et n'y sont plus fabriquées. Néanmoins, grâce à leur fiabilité, leur robustesse, leur performance à froid et leur résistance aux surcharges ou décharges profondes, elles restent la solution référence pour le secours électrique dans l'aéronautique, le ferroviaire ou encore dans les stations de base de réseaux télécom situées dans des zones isolées et à climat rigoureux.

Avantages : fiables, performances à froid, robustes.

Inconvénients : toxicité, effet mémoire, autodécharge (20 % par mois).

Les batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) sont développées dès les années 70. Elles sont commercialisées dès 1988 et remplacent les Ni-Cd pour des raisons écologiques. Leur densité d'énergie et haute puissance rendent leur utilisation possible dans les premiers véhicules hybrides électriques et restent encore dominantes dans ce secteur. Elles sont également très utilisées pour les dispositifs électroniques nomades (téléphones portables, ordinateurs portables, tablettes...). Si la technologie est éprouvée, ces batteries sont onéreuses et souffrent d'une mauvaise résistance à la surcharge ainsi que de problèmes d'autodécharge. Elles sont aujourd'hui concurrencées par les batteries Li-ion.

Avantages : bonne cyclabilité, densité d'énergie, puissance.

Inconvénients : coût, autodécharge (30 % par mois), surcharge.

2.2.3. Batteries Lithium-Ion (Li-Ion) et Plastique Lithium-ion (PLiON)

Commercialisées dès 1991 par Sony-Corporation, les batteries lithium-ion, de type "rocking-chair" dominant aujourd'hui le marché de l'électronique portable du fait de leur densité d'énergie massique et volumique bien supérieure aux batteries plomb ou nickel (jusqu'à un facteur 5). Elles équipent également des véhicules électriques, atteignant alors des performances jusqu'alors inégalées. Leur coût élevé limite cependant la généralisation de leur utilisation.

Avantages : densités d'énergie, durée de vie, absence de maintenance.

Inconvénient : coût.

Les batteries PLiON se distinguent des Li-ion par l'utilisation d'un électrolyte liquide contenu dans un séparateur polymère inerte. Cet électrolyte permet alors de développer des batteries sous forme de

couches minces de formes variées, flexibles et légères. Développées commercialement depuis 1999, elles sont tout particulièrement adaptées pour le développement de systèmes miniaturisés.

Avantages : mise en forme aisée, flexibles, légères.

Inconvénient : perte d'énergie à l'anode.

Compte tenu des demandes croissantes tant pour les applications nomades, pour les véhicules électriques et hybrides, que pour le stockage des énergies renouvelables, il est nécessaire de développer des accumulateurs de plus en plus petits, de plus en plus légers et d'une densité d'énergie de plus en plus élevée. La **Figure 6** permet de comparer les différentes technologies de batteries sur le marché en termes de densités d'énergie. On constate que si les batteries plomb-acide et Nickel présentent chacune différents avantages, les plus prometteuses en termes de densités d'énergie (volumique et massique) restent les batteries lithium, et plus particulièrement les batteries lithium-métal.

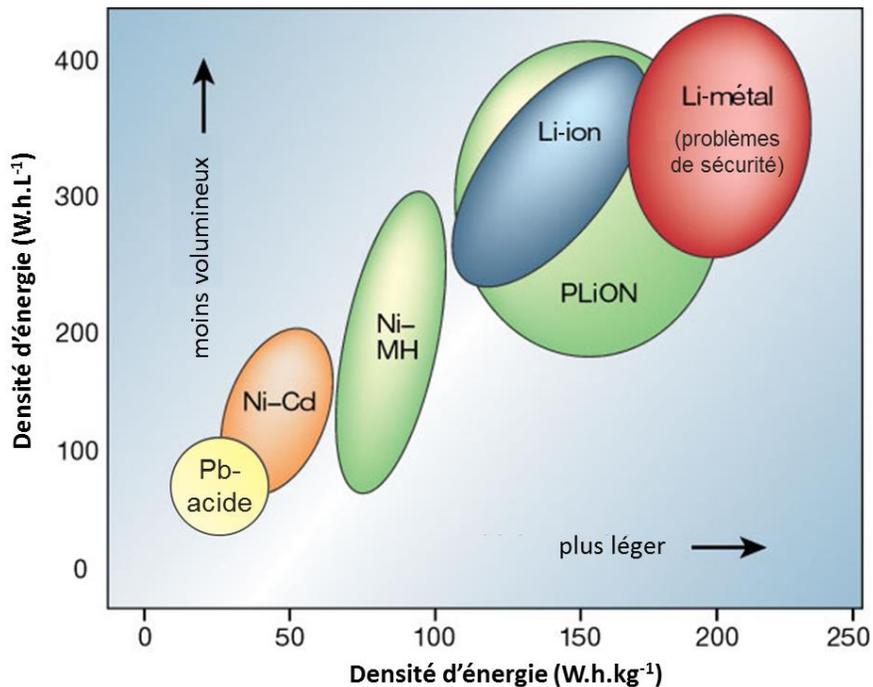


Figure 6 : Comparaison en terme de densité d'énergie massique et volumique des principales différentes technologies de batteries [6].

2.3. Accumulateurs au lithium

2.3.1. Attractivité du lithium

Le lithium est, d'une part, le métal le plus léger, avec une masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et une densité de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ et d'autre part, l'élément le plus réducteur ($-3,04 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène) : sa capacité spécifique est donc très attractive. De plus, cet alcalin possède également une très bonne conductivité thermique et électrique. C'est donc un matériau de choix pour les accumulateurs.

Les accumulateurs lithium peuvent se classer en deux familles : les accumulateurs Li-ion et les accumulateurs Li-métal.

- Accumulateurs Li-ion :

Dans les accumulateurs Li-ion, le lithium reste sous forme ionique. Les électrodes sont des matériaux d'intercalation et l'électrolyte est composé des sels de lithium en solution dans un solvant organique. Les réactions d'oxydoréduction permettent d'intercaler les ions lithium dans le volume des électrodes. De manière générale, l'électrode négative est en graphite [7, 8] et l'électrode positive, devant dans ce cas être source de lithium, est généralement LiCoO_2 (comme dans le cas de la batterie rocking-chair commercialisée par Sony Corporation en 1991) ou LiMn_2O_4 [9-12]. La **Figure 7** représente le principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion.

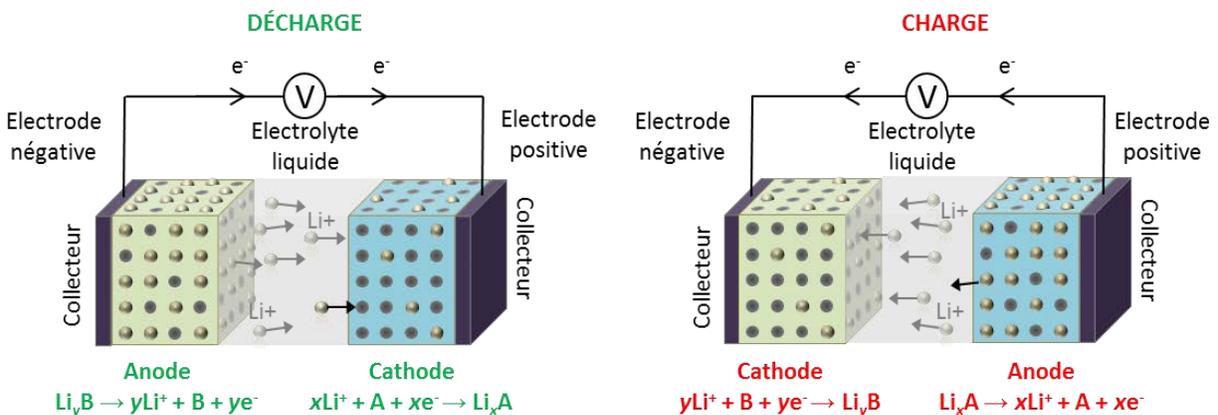


Figure 7 : Schéma de principe du fonctionnement en charge et en décharge d'un accumulateur de type Li-ion.

- Accumulateurs Li-métal

Dans le cas des accumulateurs Li-métal, le lithium est présent sous forme métallique et constitue l'électrode négative. L'électrode positive est, comme dans le cas des batteries Li-ion, un matériau d'intercalation, mais n'est pas nécessairement lithiée. De manière courante, elle sera faite de V_2O_5 ou MnO_2 [6, 13]. La **Figure 8** illustre le principe de fonctionnement d'une batterie Li-métal.

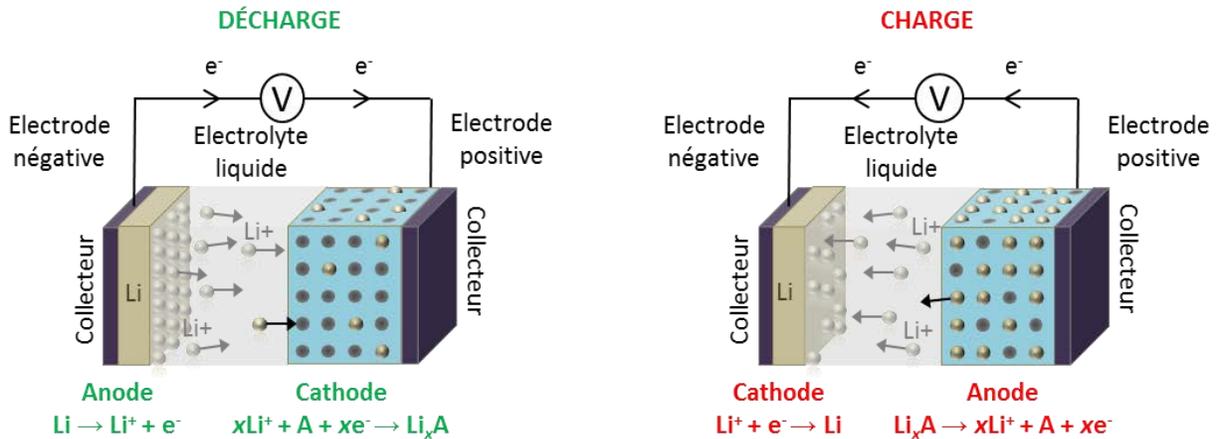


Figure 8 : Schéma de principe du fonctionnement en charge et en décharge d'un accumulateur de type Li-métal.

En théorie, l'utilisation du lithium métallique en tant que cathode permet d'atteindre une capacité spécifique massique bien supérieure à celle du graphite : de 3800 à 4000 A.h.kg⁻¹ pour Li métal contre de 300 à 400 A.h.kg⁻¹ pour le graphite (Figure 9). Mais, des problèmes de sécurité ont mis de côté cette technologie pendant plusieurs années.

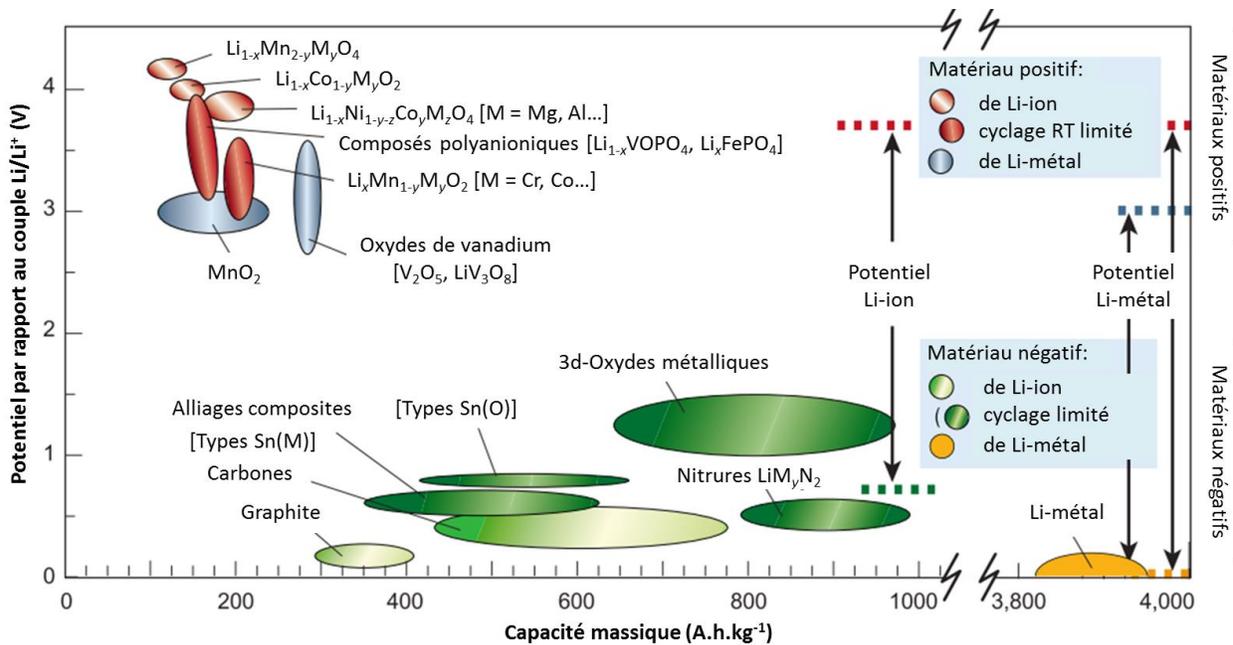


Figure 9 : Comparaison en termes de capacité massique et de potentiel des différents matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les batteries Li-métal et Li-ion [6].

2.3.2. Problèmes de sécurité

Bien que prometteur, le développement des accumulateurs Li-métal a été ralenti dans les années 90 suite à des problèmes de sécurité : dans les années 80, les premières batteries Li-métal, utilisant MoS₂ comme matériau d'intercalation d'électrode positive, sont mises sur le marché par Moli-Energy, principalement pour une utilisation dans les téléphones portables au Japon. Elles devront être rappelées dès 1989 à cause de problèmes de sécurité.

La responsabilité du lithium métallique dans ces problèmes de sécurité sera démontrée au cours des années 1980. En effet, la succession de plusieurs cycles de charge-décharge de l'accumulateur peut engendrer la formation de dendrites de lithium à la surface de l'électrode négative Li-métal. Ces dendrites peuvent aller jusqu'à transpercer le séparateur, entrer en contact avec l'électrode positive et provoquer un court-circuit, échauffement puis explosion du dispositif [14-18]. La **Figure 10** illustre ce phénomène.

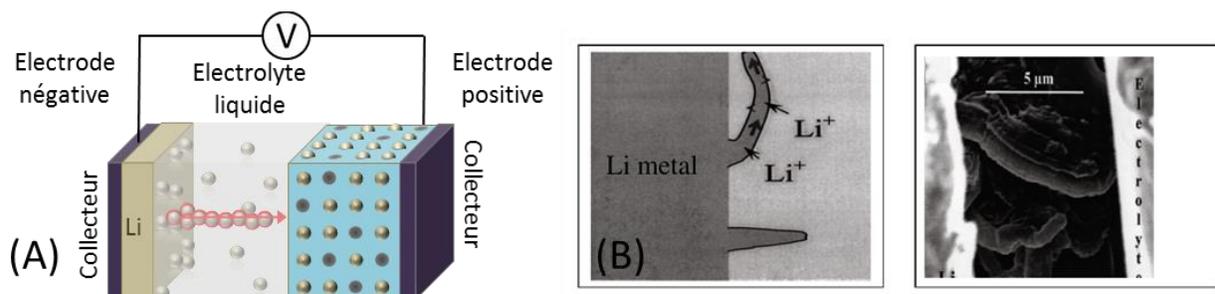


Figure 10 : Schéma illustrant la formation de dendrites de Li (en rouge) après plusieurs cycles de charge-décharge entre l'électrode négative Li-métal et l'électrode positive (A). Formation de dendrites de Li observée par microscopie électronique à balayage par Dolle *et al.* [17] (B).

Ce problème de sécurité, bien que moins omniprésent n'est pas étranger non plus aux batteries Li-ion. Dans leur cas, une surcharge ou un choc peut également entraîner la formation de dendrites et, comme expliqué ci-dessus, provoquer un court-circuit, causant un échauffement de la batterie. Cet échauffement (pouvant aussi être d'origine extérieur) peut donner suite à l'éclatement de la batterie et à la fuite de son électrolyte : un solvant organique inflammable. Divers incidents, mettant en évidence ces problèmes de sécurité ont été rapportés. En 2006, après avoir reçu le signalement de quelques incendies de portables aux Etats-Unis, Dell rappelle 4,1 millions de batteries Li-ion Sony présentant un risque de surchauffe et d'incendie. En 2013, plusieurs incidents sont rapportés pour le Boeing 787 Dreamliner dont plusieurs liés à des problèmes de surchauffe de batteries Li-ion. Plus récemment, en janvier 2016, on rapporte également la combustion spontanée de la voiture électrique de Tesla S de Tesla Motors, alors qu'elle venait d'être mise à charger. Cet incident fait suite à l'embrasement en 2013 d'une autre voiture du même modèle, provoqué par une collision. Afin de limiter les risques d'incendies liés au transport de batteries Li-ion dans les avions, l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (OACI) s'apprête en 2016 à interdire leur transport en soute, à l'exception de celles équipant les dispositifs des voyageurs. En effet, la destruction de trois avions cargo depuis 2006 serait liée à des incendies ayant été provoqués, ou du moins aggravés, par le transport de batteries Li-ion.

2.3.3. Alternative proposée

Si des problèmes de sécurité existent, les accumulateurs Li-métal n'en restent pas moins les plus prometteurs (**Figure 9**). Il est donc nécessaire de développer des solutions adaptées pour éviter les problèmes mis en avant précédemment. Les électrolytes polymère ou vitreux constituent une alternative à l'utilisation d'électrolyte organiques.

- Electrolyte polymère

L'utilisation d'un électrolyte polymère-gélifié plutôt que liquide dans les batteries PLiON et Li-Métal Polymère (LMP), permet non seulement de limiter les problèmes de fuite, responsables de problèmes de sécurité dans les batteries Li-ion, mais aussi d'entraver la croissance de dendrites de lithium [14, 19, 20]. En outre, les batteries tout-solide ainsi préparées sont faciles à fabriquer et présentent de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques. Elles ont également l'avantage de pouvoir être fabriquées avec des formes très variées. L'application des batteries LMP pour les technologies portables est cependant limitée par leur conductivité, plus basse que celle des Li-ion, et leur température optimale d'utilisation de 80°C [5]. Sûres et non-polluantes elles ont néanmoins pu montrer leur fiabilité et durabilité, puisqu'elles équipent depuis 2011 le VE Blue Car du service Autolib' de Bolloré.

- Electrolyte vitreux

Une autre solution est le développement de batteries tout solide, utilisant comme électrolyte un verre conducteur ionique. L'électrolyte solide empêche alors la croissance de dendrites de lithium entre les électrodes et supprime le risque de fuites. De plus, ces verres ont l'avantage de pouvoir présenter des conductivités relativement hautes pour de larges gammes de compositions, à l'instar des composés cristallisés [21]. De plus, la non-inflammabilité de ces matériaux, en fait des électrolytes attractifs pour leur sécurité et fiabilité [6, 22]. Tout comme les électrolytes polymère, l'électrolyte vitreux permet l'élaboration de batteries de formes et tailles très variées. Leur conductivité présente une plus faible dépendance vis-à-vis de la température par rapport aux électrolytes polymère et liquides. A ce jour, aucun problème de sécurité n'a été reporté pour l'utilisation de ce type d'électrolyte.

La **Figure 11** représente le principe de fonctionnement d'une batterie tout solide où l'électrode négative est en lithium métallique, l'électrode positive est un matériau d'intercalation et l'électrolyte est vitreux. Le transfert de charges d'une électrode à l'autre est assuré par un mécanisme de saut de site libre en site libre, ne permettant pas la formation de dendrites de lithium.

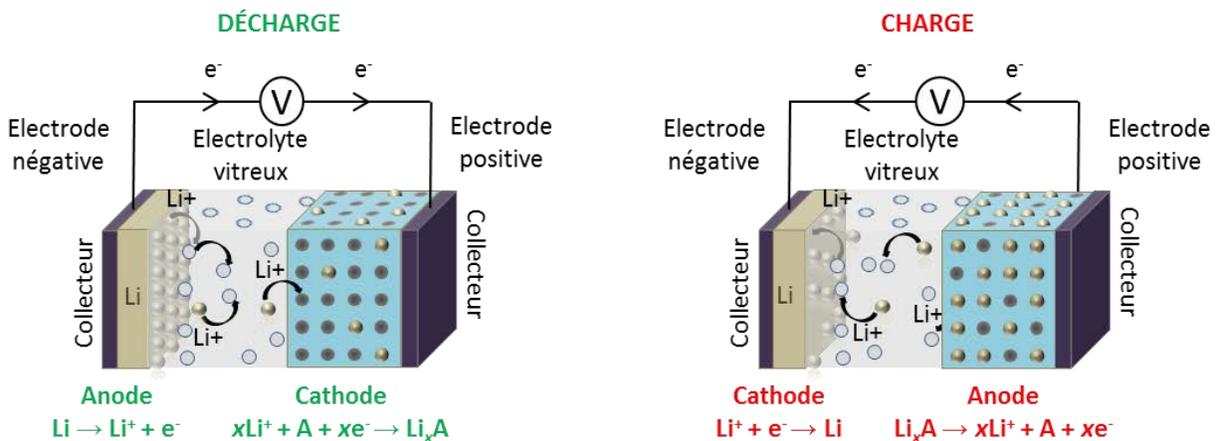


Figure 11 : Schéma de principe du fonctionnement en charge et en décharge d'un accumulateur de type Li-métal, composé d'un électrolyte vitreux.

Le prochain chapitre mettra en évidence pourquoi les verres, et plus particulièrement les verres de chalcogénures sont de bons candidats pour une utilisation en tant qu'électrolyte solide.

3. VERRE ET ELECTROLYTE SOLIDE

Le verre existe depuis des milliers d'années : l'*obsidienne*, verre naturel d'origine volcanique, était déjà utilisée à la préhistoire pour fabriquer des outils, armes coupantes ou bijoux... La manière dont le verre peut être fabriqué aurait quant à elle été découverte en Mésopotamie environ 4500 ans avant JC [23]. Si l'utilisation du verre se limitait principalement il n'y a encore pas si longtemps à un usage dans le domaine du bâtiment, des transports, de l'emballage ou de l'éclairage, la meilleure connaissance physico-chimique et structurale du verre a permis, notamment depuis les années 1950-1960, d'étendre son utilisation à bien d'autres applications, plus fines, dans le domaine des télécommunications, de l'aéronautique, pour le confinement des déchets nucléaires ou encore l'énergie.

Bien que les verres de silicates représentent 95 % du tonnage de verre produit par l'homme, et ce en raison de leur stabilité contre la cristallisation, de leur mise en forme aisée et de leur transparence dans le visible, d'autres familles de verres, plus exotiques, se distinguent de par leur composition : les verres d'halogénures (fluorure, chlorure), les verres de chalcogénures (sulfures, sélénures et tellures), les verres bioactifs (hydroxyapatite phosphocalcique), ou encore les verres métalliques (alliages métal-métalloïde ou alliages métal-métal), obtenus par ultra-trempe.

3.1. Le verre - généralités

3.1.1. Définition d'un verre

Le verre est communément défini comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse" [24]. Un tel matériau peut être obtenu par refroidissement rapide d'un liquide surfondu. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement est suffisante, les atomes n'ont pas le temps nécessaire pour se rapprocher et se réorganiser, on passe de l'état liquide, stable, à l'état de liquide surfondu, métastable. En dessous de la température de transition vitreuse T_g , la mobilité n'est plus suffisante pour atteindre des sites thermodynamiquement stables et le liquide surfondu est figé hors-équilibre, la cristallisation est évitée. On obtient alors un verre, présentant les propriétés d'un solide mais la structure désordonnée d'un liquide. Il existe d'autres techniques pour obtenir un verre, par exemple par voie sol-gel, par broyage mécanique, par co-évaporation thermique, etc.

Le phénomène de transition vitreuse, caractéristique d'un matériau vitreux peut être illustré par l'évolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température. La **Figure 12** illustre bien ces

variations dans le cas de la formation d'un verre plutôt qu'un solide cristallin : en dessous de la température de cristallisation T_c , l'état le plus thermodynamiquement stable est celui du cristal. Lors de sa formation, une brusque variation d'enthalpie accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide, révélateur du changement structural lié à la cristallisation. A l'inverse, dans le cas de la formation d'un verre, lorsque la viscosité à la température de cristallisation T_c est suffisante, le volume continue à diminuer avec la même pente et aucune discontinuité n'est observée : la nucléation n'a pas le temps de se produire et la cristallisation est évitée. À des températures plus basses, la viscosité du liquide surfondu continue à diminuer jusqu'à ce que sa rigidité empêche tout mouvement local (viscosité de l'ordre de $\eta=10^{13}$ poises). La pente dV/dT diminue alors de manière significative et devient identique à celle du solide cristallin, mais pour une enthalpie plus haute. C'est le phénomène de transition vitreuse, caractéristique du verre, auquel la température de transition vitreuse T_g est associée.

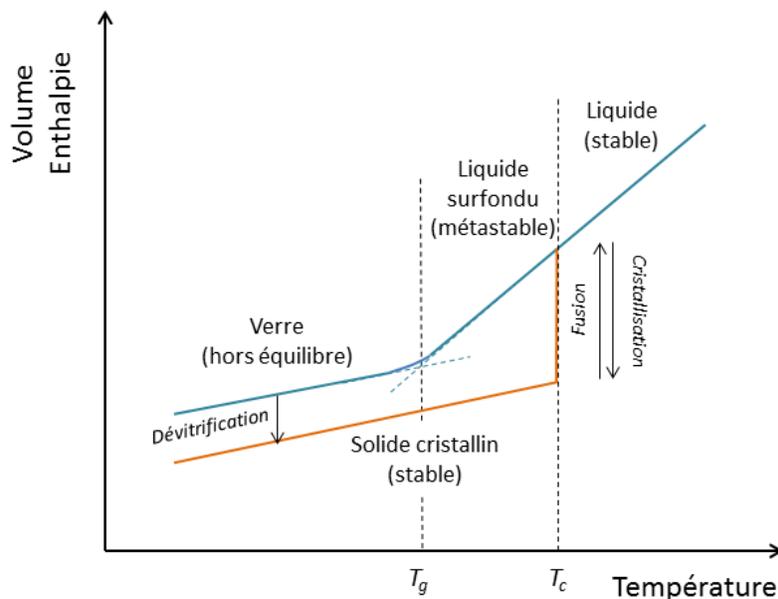


Figure 12 : Evolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température pour dans le cas d'un verre (en bleu) et d'un solide cristallin (en orange).

3.1.2. Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont constitués d'un ou plusieurs chalcogènes du groupe VIA du tableau périodique : soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te). Selon l'application, et donc les propriétés recherchées, les chalcogènes peuvent être associés à différents éléments du tableau périodique tels que des éléments des colonnes III à V comme le germanium (Ge), l'arsenic (As), le silicium (Si) l'antimoine (Sb), l'étain (Sn) ou le gallium (Ga). Les propriétés viscoplastiques des verres de chalcogénures en font des matériaux faciles à mettre en forme, par exemple par moulage ou fibrage.

L'un des principaux intérêts des verres de chalcogénures est en lien avec leur transparence, étendue dans l'infrarouge et partielle dans le domaine du visible. Ces transparences peuvent atteindre respectivement jusqu'à 12, 16 et 28 μm dans le cas des verres de sulfures, séléniures et tellurures [25]. Les applications associées peuvent être classées en deux catégories : l'optique active et l'optique passive.

- L'optique active : la basse énergie phonon des verres de chalcogénures permet d'obtenir un rendement quantique important pour les terres rares, rendant possible des applications pour sources laser [26], amplificateur moyen infrarouge [27], amplification Raman [28]. D'autre part, ils présentent un fort potentiel en optique non linéaire de par leur valeur élevée d'indice de réfraction non linéaire comparé à celui des verres de silice [29].
- L'optique passive : c'est cette fois-ci la grande transparence dans l'infrarouge des verres qui est exploitée. Contrairement à l'optique active, la lumière n'est plus transformée mais seulement guidée. Les applications vont de l'élaboration de lentilles pour caméras infrarouge [30] à des guides d'onde planaires en optique intégrée [31, 32]. Ils peuvent également être utilisés en tant que capteurs optiques, lorsque leur design est adapté pour leur conférer le rôle double de transport de lumière et de capteurs [33].

3.1.3. Applications électriques

Les propriétés électriques des verres de chalcogénures sont également exploitées pour différentes applications :

- Mémoire électriques

La photosensibilité des verres de chalcogénures en fait des matériaux très attractifs pour le stockage optique de données depuis les années 1990 (CD, DVD, puis Blu-Ray). L'idée est pour la première fois suggérée fin des années 60 par Ovshinsky [34] et repose sur le changement de phase local, et réversible d'un film de verre de chalcogénure, permis par la transition de l'état amorphe à cristallin lors d'une exposition à une irradiation laser [35-37]. Les propriétés de réflectivité optique et de conductivité électrique différentes des deux phases, permet alors l'enregistrement ainsi que la lecture du disque. Les verres de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou encore $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$ sont utilisés commercialement comme matériaux à changement de phase pour le stockage de données [38].

- Thermoélectricité

D'autres verres de chalcogénures sont caractérisés à la fois par une faible résistivité électrique, une faible conductivité thermique ainsi qu'un fort pouvoir thermoélectrique. Ils deviennent alors capables de convertir l'énergie thermique en énergie électrique par effet Seebeck, et inversement par effet Peltier, ce qui en fait des matériaux attractifs pour la thermoélectricité. Les applications peuvent aller du (micro-)refroidissement à la production d'électricité à partir de sources de chaleur perdue [39]. Les chalcogénures de plomb, et particulièrement PbTe ont déjà montré leur intérêt pour de telles applications [40]. Dans le cas des matériaux vitreux, si leur conductivité thermique est déjà adaptée à une telle application, un effort de recherche reste à faire afin d'abaisser leur résistivité thermique. Plusieurs systèmes vitreux font ainsi l'objet de recherche, comme par exemple les verres Cu-Ge-Te [41, 42], Cu-As-Te [42-44] ou encore Cu-As-Te-Se [45].

- Photoélectricité

Les verres de chalcogénures peuvent également présenter des propriétés photoélectriques, leur permettant d'être utilisés pour la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. Leur utilisation est alors possible dans les cellules photovoltaïques, mais aussi pour la détection de lumière. A l'heure actuelle, la majorité des panneaux solaires utilisés dans le monde utilisent du silicium dopé n ou p, et en laboratoire, de silicium polycristallin permet d'atteindre de efficacités de conversion de 20,4 % [46]. Par ailleurs, les technologies de couches minces de CdTe pour le photovoltaïque sont également déjà commercialisées [47] et d'autres types de matériaux, tels que $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S, Se})_2$ [48, 49], sont très prometteurs, puisqu'ils peuvent permettre d'atteindre des efficacités de conversion de 20,8 % [50].

- Electrolyte solide

Enfin, depuis des années déjà, les verres de chalcogénures font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés de conductivité ionique. Ils sont alors de bons candidats pour une utilisation en tant qu'électrolyte solides dans les batteries tout-solide. Le type de verres de chalcogénures concernés par cette application et leurs propriétés de conduction ionique sont présentés dans la partie suivante.

3.2. Verres de chalcogénures et conductivité ionique

3.2.1. Etat de l'art

Il est depuis longtemps établi que les verres d'oxyde contenant des ions d'alcalins se comportent comme des conducteurs ioniques. Dès 1884, Warburg mettait en évidence expérimentalement le transport ionique dans un tube de verre en lui imposant un courant alors qu'il était rempli d'un amalgame de sodium, et immergé dans un bain similaire à 500°C. Les ions Na^+ étaient alors transportés dans le verre et les lois de Faraday vérifiées [51]. D'autres travaux ont ensuite confirmé la conduction du sodium dans les verres au début du XX^{ème} siècle mais pour des résistivités électriques restant globalement élevées. Il faudra attendre près d'un siècle pour qu'en 1972, Kunze suggère la possibilité de préparer des verres à haute conductivité ionique [52]. En 1978, Barrau *et al.* publient le premier article reportant la conductivité ionique dans les verres de chalcogénures : l'incorporation de Na_2S au formateur de réseau GeS_2 permet, pour sa teneur maximale de 60 %_{mol.}, d'atteindre une conductivité ionique de $5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante [53].

L'attrait des verres pour la conductivité ionique s'explique tout d'abord par l'isotropie de leurs propriétés, le large domaine de compositions, leur mise en forme aisée et l'absence de joint de grain [54]. Cela combiné avec leur structure désordonnée ouverte, les matériaux vitreux ont ainsi le plus souvent des conductivités ioniques supérieures à celles des composés cristallins correspondants [55-57]. Le choix du type de chalcogénure a cependant une grande importance. En effet, plus le numéro atomique de l'élément chalcogène est élevé, plus il est polarisable. C'est pourquoi les verres de sulfures, présentent généralement des conductivités ioniques plus élevées que celles des verres d'oxydes pour une composition analogue [58, 59]. En revanche, dans le cas des verres de séléniures ou de tellures, une forte contribution électronique à la conductivité électrique est généralement observée. Le verre ne

pouvant pas tenir le rôle de séparateur électronique, il ne convient pas à une application en tant qu'électrolyte solide.

De nombreux systèmes d'oxydes et de sulfures ont pu être caractérisés électriquement et un graphique récapitulatif (**Figure 13**), présenté par Tatsumisago *et al.* [21] montre la conductivité ionique de différents systèmes en fonction de leur teneur en lithium. On constate que pour les systèmes représentés, la conductivité ionique des verres de sulfures atteint jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹ quand celle des verres d'oxydes reste comprise entre des valeurs allant de 10^{-8} à 10^{-5} S.cm⁻¹ [60-65].

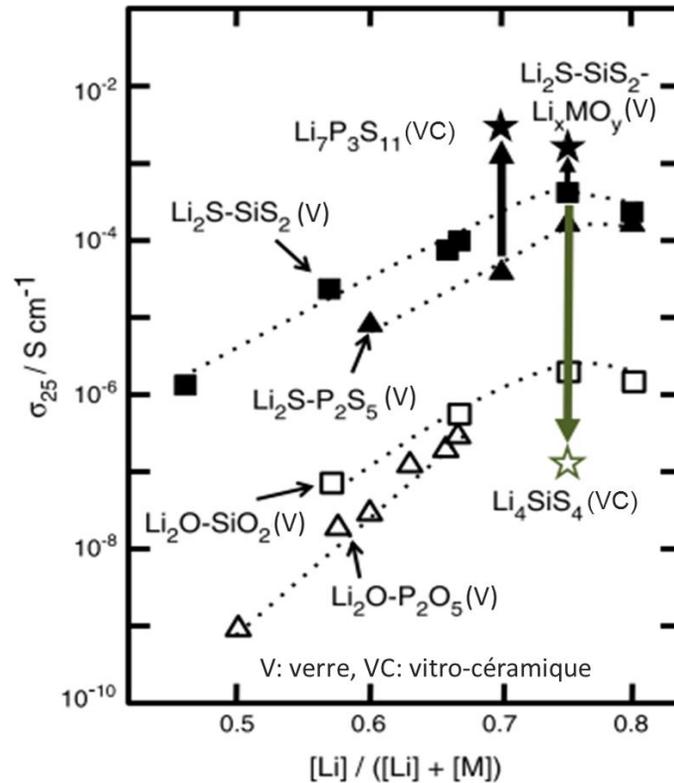


Figure 13 : Evolution de la conductivité ionique à température ambiante de verres d'oxydes et de sulfures en fonction de leur teneur en lithium [21].

Enfin, la cristallisation contrôlée de certaines compositions, qui entraîne généralement une diminution de conductivité ionique peut, à l'inverse, pour des compositions bien spécifiques, entraîner la précipitation de cristaux métastables superconducteurs. Ainsi, la littérature reporte un tel comportement avec la précipitation de certaines phases cristallines de la famille des LISICON (Lithium Superlonic CONductor) ou NASICON (Na Superlonic CONductor) dans les verres d'oxydes [66]. Le même phénomène est observé dans les verres de sulfures avec cette fois-ci la précipitation de phases cristallines de la famille des thio-LISICON. Ces phases sont représentées par la formule générale $Li_{4-x}A_{1-y}B_yS_4$ (avec $A = Si, Ge$ et $B = Al, Zn, Ga, P$) [67], et peuvent induire une augmentation de la conductivité ionique allant jusqu'à $5,0 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹ ou $1,2 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹ pour $Li_7P_3S_{11}$ et $Li_{10}GeP_2S_{12}$, respectivement. Certaines de ces phases cristallines, leur conductivité ionique, ainsi que le système vitreux dans lequel elles précipitent sont regroupées **Tableau 1**.

Tableau 1: Phases cristallines pouvant entraîner l'augmentation de la conductivité ionique suite à leur précipitation dans différents systèmes vitreux.

Composé	Système vitreux de précipitation	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)	Référence
Li ₃ PS ₄		1,5.10 ⁻⁴	[68]
Li _{9,6} P ₃ S ₁₂	Li ₂ S-P ₂ S ₅	1,20.10 ⁻³	[69]
Li ₇ P ₃ S ₁₁		5,0.10 ⁻³	[70, 71]
Li ₄ SiS ₄	Li ₂ S-SiS ₂ -P ₂ S ₅	6,4.10 ⁻⁴	[72]
Li _{3,25} Ge _{0,25} P _{0,75} S ₄	Li ₂ S-GeS ₂ -P ₂ S ₅	2,2.10 ⁻³	[73, 74]
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂		1,2.10 ⁻²	[75]

La suite de la **partie 3** de ce chapitre reporte tout d'abord le rôle des différents composants d'un verre dans la formation vitreuse, ainsi que leur influence sur les propriétés électriques du matériau.

3.2.2. Différents composants d'un verre

Le verre peut être obtenu à partir du mélange de proportions adéquates de différents composés se classant dans 4 catégories, définies selon leur rôle dans la formation vitreuse : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau, les composés intermédiaires et les sels dopants.

- Les formateurs de réseau

Les formateurs de réseau ont la particularité d'être facilement vitrifiables par refroidissement rapide et de pouvoir former du verre sans ajout d'autre composé. A l'état amorphe, seul l'ordre local est préservé et leur structure correspond à un enchaînement aléatoire d'unités structurales telles que des tétraèdres ou triangles reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Dans le cas des verres de sulfures (tout comme pour les oxydes), on peut citer comme formateurs de réseau les sulfures de silicium SiS₂, de germanium GeS₂, de bore B₂S₃, de phosphore P₂S₅, d'arsenic As₂S₃, etc.

- Les modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseaux, à l'inverse des formateurs, ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Leur caractère ionique leur permet, lorsqu'ils sont combinés à un formateur, de s'intégrer facilement au réseau en modifiant sa structure locale par la création de liaisons ioniques avec les chaînes covalentes de formateur (**Figure 14**). L'introduction de sulfures supplémentaires participant au réseau se traduit alors par la création de sulfures non-pontant (NBS) [24] et par la dépolymérisation du réseau. Les cations, quant à eux sont repartis dans les sites interstitiels du réseau :

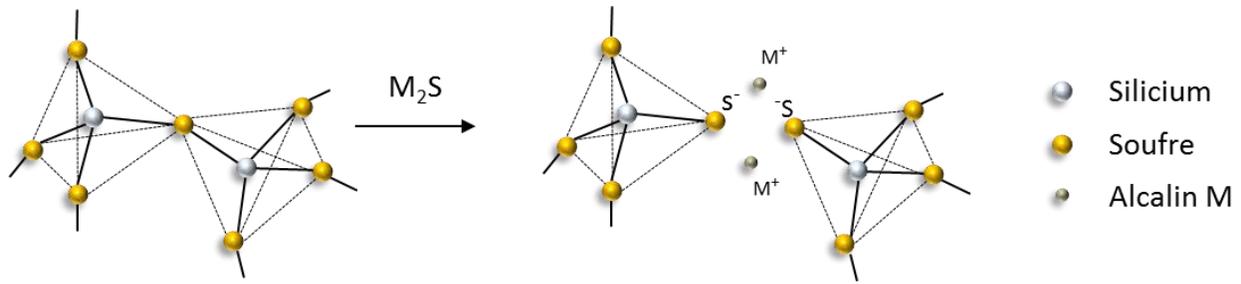


Figure 14 : Représentation schématique de l'effet de l'intégration d'un modificateur de réseau M_2S (sulfure d'alcalin, avec $M = Li, Na, K$ ou Cs) au sein d'une matrice vitreuse constituée d'un enchaînement de tétraèdres (ici $[Si_4]$).

Les modificateurs de réseau sont généralement des sulfures d'alcalins M_2S , ($M=Li, Na, K$ ou Cs) ou d'alcalino-terreux ($MgS, CaS...$) encore le sulfure d'argent Ag_2S .

- Les composés intermédiaires

Les composés intermédiaires ont quant à eux la particularité de pouvoir, en fonction de leur environnement, jouer un rôle soit de formateur de réseau, soit de modificateur de réseau. Dans le premier cas, ils sont incorporés au réseau par substitution aux sites du formateur au sein des chaînes d'unités structurales mais ne peuvent cependant pas pour autant former de verre à eux seuls. Dans le second cas, leur comportement est analogue à celui des modificateurs de réseau.

Parmi les composés pouvant tenir ce rôle particulier, on peut citer par exemple les sulfures de gallium Ga_2S_3 , d'aluminium Al_2S_3 , de fer Fe_2S_3 , ou encore de plomb PbS_2 .

- Les sels dopants

Dans le cas des verres ioniques, les sels dopants, généralement des halogénures (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) d'alcalins ($Li^+, Na^+, K^+...$) sont incorporés au réseau qui agit alors comme un solvant. L'apport de porteurs de charge cationiques est à l'origine de la conductivité ionique dans le réseau vitreux.

3.2.3. Composition et conductivité ionique

La conductivité est très sensible aux changements de composition. En effet pour de très faibles variations de composition, des changements de conductivité de plusieurs ordres de grandeurs peuvent être observés. La conductivité électrique dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer : l'influence de la teneur en modificateur et en sel dopant, l'effet de cation mixte et l'effet de formateur de réseau.

- Influence de la teneur en modificateur et en sel dopant

Dans les verres ioniques, les porteurs de charge peuvent être apportés sous différentes formes. Ainsi une légère incorporation de sulfures d'alcalins (modificateurs de réseau dans le cas des verres au soufre) induit une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité. Plusieurs verres conducteurs ioniques ont ainsi été préparés par addition de Li_2S ou Na_2S à des formateurs de réseau tels que $SiS_2, GeS_2, P_2S_5...$ [76]. De la même manière, l'addition d'halogénures d'alcalins, une fois dissociés

dans la matrice vitreuse, génère des porteurs de charges cationiques, et donc de la conductivité ionique. L'augmentation de la conductivité ionique est alors plus ou moins prononcée selon la nature de l'alcalin d'une part [77, 78], et de l'halogénure d'autre part [79-81].

- effet d'alcalin mixte

Dans les verres conducteurs ioniques, la conductivité peut être apportée par un ou plusieurs types de porteurs de charge. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, la substitution progressive d'un type d'alcalin (porteur de charge potentiel) par un autre dans la matrice vitreuse tout en gardant une teneur globale en alcalin constante, entraîne généralement une diminution conséquente de la conductivité. Les maxima de conductivité sont observés lorsque qu'un seul type d'alcalin est présent dans la matrice. Ce phénomène est par exemple observé lorsque le Li_2O est substitué par Na_2O dans différentes matrices vitreuses [82, 83] avec des formateurs tels que : PO_3 [84], B_2O_3 [85-87], SiO_2 [88], ou encore $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [89]... Il est également observé pour la substitution de Li_2S par Na_2S dans les verres de sulfures : SiS_2 [59], GeS_2 [90]...

- effet de formateur de réseau

La substitution d'un formateur par un autre, pour une teneur constante d'alcalin, peut entraîner une augmentation non linéaire de la conductivité, pouvant présenter un ou plusieurs maxima [91, 92]. Cet effet est tout d'abord reporté dans les verres d'oxydes (pour une teneur constante en oxyde d'alcalin Li_2O ou Na_2O), lors de la substitution des formateurs de réseau suivants : $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ [93-95], $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ [96], $\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$ [97]. Il est également observé dans le cas des verres de chalcogénures (pour une teneur constante en sulfure d'alcalin Li_2S ou Na_2S), lorsque les substitutions suivantes sont opérées : $\text{SiS}_2/\text{GeS}_2$ [98, 99], $\text{GeS}_2/\text{P}_2\text{S}_5$ [100], $\text{B}_2\text{S}_3/\text{P}_2\text{S}_5$ [101, 102], $\text{SiS}_2/\text{P}_2\text{S}_5$ [103].

3.3. Choix du système

Grâce à leurs propriétés spécifiques de conductivité électrique et parce qu'ils sont intéressants pour leur stabilité et fiabilité, les verres sont attractifs pour être utilisés en tant qu'électrolytes solides. Plus spécifiquement, les verres au soufre, dont la contribution électronique à la conductivité électrique est négligeable.

Cependant, les systèmes au soufre, dans lesquels sont ajoutés les alcalins, sont assez instables vis-à-vis de l'humidité de l'air. Dans le cadre de cette études, et afin de limiter cet inconvénient nous avons choisi de travailler sur un système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, découvert en 1975 [104]. En effet, GeS_2 est (avec As_2S_3 , dont les normes REACh (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des produits Chimiques) restreignent l'utilisation), un des formateurs de réseau soufré le moins sensible à l'humidité [91], et un des thermiquement plus stable. De plus, Ga_2S_3 , en se comportant comme composé intermédiaire, est connu pour étendre le domaine de formation vitreuse et la stabilité thermique du système lorsqu'il est intégré à la matrice GeS_2 [105-107].

Par ailleurs, des halogénures d'alcalin (MX) peuvent être incorporés à cette matrice vitreuse afin de générer de la conductivité ionique [77, 108-110] et cela sans induire de grande déstabilisation,

particulièrement à taux faibles ou intermédiaires. Parmi les halogénures, les verres de chlorures d'halogénures sont ceux qui se préparent le plus facilement et qui ont la meilleure stabilité atmosphérique [111]. D'autre part, la nature de l'alcalin a une influence sur la conductivité ionique : pour un verre ayant la même teneur en alcalin, plus le rayon de l'ion alcalin est petit, plus la conductivité du verre est importante [77][78].

C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail, le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ est étudié.

4. PREPARATION DES VERRES DE SULFURES

Dans cette partie, le mode de préparation des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ est décrit. Le domaine de formation vitreuse est déterminé et les propriétés macroscopiques des verres sont étudiées par analyse thermique et mesure de densité.

4.1. Purification du soufre

Bien que le soufre utilisé pour synthétiser les verres soit de grande pureté (5N, voir **Tableau 2**), il est nécessaire de le purifier avant synthèse afin de supprimer les vapeurs d'eau ou d'anhydride sulfureux (par ébullition sous vide), et d'éliminer les traces de carbone et de métaux de transition (par distillation).

La **Figure 15** illustre le dispositif utilisé pour la purification du soufre. Il est composé d'un montage en silice dans lequel sont introduits les produits chimiques. Ce montage est préalablement nettoyé à l'acide sulfurique pendant 30 secondes afin d'éliminer les poussières de silice, puis rincé plusieurs fois à l'eau déionisée et séché sous vide. Pour cela, il est branché sur une pompe à palettes et est mis sous vide primaire ($P \approx 10^{-3}$ bars). Cette pompe à palettes est également couplée à une pompe turbomoléculaire afin de permettre d'atteindre un vide secondaire ($P \approx 10^{-6}$ bars) si nécessaire. Un piège cryogénique, plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide est placé entre le montage de silice et la pompe. Les éventuelles vapeurs de produits chimiques, dégagées par exemple lors de l'ébullition sous vide de produits chimiques, sont alors condensées dans le piège cryogénique. Une fois le montage de silice sec, le soufre peut être introduit dans le tube filtre du montage en silice. Une fois sous vide secondaire, le soufre est chauffé jusqu'à fusion, puis légère ébullition, c'est-à-dire à une température supérieure à 115°C . Cette étape permet ainsi d'éliminer les impuretés les plus volatiles telles que l'eau ou l'anhydride sulfureux et sera répétée à plusieurs reprises à quelques heures d'intervalle. Les vapeurs condensées dans le soufre éliminées, la tension de vapeur générée dans le tube réactionnel lors de la fusion-trempe sera moindre, ce qui limite alors le risque d'explosion.

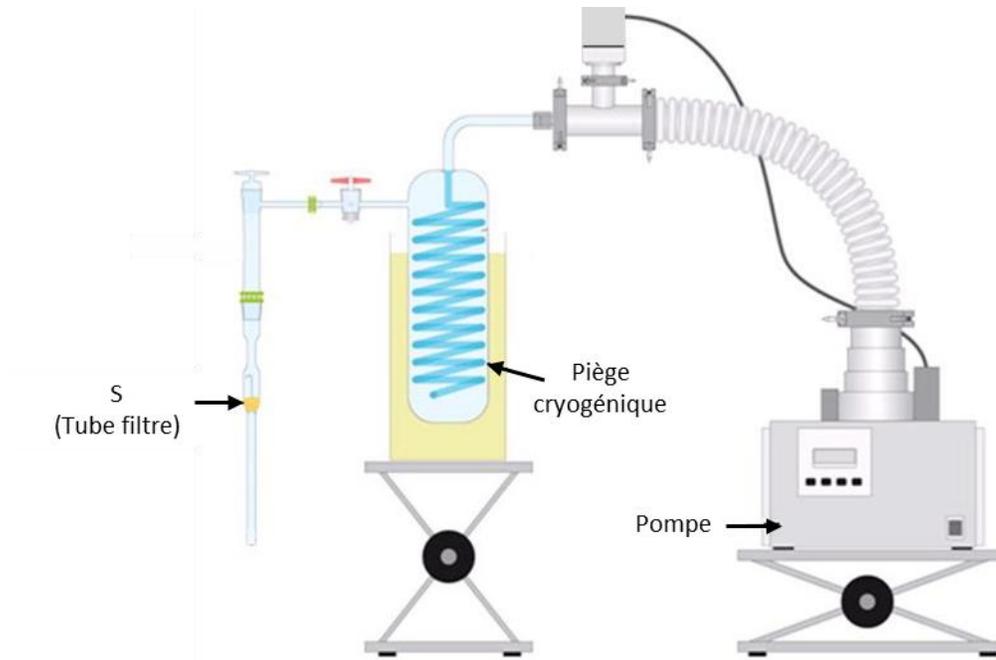


Figure 15 : Dispositif expérimental utilisé pour la purification du soufre.

Afin de permettre la distillation, le montage est ensuite scellé au-dessus du tube filtre, puis est introduit dans un four tubulaire, imposant un gradient de température entre le tube filtre, dans la zone chaude (chauffée à 250°C), et le tube droit, au niveau de la zone froide (à température ambiante) comme indiqué **Figure 16**. Les vapeurs de soufre formées dans le tube filtre vont se condenser dans le tube droit, laissant dans le tube filtre des impuretés telles que des traces de carbone ou de métaux. Le soufre purifié est ensuite conservé en boîte à gants afin de le protéger de toute contamination.



Figure 16: Distillation du soufre de la zone chaude vers la zone froide.

4.2. Synthèse du verre.

Les verres du système pseudo-ternaire $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ sont préparés par voie fusion-trempe en utilisant des éléments de haute pureté (voir **Tableau 2**).

Tableau 2 : Fournisseur et pureté des produits utilisés pour la préparation des verres.

Composé	S	Ge	Ga	LiCl
Fournisseur	Strem Chemicals (Purifié au laboratoire)	Umicore	Materion	Strem Chemicals
Pureté	5N	5N	5N	2N

Ils sont pesés en boîte à gant dans les quantités appropriées et introduits dans un tube droit (nettoyé au HF, rincé et séché sous vide) sur lequel un vide secondaire est fait en utilisant un système de pompage similaire à celui de la purification du soufre (**Figure 15**). Une fois le tube scellé, il est introduit dans un four tubulaire basculant et est graduellement chauffé jusqu'à 980°C pendant plusieurs heures (les températures de fusion du ternaire Ge-Ga-S étant comprises entre 740°C (GeS₂ seul) et 1100°C (Ga₂S₃ seul) [104]). Différents paliers en température sont effectués afin d'éviter tout risque d'explosion, dû à la rapide augmentation de la tension de vapeur du soufre au-dessus de 200°C [112], la dernière étape de montée en température (de 850°C à 980°C) est effectuée plus rapidement afin de limiter la diffusion du lithium dans l'ampoule de silice. Une fois la température finale atteinte, le four est stoppé quelques minutes à l'horizontale puis le mélange est trempé horizontalement dans de l'eau salée glacée (T ≈ -10°C), de manière à atteindre une vitesse de trempe supérieure à celle qui serait atteinte en trempant à l'air ou dans l'eau à température ambiante. Afin de limiter la diffusion du lithium dans la silice à haute température, il est également possible de déposer une fine couche de protection de carbone à l'intérieur de l'ampoule [113]. Cependant, afin d'éviter tout risque de contamination des verres par le carbone (et donc l'apport de conductivité électronique), cette technique n'a pas été utilisée ici. La **Figure 17** montre l'aspect du mélange avant et après fusion-trempe, ainsi qu'une fois le verre ôté de son tube et poli.

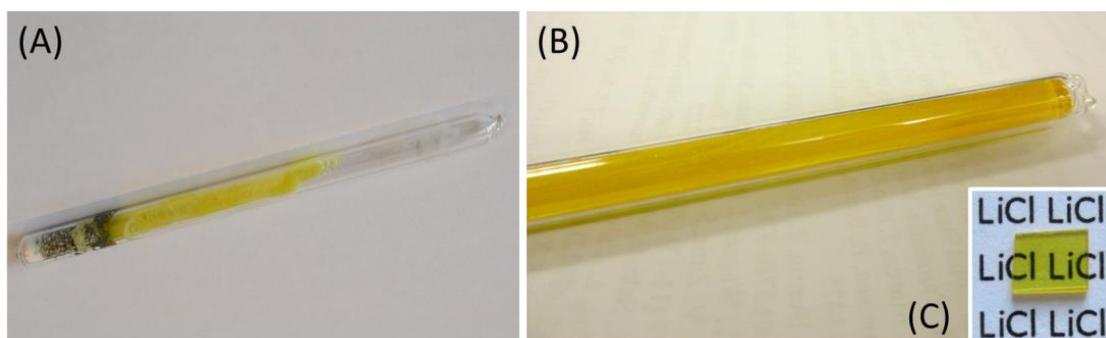


Figure 17 : Tube de silice contenant les éléments de haute pureté avant fusion-trempe (A), après fusion-trempe (B) et après ouverture du tube et polissage du verre (C).

L'absence de cristaux dans l'échantillon obtenu peut être vérifiée de plusieurs manières :

- Les verres préparés dans ce système sont transparents et de couleur jaune (**Figure 17-B-C**), la formation de cristaux se traduit par leur opacité. L'observation à l'œil permet donc de déceler la cristallisation dans la plupart des cas.

- Pour les échantillons transparents, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de repérer la présence de cristaux par la présence de pics de Bragg.
- Enfin, l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB permet d'observer la présence de cristaux à la surface de l'échantillon préalablement poli ou dans sa masse une fois l'échantillon clivé.

Le domaine de formation vitreuse obtenu par voie fusion-trempe dans les conditions présentées précédemment, est représenté **Figure 18**. Les limites de contenu molaire de GeS_2 et de Ga_2S_3 sont respectivement de 55 à 100 %_{mol.} et de 0 %_{mol.} à 35 %_{mol.}. On peut noter qu'une plus forte proportion de composé intermédiaire Ga_2S_3 dans la matrice GeS_2 - Ga_2S_3 permet une incorporation plus importante de LiCl et rend possible la préparation de verres contenant jusqu'à 20 %_{mol.} de LiCl. Ainsi, dans les conditions de synthèse présentées plus tôt, le domaine de formation vitreuse du système est légèrement plus étendu que celui présenté par Tver'yanovich *et al.* en 1999 [114], où le maximum de LiCl incorporé dans la matrice vitreuse était de 15 %_{mol.}. Cette différence est certainement liée à la méthode de trempe puisque dans le cadre de cette étude, les liquides surfondus ont été trempés dans de l'eau glacée tandis que Tver'yanovich *et al.* opéraient par une trempe à l'air ou à l'eau (à température ambiante). Les vitesses de trempe sont donc plus élevées et permettent d'obtenir du verre pour une gamme de compositions légèrement plus large.

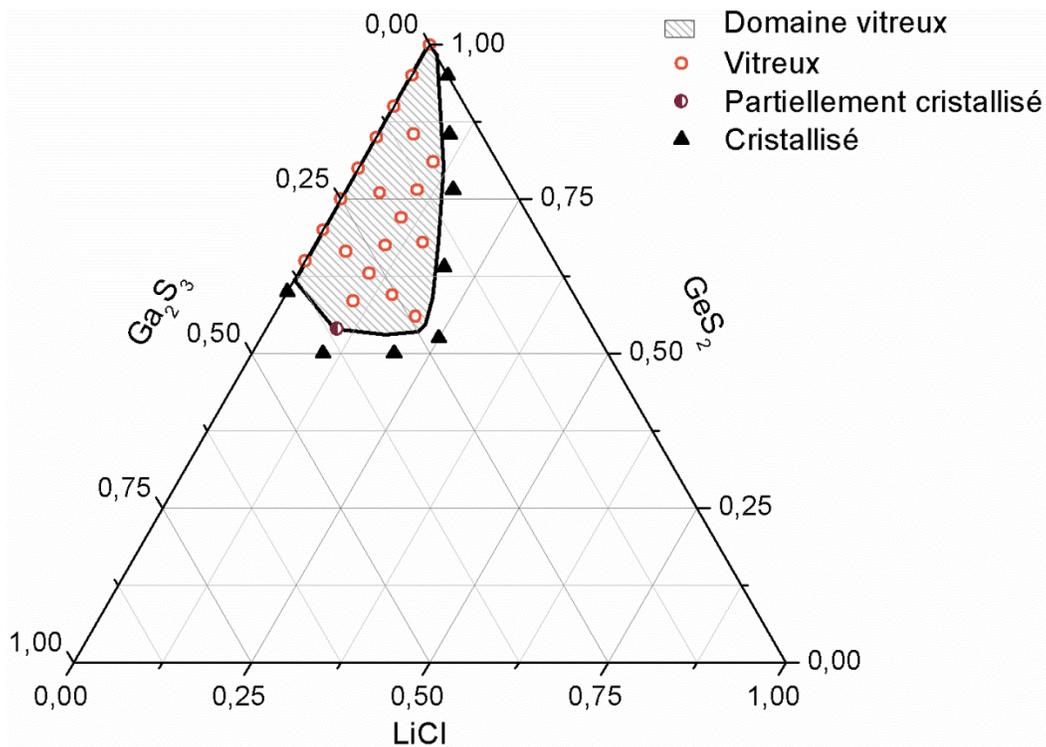


Figure 18 : Domaine de formation vitreuse délimité expérimentalement par préparation d'échantillons dans le système pseudo-ternaire GeS_2 - Ga_2S_3 -LiCl.

Afin d'étudier l'influence du chlorure de lithium, d'une part, et l'influence du ratio $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$, d'autre part, sur les propriétés des verres dans le système étudié, 4 séries différentes ont été définies. Celles-ci

sont positionnées **Figure 19**, 3 de ces séries permettent considérer l'influence du taux d'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse, la 4^{ème} permet quant à elle d'étudier l'influence du taux de substitution de GeS₂ par Ga₂S₃ sur les propriétés des verres du système pseudo-ternaire. Leur formules générales sont données ci-après :

Influence du taux d'incorporation de LiCl (x) :

- **Série A** : [(GeS₂)_{0,7}(Ga₂S₃)_{0,3}]_{100-x}[LiCl]_x, avec 0 ≤ x ≤ 20;
- **Série B** : [(GeS₂)_{0,8}(Ga₂S₃)_{0,2}]_{100-x}[LiCl]_x, avec 0 ≤ x ≤ 15;
- **Série C** : [(GeS₂)_{0,9}(Ga₂S₃)_{0,1}]_{100-x}[LiCl]_x, avec 0 ≤ x ≤ 10;

Influence du taux de substitution de GeS₂ par Ga₂S₃ (y) :

- **Série D** : [(GeS₂)_{1-y}(Ga₂S₃)_y]₉₀[LiCl]₁₀, avec 0,1 ≤ y ≤ 0,35.

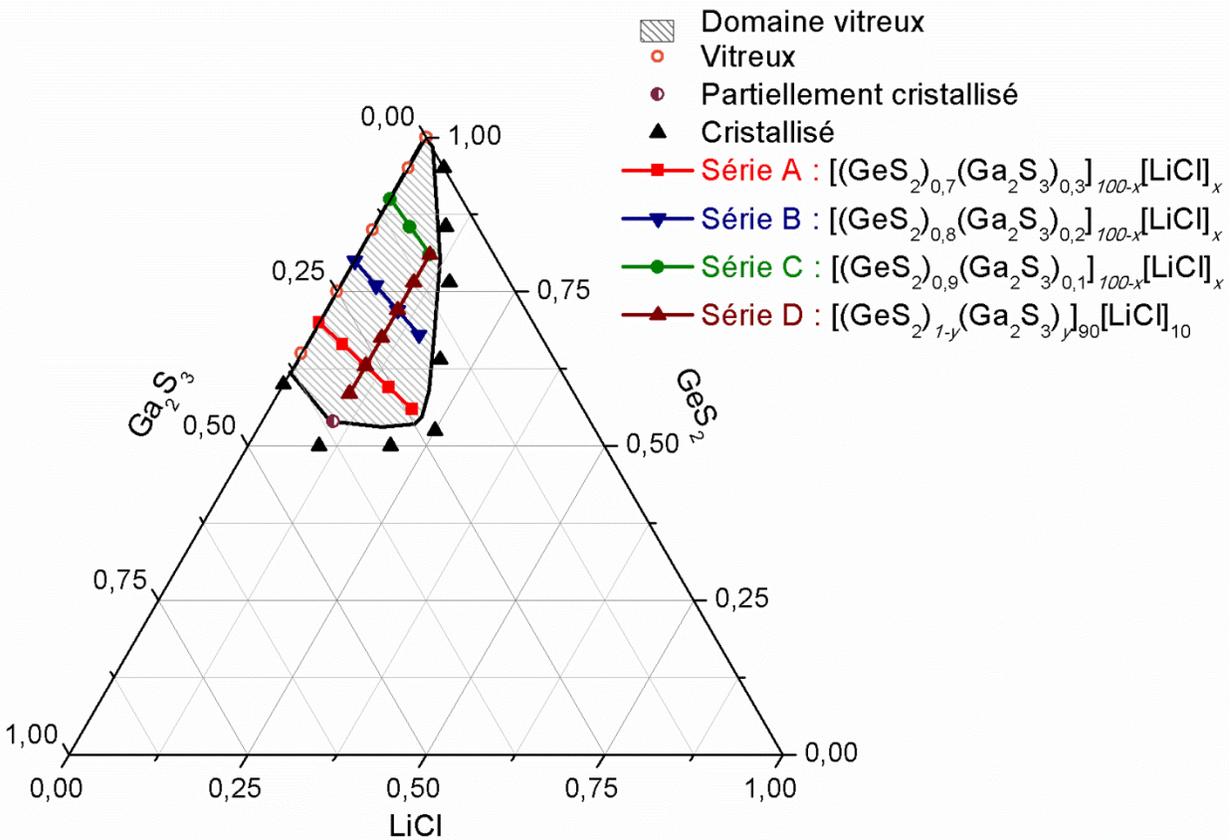


Figure 19 : Représentation des 4 séries d'étude A, B, C et D dans le diagramme pseudo-ternaire GeS₂-Ga₂S₃-LiCl.

4.3. Propriétés macroscopiques

4.3.1. Durabilité chimique des verres préparés

Si le système GeS₂-Ga₂S₃ est réputé comme peu sensible à l'humidité comparé à d'autres systèmes de sulfures, les halogénures d'alcalins sont des composés hygroscopiques. Leur intégration à la matrice peut

donc s'accompagner d'une sensibilisation à l'humidité atmosphérique. Afin d'étudier la stabilité des verres face à l'humidité, plusieurs compositions caractéristiques du système ont été stockées soit en boîte à gants, où le taux d'H₂O est < 10 ppm, soit sous hotte, en contact avec l'atmosphère. Leur aspect général ainsi que leur masse est contrôlée à intervalle régulier. Les compositions testées sont pour la série A, les verres pour lequel $x = 20$ et 10, et pour la série B, les verres pour lesquels $x = 0$ et 10.

Après un an de stockage, aucun des échantillons stockés en boîte à gants n'a montré d'évolution dans le temps, que ce soit d'aspect ou de masse. En revanche, pour les échantillons stockés sous hotte, le verre contenant le plus de LiCl ($x = 20$, série A) s'est rapidement dégradé, comme l'illustre la **Figure 20**. En effet, après ouverture du tube en silice (au temps t_0) et seulement une journée et demie de contact avec l'humidité de l'air, l'échantillon s'est déjà fortement désagrégé et prend un aspect poudreux. Ce changement s'accompagne d'une prise de masse de 9 % par rapport à la masse initiale m_0 . Après 6 jours, le verre s'est totalement décomposé en poudre blanche et sa masse a augmenté de 17 %.

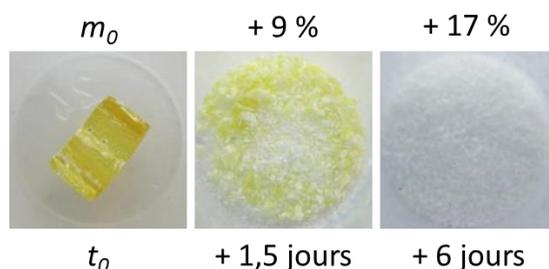


Figure 20 : Suivi de la durabilité chimique du verre préparé contenant le plus de LiCl, soit 20 %_{mol.} de LiCl pour la série A.

Pour les trois autres compositions testées, aucun changement n'a été observé, et ce, même après 4 mois de stockage sous hotte. La décomposition du verre $x = 20$ de la série A, lorsqu'il est stocké à l'air, est très probablement associée à l'échange d'ions Cl⁻ par les ions hydroxyde OH⁻. Afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse, cette composition de verre est donc stockée en boîte à gants. Les autres verres du système étudié, même s'ils n'ont pas montré de sensibilité notable à l'humidité de l'air, sont stockés dans un dessiccateur par précaution.

4.3.2. Propriétés thermiques

- Principe

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC "Differential Scanning Calorimetry") est utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des transformations physiques du matériau. Pour cela, la variation de flux thermique entre le verre et un composé de référence (inerte thermiquement) est mesurée lors de l'augmentation de la température. Il est alors possible de mettre en évidence des phénomènes endothermiques ou exothermiques et leur température caractéristique. Ceux-ci peuvent être associés à différentes transformations physiques du matériau :

- Phénomènes endothermiques : fusion, déshydratation, transition vitreuse, pyrolyse...
- Phénomènes exothermiques : cristallisation, polymérisation, combustion, oxydation...

Cette analyse permet ainsi de relever les trois phénomènes caractéristiques au verre et leurs températures associées, comme illustré **Figure 21** où les températures T_g , T_x et T_f sont déterminées par la méthode des tangentes :

- Transition vitreuse : T_g = température de transition vitreuse;
- Cristallisation : T_x = température de début de cristallisation,
 T_c = température de cristallisation;
- Fusion : T_f = température de fusion.

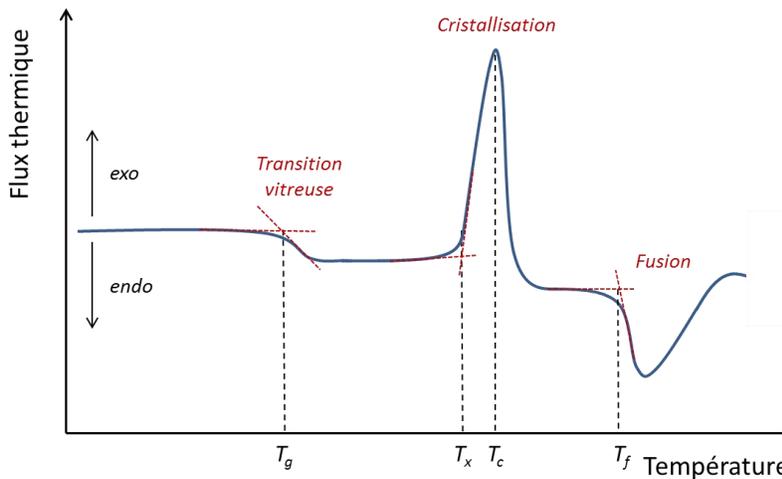


Figure 21 : Courbe d'analyse calorimétrique différentielle caractéristique d'un verre.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de calorimétrie différentielle DSC Q20 Thermal Analysis. Les échantillons massifs, de masse comprise entre 3 et 7 mg, sont scellés dans des capsules d'aluminium, puis analysés de la température ambiante à 550°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹, sous flux d'argon. La référence utilisée est une capsule d'aluminium vide.

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la cristallisation et sa capacité à former du verre est généralement évaluée par le calcul du paramètre de Hruby H_r [115], calculé comme ci-après :

$$H_r = \frac{(T_x - T_g)}{(T_f - T_x)} \quad (1.1)$$

Plus l'indice H_r est élevé et plus le verre est considéré comme stable thermiquement. Cependant, la gamme de températures analysées par DSC ne permet pas d'avoir accès à la température de fusion T_f des verres sans risquer une pollution de l'enceinte. La stabilité du verre vis-à-vis de la cristallisation est donc caractérisée par sa valeur de ΔT :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (1.2)$$

On considère généralement un verre comme stable vis-à-vis de la cristallisation lorsque $\Delta T > 100^\circ\text{C}$, il peut alors être mis en forme sans risque de cristallisation.

▪ Résultats

Les températures caractéristiques obtenues par analyse thermique, incluant la température de transition vitreuse T_g , la température de début de cristallisation et le ΔT calculé à partir des deux valeurs précédentes, pour les compositions appartenant aux séries A, B, C et D sont regroupées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Propriétés macroscopiques obtenues par analyse thermique (T_g , T_x , ΔT), mesure de densité d et calcul du volume molaire V_M correspondant pour les séries A, B, C et D.

Composition	Analyse thermique			Masse volumique	Volume molaire
	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$)	ρ ($\pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_M ($\pm 0,07 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
Série A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$					
$x = 0$	438	492	54	2,87	16,11
$x = 5$	416	475	59	2,85	15,97
$x = 10$	391	466	75	2,83	15,82
$x = 15$	365	449	84	2,80	15,71
$x = 20$	338	398	60	2,76	15,64
Série B : $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$					
$x = 0$	436	522	86	2,80	16,44
$x = 5$	408	516	108	2,78	16,29
$x = 10$	386	508	122	2,76	16,13
$x = 15$	375	504	129	2,75	15,89
Série C : $[(\text{GeS}_2)_{0,9}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,1}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$					
$x = 0$	434	547	113	2,72	16,85
$x = 5$	412	505	93	2,68	16,81
$x = 10$	415	509	94	2,65	16,69
Série D : $[(\text{GeS}_2)_{1-y}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_y]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$					
$y = 0,10$	415	509	94	2,65	16,69
$y = 0,15$	382	492	110	2,77	16,02
$y = 0,20$	386	508	122	2,76	16,13
$y = 0,25$	393	496	103	2,84	15,72
$y = 0,30$	391	466	75	2,83	15,82
$y = 0,35$	391	454	63	2,90	15,48

Dans le système pseudo-ternaire étudié, les valeurs de T_g sont toutes supérieures à 330°C. Leurs évolutions en fonction du taux d'incorporation de LiCl (x) et du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 (y) sont représentées sur la **Figure 22**. Les échantillons vitreux de la série D ayant pour taux de substitution $y = 0,125$ et $y = 0,175$ ont été préparés et analysés par DSC afin de pouvoir préciser l'allure de la courbe **Figure 22-B**.

On constate **Figure 22-A** que, dans le cas des séries A et B, la T_g diminue avec l'incorporation de LiCl de 438°C à 338°C, 436°C à 375° respectivement pour les séries A, B. En revanche, dans le cas de la série C, la T_g diminue de 434°C à 415°C mais une rupture à la tendance linéaire des séries A et B est observée puisque la T_g reste du même ordre de grandeur pour les verres contenant 5 %_{mol.} 10 %_{mol.} de LiCl.

A l'inverse pour la série D, **Figure 22-B**, l'évolution de la T_g montre une tendance totalement différente. Ici, $382 < T_g < 415^\circ\text{C}$, et varie de manière non monotone avec y . La plus grosse variation de température est de 33°C lorsque y passe de 0,10 à 0,15. Elle réaugmente ensuite progressivement de 10°C entre 0,15 et 0,25 et se stabilise pour $y > 0,25$.

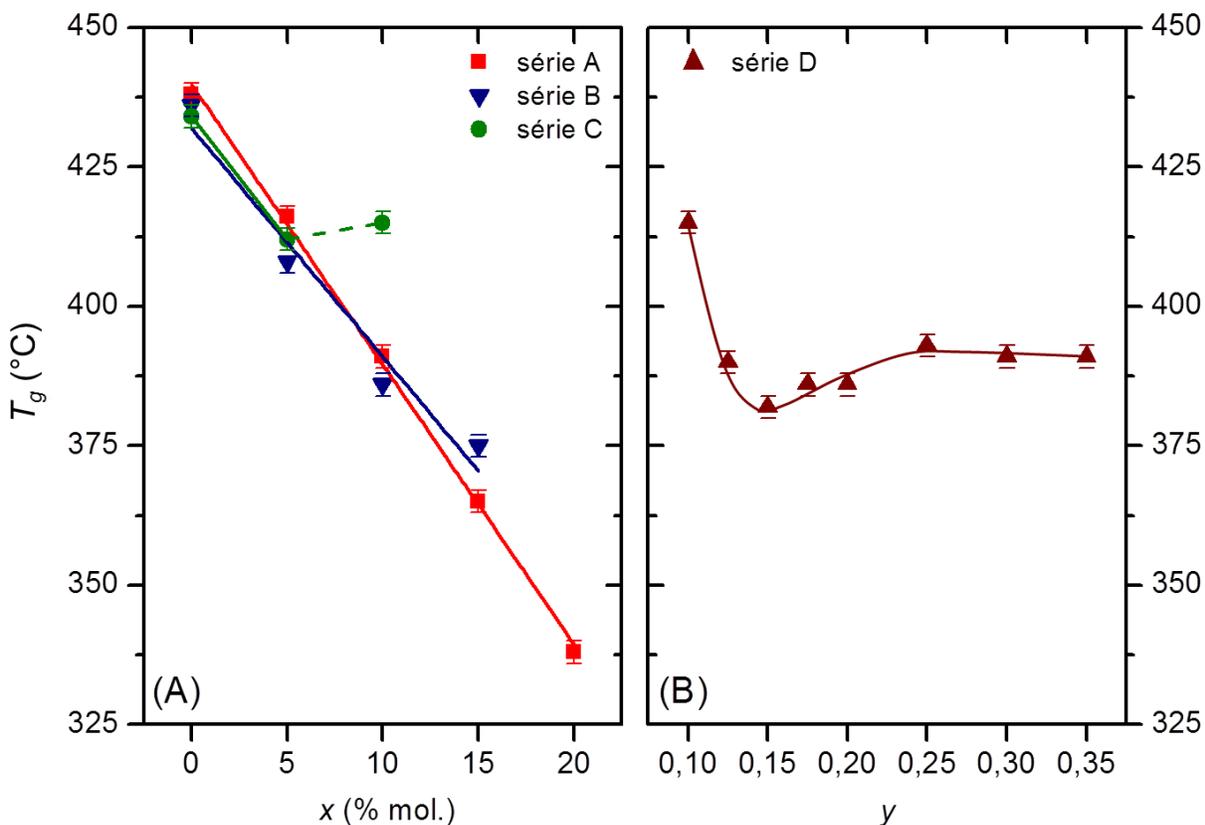


Figure 22 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du taux d'incorporation de LiCl (x) pour les séries A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$, B : $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$, et C : $[(\text{GeS}_2)_{0,9}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,1}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$ (A) et du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 (y) pour la série D : $[(\text{GeS}_2)_{1-y}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_y]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$ (B).

Afin de pouvoir étudier la stabilité thermique des verres, l'évolution du ΔT en fonction du pourcentage molaire de LiCl x et du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 y dans les séries A, B, C et D

est tracée **Figure 23**. Les valeurs de ΔT des échantillons vitreux de la série D pour lesquels $y = 0,125$ et $y = 0,175$ sont également reportées **Figure 23-B**.

On note que si d'une série à l'autre sur la **Figure 22-A**, la T_g évolue de manière analogue avec la teneur en LiCl (à quelques degrés d'écart près), ce n'est pas le cas du ΔT **Figure 23-A**. Tout d'abord, on remarque que pour $x = 0$, ΔT (série A) < ΔT (série B) < ΔT (série C) avec des écarts de respectivement 32°C et 27°C. Pour les séries A et B, l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse rend les verres plus stables vis-à-vis de la cristallisation, ce qui est traduit par l'augmentation du ΔT pour $0 \leq x \leq 15$, les valeurs de la série B étant supérieures à celles de la série A de 32 à 47°C selon x . Le maximum de stabilité est atteint pour la série B, lorsque $x = 15$ où $\Delta T = 129^\circ\text{C}$, soit 43°C de plus que la matrice vitreuse avant incorporation de LiCl. La série A permet d'incorporer plus de LiCl (20 %_{mol.}), mais pour une telle teneur, le ΔT diminue subitement et de manière significative (-24°C). Dans le cas de la série C, en revanche, le ΔT n'évolue pas de manière linéaire puisqu'il diminue avec l'addition de 5 %_{mol.} de LiCl puis se stabilise pour $5 \leq x \leq 10$. Ce comportement peut être corrélé avec l'évolution non monotone de la T_g décrite plus tôt.

Enfin, le ΔT de la série D (**Figure 23-B**), de la même manière que sa T_g , ne montre pas d'évolution monotone avec le taux de substitution y de GeS₂ par Ga₂S₃. Ainsi, la stabilité des échantillons préparés vis-à-vis de la cristallisation augmente pour $0,10 \leq y \leq 0,20$ puis diminue pour $0,20 \leq y \leq 0,35$.

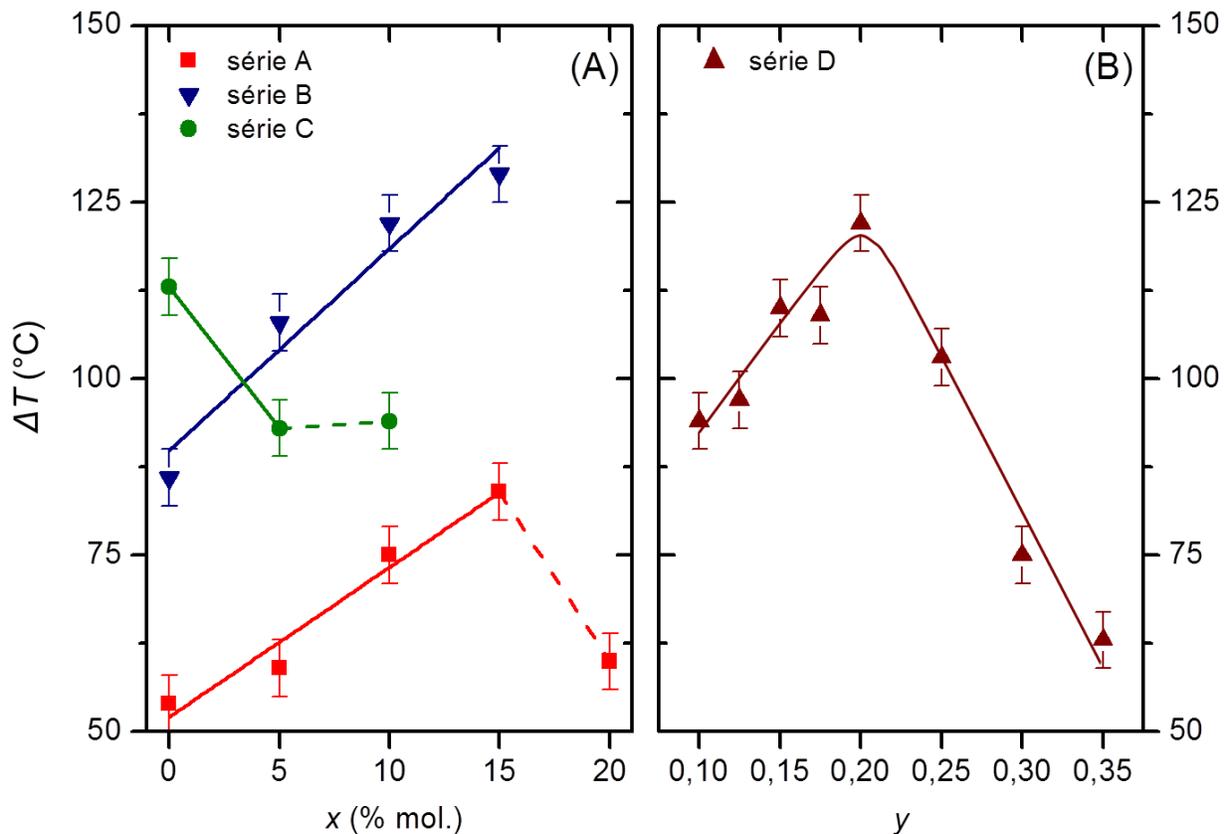


Figure 23 : Evolution du ΔT en fonction de la teneur en LiCl (x) pour les séries A, B et C (A) et du taux de substitution y pour la série D (B).

▪ Discussion

Conformément à ce qui est observé lors de l'incorporation de chlorure de sodium ou de césium à une matrice vitreuse $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [111, 116], l'addition de LiCl à la matrice vitreuse entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (séries A, B, et C). L'évolution de la température de transition vitreuse des verres préparés, peut être directement reliée à la coordinence moyenne des verres préparés, représentatif de la connectivité du réseau vitreux. Le nombre de coordination moyen Z est calculé selon la relation :

$$Z = \sum_i C_i \times NC_i \quad (1.3)$$

où C_i correspond à la fraction molaire de chaque élément i de nombre de coordination NC_i . Les nombres de coordination sont de 4 pour le germanium et le gallium, 2 pour le soufre, 1 pour le chlore et 0 pour le lithium. Les nombres de coordination moyens déterminés à partir des compositions théoriques des verres préparés sont reportés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Nombres de coordination moyens Z calculés à partir des compositions théoriques des verres des séries A, B, C et D.

Série A		Série B		Série C		Série D	
x	Z	x	Z	x	Z	y	Z
0	2,72	0	2,71	0	2,69	0,10	2,55
5	2,66	5	2,64	5	2,62	0,15	2,56
10	2,59	10	2,57	10	2,55	0,20	2,57
15	2,52	15	2,50			0,25	2,58
20	2,45					0,30	2,59
						0,35	2,60

On constate que les diminutions de T_g observées avec l'augmentation de la teneur en LiCl pour les séries A, B et C peuvent être directement reliées à la diminution de connectivité du réseau (diminution de Z). Par ailleurs, le même ordre de grandeur des valeurs de T_g entre les séries A, B, et C pour un même taux d'incorporation de LiCl s'expliquent par la faible variation du nombre de coordination moyen lorsque GeS_2 est substitué par Ga_2S_3 . Ce phénomène est à mettre en relation avec la rupture de liaisons Ge-S et Ga-S suite à l'introduction de Cl, ainsi qu'à la formation de tétraèdres $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$, reportée dans la littérature et qui s'accompagne d'une dépolymérisation du réseau vitreux et donc d'une diminution de la T_g [114, 116]. La formation de telles entités dans la matrice vitreuse est à mettre en relation avec la propension de Ga^{3+} à former des complexes [109, 110].

Malgré la diminution de la T_g , on observe pour les A et B l'augmentation du ΔT . Ainsi, l'addition de LiCl stabilise la matrice vitreuse vis-à-vis de la cristallisation. On constate en revanche une rupture de tendance pour la série A lorsque $x > 15$, ainsi qu'une diminution puis stabilisation du ΔT pour la série C.

Cette perte de stabilité vis-à-vis de la cristallisation s'explique par la proximité des compositions considérées de la limite du domaine de formation vitreuse **Figure 19**. On remarque également que les valeurs ΔT sont différentes d'une série à l'autre : ΔT série A < ΔT série B < ΔT série C pour $x = 0$. Ceci s'explique par l'addition de Ga_2S_3 , qui n'est pas un formateur de réseau mais un composé intermédiaire. Enfin, les verres de la série B pour lesquels $x \geq 5$ présentent une bonne stabilité thermique, puisque leur ΔT est supérieur à 100°C .

Dans le cas de la série D, l'augmentation linéaire de Z avec le taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 , de faible ampleur, est cohérente avec l'évolution de la T_g pour $0,25 \leq y \leq 0,35$ mais ne permet pas d'expliquer son comportement non monotone pour $0,10 \leq y \leq 0,25$. Les résultats obtenus sont néanmoins en accord avec ce qui est observé dans la littérature pour les systèmes $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ [117] et $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [118]. En effet le minimum de T_g y est relevé pour la proportion particulière en formateur et modificateur : $(\text{GeS}_2)_{83}\text{-(Ga}_2\text{S}_3)_{17}$. L'étude structurale menée au **chapitre 3** permettra de donner des éléments de réponse à cette évolution particulière.

Concernant l'évolution du ΔT , pour $y \leq 0,20$, l'incorporation de Ga_2S_3 au réseau de formateur entraîne sa stabilisation vis-à-vis de la cristallisation. Néanmoins, $y \geq 0,20$ le système perd en stabilité vis-à-vis de la cristallisation. Cette tendance s'explique par la teneur de plus en plus importante en Ga_2S_3 puisque c'est la phase Ga_2S_3 qui a tendance à cristalliser en premier dans les verres $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [119, 120].

4.3.3. Masse volumique et volume molaire moyen

Les mesures de masse volumique ρ ont été effectuées à température ambiante par la méthode d'Archimède sur des échantillons de masse comprise entre 0,5 g et 1,0 g. Les échantillons étant hygroscopiques, l'éthanol a été utilisé comme fluide d'immersion afin d'éviter toute détérioration de l'échantillon pendant la mesure. Pour chaque composition, la masse de l'échantillon est mesurée dans l'air puis dans l'éthanol. Les mesures sont répétées à 3 reprises, sur deux échantillons différents pour une même synthèse, permettant ainsi d'établir une incertitude $\Delta\rho \leq 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$. La masse volumique ρ est calculée selon la relation :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eth}} \times \rho_{eth} \quad (1.4)$$

avec m_{air} , la masse de l'échantillon mesurée dans l'air, m_{eth} , la masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol et ρ_{eth} la masse volumique de l'éthanol à la température de mesure.

On calcule ensuite le volume molaire de chaque composition à partir de la masse volumique ρ en tenant compte de la masse atomique moyenne pour chaque composition selon la relation :

$$V_M = \frac{\sum f_i \times M_i}{\rho} \quad (1.5)$$

avec f_i la fraction atomique de l'élément i et M_i la masse atomique de l'élément i , la somme de leurs produits permet de calculer la masse atomique moyenne de la composition de masse volumique ρ .

L'incertitude sur la mesure de ρ permet de calculer l'incertitude sur V_M , on détermine ainsi que $\Delta V_M \leq 0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les résultats obtenus pour les séries A, B, C et D sont réunis dans le **Tableau 3**, présenté précédemment. L'évolution de V_M en fonction de l'addition de LiCl (x) pour les séries A, B et C, ainsi que du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 (y) est représentée **Figure 24**.

On constate **Figure 24-A** que pour les séries A, B et C, le volume molaire des verres diminue linéairement avec x et avec une pente similaire selon la proportion de Ga_2S_3 et V_M (série A) < V_M (série B) < V_M (série C). Cette diminution de V_M avec x s'explique par la valeur du volume molaire de LiCl : $V_M(\text{LiCl}) = 10,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, plus faible que celles des matrices vitreuse pour $x = 0$: V_M (série A) = 16,11, V_M (série B) = 16,44 et V_M (série C) = 16,85 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces diminutions sont cependant faibles puisqu'on calcule une diminution de 2,9%, 3,3% et 0,9% respectivement pour les séries A, B et C entre x_{min} (= 0) et x_{max} . Quant à la série D, on constate que, de manière générale, V_M diminue de 7,2 % avec la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 . On note cependant que cette diminution n'est pas parfaitement linéaire.

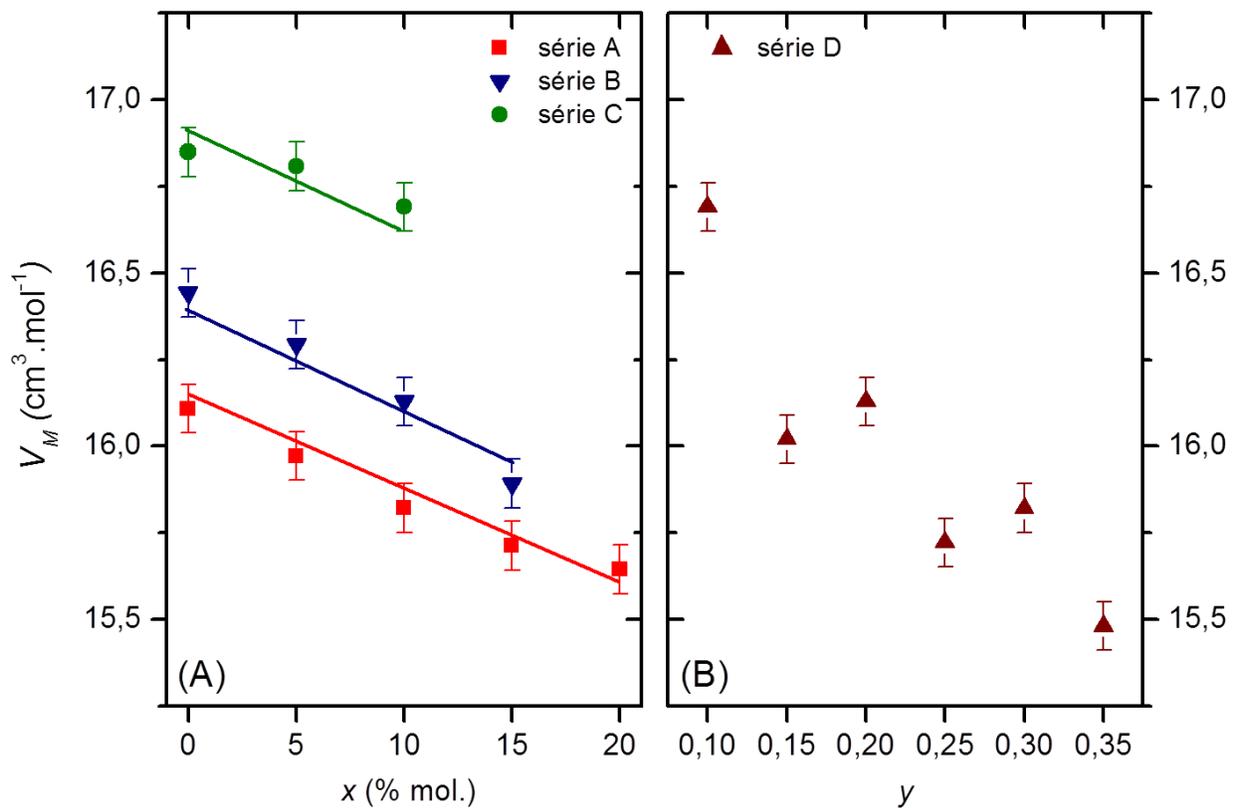


Figure 24 : Evolution du volume molaire V_M en fonction de la concentration en LiCl x pour les séries A, B et C (A) et du taux de substitution en Ga_2S_3 y pour la série D (B).

CONCLUSION

Le développement de nouvelles solutions de stockage électrochimique, plus performantes et plus sûres présente donc un intérêt majeur, tant pour l'utilisation d'appareils électroniques portables, que pour le développement des véhicules électriques (et hydrides). Le stockage électrochimique de l'énergie renouvelable devrait également représenter une part plus importante du marché des batteries dans les prochaines années. Pour répondre à ces objectifs, les batteries tout-solide, utilisant le lithium métallique en tant qu'anode apparaît comme la solution la plus prometteuse en termes de performances, et les verres de chalcogénures comme de bons candidats pour résoudre les problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites lors de l'utilisation de liquides organiques en tant qu'électrolyte.

Les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ ont été préparés par la méthode classique de fusion-trempe et le domaine de formation vitreuse a été délimité, celui-ci présentant une teneur maximale en LiCl de 20 %_{mol.}. Comme attendu, ces matériaux sont globalement stables vis-à-vis de l'humidité atmosphérique. L'étude des propriétés thermiques des verres préparés à quant à elle démontré la bonne stabilité thermique de certains d'entre eux, et ce pour une teneur importante en LiCl et des températures de transition vitreuse élevées ($\geq 338^\circ\text{C}$). Ainsi, de ce point de vue, leur utilisation en tant qu'électrolytes solides dans les batteries, notamment à hautes températures, peut être envisagée positivement.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Renewables 2015 Global Status Report*. 2015.
2. *Global Market Outlook For Solar Power / 2015-2019*. 2015, SolarPower Europe.
3. Shacket, S.R., *The Complete Book of Electric Vehicles*. 1979: Domus Books.
4. Fréry, F., *Un cas d'amnésie stratégique : l'éternelle émergence de la voiture électrique*, in IX^e Conférence Internationale de Management Stratégique. 2000: Montpellier.
5. Gindroz, V.S.B., *Le stockage électrochimique*. Dossier Stockage de l'Energie, 2005.
6. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature*, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
7. Nagaura, T.T., K., *Lithium ion rechargeable battery*. *Progress in Batteries & Solar Cells*, 1990. **9**: p. 209-217.
8. Yoshio, M., et al., *Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. **147**(4): p. 1245-1250.
9. Peled, E., et al., *Improved graphite anode for lithium-ion batteries - Chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(1): p. L4-L7.
10. Wang, Z.X., et al., *Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO₂ cathode materials for Li-ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2002. **148**(3-4): p. 335-342.
11. Cho, J., Y.J. Kim, and B. Park, *Novel LiCoO₂ cathode material with Al₂O₃ coating for a Li ion cell*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(12): p. 3788-3791.
12. Hjelm, A.K. and G. Lindbergh, *Experimental and theoretical analysis of LiMn₂O₄ cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**(11): p. 1747-1759.
13. Chou, S.L., et al., *High Capacity, Safety, and Enhanced Cyclability of Lithium Metal Battery Using a V₂O₅ Nanomaterial Cathode and Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(22): p. 7044-7051.
14. Khurana, R., et al., *Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(20): p. 7395-7402.
15. Steiger, J., *Mechanisms of dendrite growth in lithium metal batteries*. Thèse de doctorat, Karlsruhe Institute of Technology, Germany, 2015.
16. Orsini, F., et al., *In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**: p. 918-921.
17. Mickaël Dollé, L.S., Bernard Beaudoin, Michel Trentin, and Jean-Marie Tarascon, *Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells*. *Electrochemical Solid-State Letters*, 2002. **5**(12): p. A286-A289.
18. Crowther, O. and A.C. West, *Effect of electrolyte composition on lithium dendrite growth*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008. **155**(11): p. A806-A811.
19. Zaghbi, K., M. Armand, and M. Gauthier, *Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998. **145**(9): p. 3135-3140.
20. Song, J.Y., Y.Y. Wang, and C.C. Wan, *Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 1999. **77**(2): p. 183-197.
21. Tatsumisago, M. and A. Hayashi, *Superionic glasses and glass-ceramics in the Li₂S-P₂S₅ system for all-solid-state lithium secondary batteries*. *Solid State Ionics*, 2012. **225**: p. 342-345.
22. Hueso, K.B., M. Armand, and T. Rojo, *High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(3): p. 734-749.

23. Douglas, R.W. and S. Frank, *A History of Glass Making*. 1972: Foulis.
24. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson.
25. Zhang, X.H., et al., *Glasses for seeing beyond visible*. Chemistry-a European Journal, 2008. **14**(2): p. 432-442.
26. Heo, J., *Optical characteristics of rare-earth-doped sulfide glasses*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(14): p. 1014-1016.
27. Wei, K., et al., *Spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-Ga-S glass and its suitability for 1.3- μ m fiberoptic amplifier applications*. Optics Letters, 1994. **19**(12): p. 904-906.
28. Slusher, R.E., et al., *Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2004. **21**(6): p. 1146-1155.
29. Liu, Q.M., et al., *Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism*. Optics Communications, 2001. **198**(1-3): p. 187-192.
30. Zhang, X.H., Y. Guimond, and Y. Bellec, *Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **326**: p. 519-523.
31. Anne, M.L., et al., *Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing*. Sensors, 2009. **9**(9): p. 7398-7411.
32. Watts, R.K., M.D. Wit, and W.C. Holton, *Nonoxide chalcogenide glass-films for integrated optics*. Applied Optics, 1974. **13**(10): p. 2329-2332.
33. Keirse, J., et al., *IR optical fiber sensor for biomedical applications*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 23-32.
34. Ovshinsky, S.R., *Reversible electrical switching phenomena in disordered structures*. Physical Review Letters, 1968. **21**(20): p. 1450.
35. Yamada, N., et al., *Rapid - phase transitions of GeTe - Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**(5): p. 2849-2856.
36. Kolobov, A.V. and J. Tominaga, *Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2003. **14**(10-12): p. 677-680.
37. Lacaite, A.L. and D.J. Wouters, *Phase-change memories*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2008. **205**(10): p. 2281-2297.
38. Wuttig, M. and N. Yamada, *Phase-change materials for rewriteable data storage*. Nature Materials, 2007. **6**(11): p. 824-832.
39. Claude, G., *Matériaux à effets thermoélectriques*. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents, 2009. **base documentaire : TIB126DUO**(ref. article : n1500).
40. Sootsman, J.R., D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(46): p. 8616-8639.
41. Goncalves, A.P., et al., *Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: the Cu-Ge-Te case*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(8): p. 1516-1521.
42. Goncalves, A.P., et al., *Semiconducting glasses: A new class of thermoelectric materials?* Journal of Solid State Chemistry, 2012. **193**: p. 26-30.
43. Vaney, J.B., et al., *A comprehensive study of the crystallization of Cu-As-Te glasses: microstructure and thermoelectric properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(28): p. 8190-8200.
44. Goncalves, A.P., et al., *Chalcogenide Glasses as Prospective Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(5): p. 1015-1017.
45. Lucas, P., et al., *Thermoelectric bulk glasses based on the Cu-As-Te-Se system*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(31): p. 8917-8925.
46. Schultz, O., S.W. Glunz, and G.P. Willeke, *Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency*. Progress in Photovoltaics, 2004. **12**(7): p. 553-558.

47. Gupta, A., V. Parikh, and A.D. Compaan, *High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(15): p. 2263-2271.
48. Reinhard, P., S. Buecheler, and A.N. Tiwari, *Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)(2)-based photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. **119**: p. 287-290.
49. Ramanathan, K., et al., *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells*. Progress in Photovoltaics, 2003. **11**(4): p. 225-230.
50. Jackson, P., et al., *Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se-2 solar cells with efficiencies up to 20.8%*. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2014. **8**(3): p. 219-222.
51. Warburg, E., *Sur l'électrolyse du verre solide*. J. Phys. Theor. Appl., 1884. **3** (1): p. 452-454.
52. Kunze, D., *Silver ion conducting electrolyte with glass-like structure*. W. Van Gool (ed), Fast ion transport in solids, North Holland, Amsterdam, 1973: p. 405-408.
53. Barrau, B.K., A., et al., *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, 1978. **287**: p. 43-46.
54. Minami, T., *Recent progress in superionic conducting glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **95-96, Part 1**: p. 107-118.
55. Angell, C.A., *Fast ion motion in glassy and amorphous materials*. Solid State Ionics, 1983. **9-10, Part 1**(0): p. 3-16.
56. Martin, S.W., *Ionic conduction in phosphate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(8): p. 1767-1784.
57. Minami, T., H. Nambu, and M. Tanaka, *Formation of glasses with high ionic-conductivity in system AgI-Ag₂O-MoO₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(5-6): p. 283-284.
58. Tanaka, K., et al., *Ionic conduction in glasses*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 1999. **173**(2): p. 317-322.
59. Pradel, A. and M. Ribes, *Ion-transport in superionic conducting glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **172**: p. 1315-1323.
60. Mizuno, F., et al., *New, highly ion-conductive crystals precipitated from Li₂S-P₂S₅ glasses*. Advanced Materials, 2005. **17**(7): p. 918-+.
61. Tatsumisago, M., et al., *Ionic-conductivity of rapidly quenched glasses with high-concentration of lithium ions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **95-6**: p. 857-864.
62. Pradel, A., T. Pagnier, and M. Ribes, *Effect of rapid quenching on electrical-properties of lithium-conductive glasses*. Solid State Ionics, 1985. **17**(2): p. 147-154.
63. Pradel, A. and M. Ribes, *Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching*. Solid State Ionics, 1986. **18-9**: p. 351-355.
64. Mercier, R., et al., *Superionic conduction in Li₂S-P₂S₅-LiI - glasses*. Solid State Ionics, 1981. **5**(0): p. 663-666.
65. Tatsumisago, M., et al., *New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical Li₂S-P₂S₅ glasses*. Solid State Ionics, 2002. **154-155**: p. 635-640.
66. Robertson, A.D., A.R. West, and A.G. Ritchie, *Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications*. Solid State Ionics, 1997. **104**(1-2): p. 1-11.
67. Kanno, R., et al., *Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system*. Solid State Ionics, 2000. **130**(1-2): p. 97-104.
68. Murayama, M., et al., *Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the Li₂S-P₂S₅ system*. Solid State Ionics, 2004. **170**(3-4): p. 173-180.
69. Kato, Y., et al., *High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors*. Nature Energy, 2016. **1**: p. 16030.
70. Mizuno, F., et al., *High lithium ion conducting glass-ceramics in the system Li₂S-P₂S₅*. Solid State Ionics, 2006. **177**(26-32): p. 2721-2725.

71. Yamane, H., et al., *Crystal structure of a superionic conductor, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$* . *Solid State Ionics*, 2007. **178**(15-18): p. 1163-1167.
72. Murayama, M., et al., *Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON - Lithium silicon sulfides system*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **168**(1): p. 140-148.
73. Kanno, R. and M. Maruyama, *Lithium ionic conductor thio-LISICON - The $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ system*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001. **148**(7): p. A742-A746.
74. Kobayashi, T., et al., *All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2008. **182**(2): p. 621-625.
75. Kamaya, N., et al., *A lithium superionic conductor*. *Nature Materials*, 2011. **10**(9): p. 682-686.
76. Ribes, M., B. Barrau, and J.L. Souquet, *Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in $\text{Na}_2\text{S-XS}_2$ ($X=\text{Si}$; Ge), $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ and $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ systems*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980. **38-39, Part 1**: p. 271-276.
77. Yao, W.L. and S.W. Martin, *Ionic conductivity of glasses in the $\text{MI}+\text{M}_2\text{S}+(0.1\text{Ga}_2\text{S}_3+0.9\text{GeS}_2)$ system ($M=\text{Li}$, Na , K and Cs)*. *Solid State Ionics*, 2008. **178**(33-34): p. 1777-1784.
78. Tver'yanovich, Y.S., et al., *Electric conductivity of glasses in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ system ($M = \text{Li}$, Na , K , Cs , Ag , and Tl)*. *Glass Physics and Chemistry*, 1998. **24**(5): p. 446-451.
79. Kennedy, J.H., et al., *Preparation and conductivity measurements of $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ glasses doped with LiBr and LiCl* . *Solid State Ionics*, 1986. **18-9**: p. 368-371.
80. Levasseur, A., et al., *Synthesis and characterization of new amorphous solid electrolytes*. *Solid State Ionics*, 1981. **5**(OCT): p. 651-654.
81. Levasseur, A., et al., *Etude comparee de la conductivite ionique du lithium dans les halogenoborates vitreux*. *Materials Research Bulletin*, 1979. **14**(7): p. 921-927.
82. Day, D.E., *Mixed alkali glasses - Their properties and uses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976. **21**(3): p. 343-372.
83. Ingram, M.D., *The mixed-alkali effect revisited - a new look at an old problem*. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology*, 1994. **67**(6): p. 151-155.
84. Bandaranayake, P., C.T. Imrie, and M.D. Ingram, *Pressure dependent conductivities and activation volumes in $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{PO}_3$ glasses: evidence for a new matrix-mediated coupling mechanism in mixed-cation glasses?* *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(14): p. 3209-3213.
85. Kone, A., J.C. Reggiani, and J.L. Souquet, *Thermodynamic approach of the mixed alkali effect in iorganic glasses*. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(DEC): p. 709-715.
86. Souquet, J.L. and W.G. Perera, *Thermodynamics applied to ionic transport in glasses*. *Solid State Ionics*, 1990. **40-1**: p. 595-604.
87. Gao, Y. and C. Cramer, *Ionic conductivity of glasses with two and three types of alkali ions*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(9-10): p. 921-927.
88. Hakim, R.M. and D.R. Uhlmann, *On mixed alkali effect in glasses*. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1967. **8**(5): p. 174-177.
89. Faivre, A., D. Viviani, and J. Phalippou, *Mixed alkali effect in Li and Na aluminophosphate glasses: influence of the cation environment*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(3-4): p. 325-332.
90. Gee, B., et al., *Alkali ion distribution in mixed-alkali chalcogenide glasses: ^{23}Na - $\{^7\text{Li}\}$ spin echo double resonance NMR studies of the system $[(\text{Na}_2\text{S})_{1-y}(\text{Li}_2\text{S})_y]_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$* . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997. **215**(1): p. 32-40.
91. Pradel, A. and M. Ribes, *Lithium chalcogenide conductive glasses*. *Materials Chemistry and Physics*, 1989. **23**(1-2): p. 121-142.
92. Pradel, A. and M. Ribes, *Ionic conductivity of chalcogenide glasses*, in *Chalcogenide glasses: Preparation, Properties and Applications*, J.-L. Adam and X. Zhang, Editors. 2014, Woodhead Publishing: Cambridge. p. 169-208.

93. Christensen, R., G. Olson, and S.W. Martin, *Ionic Conductivity of Mixed Glass Former $0.35(\text{Na}_2\text{O})+0.65[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ Glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(51): p. 16577-16586.
94. Christensen, R., et al., *The densities of mixed glass former $0.35(\text{Na}_2\text{O})+0.65[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ glasses related to the atomic fractions and volumes of short range structures*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(3): p. 583-589.
95. Tsuchiya, T. and T. Moriya, *Anomalous behavior of physical and electrical-properties in borophosphate glasses containing R_2O and V_2O_5* . Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-9**(MAY): p. 323-328.
96. Larink, D., M.T. Rinke, and H. Eckert, *Mixed Network Former Effects in Tellurite Glass Systems: Structure/Property Correlations in the System $[\text{Na}_2\text{O}]_{1/3} [(2\text{TeO}_2)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{2/3}$* . Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(31): p. 17539-17551.
97. Rodrigues, A.C.M., R. Keding, and C. Russel, *Mixed former effect between TeO_2 and SiO_2 in the Li_2O center dot TeO_2 center dot SiO_2 system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **273**(1-3): p. 53-58.
98. Pradel, A., et al., *Mixed glass former effect in the system $0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[(1-x)\text{SiS}_2-x\text{GeS}_2]$: A structural explanation*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(8): p. 2162-2166.
99. Deshpande, V.K., A. Pradel, and M. Ribes, *The mixed glass former effect in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{GeS}_2$ system*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 379-384.
100. Bischoff, C., et al., *IR, Raman, and NMR Studies of the Short-Range Structures of $0.5\text{Na}_2\text{S}+0.5[x\text{GeS}_2+(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ Mixed Glass-Former Glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(7): p. 1943-1953.
101. Larink, D., H. Eckert, and S.W. Martin, *Structure and Ionic Conductivity in the Mixed-Network Former Chalcogenide Glass System $[\text{Na}_2\text{S}]_{2/3}[(\text{B}_2\text{S}_3)_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}]_{1/3}$* . Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(43): p. 22698-22710.
102. Zhang, Z.M. and J.H. Kennedy, *Synthesis and characterization of the $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ and the $\text{B}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ glass systems*. Solid State Ionics, 1990. **38**(3-4): p. 217-224.
103. Kennedy, J.H. and Z.M. Zhang, *Improved stability for the $\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ glass system*. Solid State Ionics, 1988. **28**: p. 726-728.
104. Loireau-Lozac'h, A. and M. Guittard, *Système $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Diagramme de phase obtention et propriétés des verres*. Ann. chim, 1975. **10**(2): p. 101-104.
105. Abe, K., H. Takebe, and K. Morinaga, *Preparation and properties of Ge-Ga-S glasses for laser hosts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **212**(2-3): p. 143-150.
106. Heo, J., J.M. Yoon, and S.Y. Ryou, *Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **238**(1-2): p. 115-123.
107. Kumta, P.N. and S.H. Risbud, *Rare-earth chalcogenides - an emerging class of optical materials*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(5): p. 1135-1158.
108. Lin, C.G., et al., *Second-order optical nonlinearity and ionic conductivity of nanocrystalline $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ glass-ceramics with improved thermo-mechanical properties*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(15): p. 3780-3787.
109. Nedoshovenko, E.G., et al., *Glass-formation and components interaction in the system $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{NaCl}$* . Vestnik Leningradskogo Universiteta Seriya Fizika Khimiya, 1986. **4**(2): p. 52-57.
110. Tverjanovich, A., Y.S. Tveryanovich, and S. Loheider, *Raman spectra of gallium sulfide based glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **208**(1-2): p. 49-55.
111. Brehault, A., et al., *Influence of NaX (X=I or Cl) additions on $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ based glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2014. **220**: p. 238-244.
112. Meyer, B., *Elemental sulfur*. Chemical Reviews, 1976. **76**(3): p. 367-388.
113. Harrison, M.J., et al., *Carbon coating of fused silica ampoules*. Journal of Crystal Growth, 2006. **290**(2): p. 597-601.

114. Tver'yanovich, Y.S., et al., *Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256-257**: p. 237-241.
115. Hrubý, A., *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. Czechoslovak Journal of Physics B. **22**(11): p. 1187-1193.
116. Masselin, P., et al., *CsCl effect on the optical properties of the 80GeS₂-20Ga₂S₃ base glass*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2012. **106**(3): p. 697-702.
117. Mao, A.W., et al., *Structure of Glasses in the Pseudobinary System Ga₂Se₃-GeSe₂: Violation of Chemical Order and 8-N Coordination Rule*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(51): p. 16594-16601.
118. Cai, L., *Molecular Structure of (Ga₂S₃)_x(GeS₂)_{1-x} Glasses by Raman Scattering and T-modulated DSC*. Master thesis - University of Cincinnati - USA, 2003.
119. Calvez, L., et al., *Controlled crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX glasses for infrared applications*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008. **116**(1358): p. 1079-1082.
120. Lin, C.G., et al., *Crystallization behavior of 80GeS₂-20Ga₂S₃ chalcogenide glass*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2009. **97**(3): p. 713-720.

CHAPITRE II

Conduction ionique dans les verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$

Sommaire

INTRODUCTION	48
1. CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES – ASPECTS THEORIQUES	49
1.1. Généralités	49
1.2. Conductivité et composition : mobilité et nombre de porteurs de charge	50
1.2.1. <i>Modèle de l'électrolyte fort - modèle de Anderson et Stuart (A.S.)</i>	50
1.2.2. <i>Modèle de l'électrolyte faible</i>	51
1.2.3. <i>Un compromis entre les deux modèles</i>	52
1.3. Conductivité et fréquence : le <i>Jump relaxation model (JRM)</i>	53
2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	55
2.1. Principe.....	55
2.2. Modélisation par circuits équivalents	56
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	58
3.1. Mode opératoire – cellule de mesure	58
3.2. Conductivité et fréquence.....	59
3.3. Diagrammes de Nyquist et modélisation par circuits équivalents.....	61
3.3.1. <i>Modélisation sous forme de circuits équivalents</i>	63
3.3.2. <i>Résultats</i>	65
4. DISCUSSION	68
4.1. Conductivité électronique - Chronoampérométrie potentiostatique	68
4.2. Conductivité ionique	70
4.2.1. <i>Conductivité ionique à température ambiante</i>	71
4.2.2. <i>Energie d'activation</i>	72
4.2.3. <i>Facteur pré-exponentiel</i>	75
CONCLUSION	76
BIBLIOGRAPHIE	77

INTRODUCTION

La conductivité électrique dans les matériaux solides est à égale la somme des contributions des porteurs de charge que sont les électrons, générant la conductivité électronique, et les ions (généralement des cations dissociés de leur anions), générant la conductivité ionique. La conductivité électronique, caractéristique des métaux, semi-conducteurs et supraconducteurs s'appuie sur la théorie des bandes. La conductivité ionique, contrairement à l'électronique implique un transport de matière et est le plus souvent rencontrée dans les liquides. Elle est également associée à la présence de sites, ou "trous", pouvant accueillir un ion qui, en se déplaçant de site en site, génère la conduction ionique.

Parce que ce sont des matériaux désordonnés, les mécanismes de conduction ionique mis en jeu dans les verres diffèrent de ceux des matériaux cristallins. Ainsi, la première partie de ce chapitre présente, de manière non-exhaustive, quelques modèles proposés dans le but de décrire et/ou modéliser les phénomènes de transport ionique dans les verres. La seconde partie décrit le principe de la mesure par spectroscopie d'impédance, par laquelle la conductivité électrique des échantillons a été mesurée et la partie 3 les résultats obtenus après modélisation des spectres d'impédance obtenus expérimentalement. Afin de pouvoir assurer leur rôle d'électrolyte, les verres doivent à la fois être conducteurs ioniques et isolants électroniques. Les verres conducteurs ioniques sont généralement isolants électroniquement, cependant, la conductivité électronique d'échantillons représentatifs du système étudié a été mesurée afin de s'en assurer. Enfin, l'influence de la composition sur la conductivité ionique des verres préparés est discutée dans la dernière partie.

1. CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES – ASPECTS THEORIQUES

1.1. Généralités

Dans le cas de conducteurs ioniques cristallins, la conductivité dépend des défauts du réseau cristallin : lorsque la température est supérieure au zéro absolu, l'agitation thermique engendre le déplacement d'atomes et la modification de l'arrangement cristallin, qui n'est plus parfait. La structure possède alors des défauts, qu'on peut classer en deux catégories :

- les défauts intrinsèques : de Schottky, qui associent à la fois des lacunes anioniques et cationiques, se compensant mutuellement dans le réseau; ou de Frenkel, où les lacunes sont générées suite au déplacement d'ions (généralement des cations) de leur position idéale vers une position interstitielle.
- les défauts extrinsèques : les lacunes sont générées suite à la substitution d'un ion par un autre, l'arrangement cristallin est alors modifié et ne correspond plus à celui du cristal parfait.

Ainsi, la conductivité dépend directement de la concentration en défauts, qui assurent le transport des charges par déplacement de matière à l'intérieur de canaux interconnectés.

Dans le cas des verres, le mécanisme de conduction est également lié à la présence de défauts dans le matériau. Néanmoins, à la différence des conducteurs ioniques cristallins, la conductivité ne dépend pas de la concentration en défauts, puisqu'ils sont ici en surnombre par rapport au nombre de porteurs de charge. C'est ce surnombre, rendu possible par la structure désordonnée du verre [1], qui assure la conduction ionique. Deux principaux phénomènes gouvernent alors la conductivité : dans un premier temps, la dissociation du porteur de charge, puis, dans un second temps, sa migration d'un site à l'autre à travers le réseau vitreux. Il est donc difficile d'interpréter la conductivité ionique en se basant uniquement sur les concepts appliqués aux matériaux cristallins.

La conductivité ionique $\sigma_{ionique}$ dans un matériau peut être assurée par la migration de différentes espèces ioniques (anions ou cations). Les contributions de chaque espèce sont additives et la conductivité ionique totale correspond à la somme des conductivités partielles σ_i de chaque espèce :

$$\sigma_{ionique} = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.1)$$

Néanmoins, dans la plupart des verres, la conductivité ionique est assurée par la migration d'une seule espèce (généralement cationique), ce qui simplifie la relation précédente. La conductivité ionique σ_i (en $S.cm^{-1}$) de l'espèce i peut alors être exprimée par le produit de sa charge $Z_i e$, de sa mobilité μ_i et de sa concentration n_i , et s'écrit :

$$\sigma_i = Z_i e \times \mu_i \times n_i \quad (2.2)$$

Cependant, il est difficile de mesurer séparément la mobilité μ_i et la concentration en porteurs de charge n_i . C'est pourquoi il est donc compliqué de déterminer quel facteur contribue le plus à la

conductivité ionique. Ces dernières années, de nombreux modèles ou concepts ont été proposés dans le but de décrire et/ou modéliser les phénomènes de transport ionique dans les verres. Ceux-ci ne sont pas spécifiques aux verres de chalcogénures et sont généralement basés sur des observations faites dans les verres d'oxydes. On peut ainsi citer, de manière non-exhaustive, le *modèle de l'électrolyte fort* ou de *Anderson et Stuart* [2], le *modèle de l'électrolyte fort* de Ravaine et Souquet [3, 4], le *Dynamic Structure Model*, proposé par Maass *et al.* [5, 6], la loi de Jonscher ou *Power Law* [7], le *Coupling Model* suggéré par Ngai *et al.* [8, 9], les études Monte-Carlo par Bunde *et al.* [5], le *Counter-Ion Model* proposé par Dieterich [10, 11], le *Random Free-Energy Barrier Model* [12, 13], ou encore le *Jump Relaxation Model* [14] développé par Funke et Reiss, suivi du *MIGRATION (Mismatch Generated Relaxation for Accomodation and Transport of IONS) concept* [15, 16].

Les modèles sont donc nombreux, dans le cas de cette étude, afin d'étudier l'influence de la composition sur la conductivité, nous nous sommes principalement appuyés sur le modèle de l'électrolyte fort : modèle de Anderson et Stuart (A.S.), et sur le modèle de l'électrolyte faible (EF), qui mettent en évidence l'importance des phénomènes de dissociation des porteurs de charge, d'une part, et de migration de ceux-ci, d'autre part. Le *Jump Relaxation Model* (JRM) est également présenté car il permet d'expliquer les variations de conductivité observées en fonction de la fréquence de mesure.

1.2. Conductivité et composition : mobilité et nombre de porteurs de charge

1.2.1. Modèle de l'électrolyte fort - modèle de Anderson et Stuart (A.S.)

En 1954, Anderson et Stuart proposent un modèle permettant de calculer l'énergie d'activation E_a de la conductivité ionique dans le cas des verres de silice [2]. Dans ce modèle, E_a représente l'énergie nécessaire pour permettre au cation de "sauter" d'un site occupé (dont l'environnement, tel un oxygène non pontant (NBO, *non-bridging oxygen*), compense la charge) jusqu'à un site vacant (proche d'un NBO), en passant par un passage formé par des oxygènes pontants (BO, *bridging oxygen*), comme illustré **Figure 1** [17, 18] :

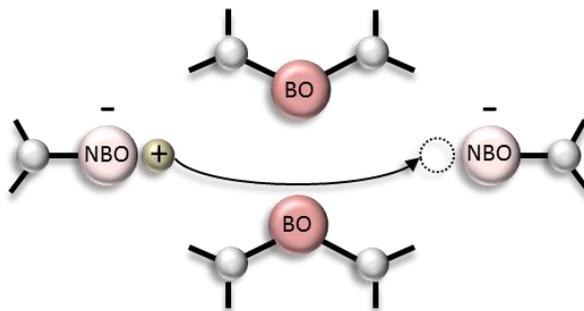


Figure 1 : Représentation schématique du mécanisme de conduction cationique d'après le modèle de l'électrolyte fort [19].

L'énergie d'activation peut alors être définie comme résultant de deux contributions :

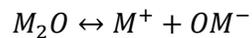
$$E_a = E_b + E_s \quad (2. 3)$$

avec E_b (binding energy), l'énergie nécessaire à l'ion pour quitter sa position d'équilibre en compensant la force électrostatique l'attirant au NBO, et E_s (strain energy), l'énergie nécessaire pour déformer la structure du réseau et générer un trou assez large pour que le cation puisse y passer et atteindre le prochain site.

Dans ce modèle, tous les cations sont mobiles et leur quantité n_i est donc directement proportionnelle au taux d'incorporation d'alcalin dans la matrice vitreuse. Ainsi, d'après la relation (2. 2), seule une variation de la mobilité μ_i peut expliquer la variation non-linéaire de la conductivité avec la composition. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en alcalin s'accompagne de la diminution de la distance moyenne séparant deux sites voisins, et donc de la diminution de l'énergie coulombienne E_b .

1.2.2. Modèle de l'électrolyte faible

Proposé par Ravaine et Souquet en 1977 [3, 4], il s'appuie sur l'étude de données thermodynamiques obtenues pour des verres de silicate de sodium. Puis il sera rapidement validé également pour les verres de phosphate d'argent en 1978 [20] et de borate de lithium en 1981 [21]. Ici, le réseau vitreux tient le rôle de solvant, dans lequel est introduit un soluté : le modificateur de réseau, ou un sel dopant. Le soluté est partiellement dissocié et un équilibre se crée. Ainsi, seule une partie des cations disponibles sont mobiles et on a :



avec M^+ le cation mobile (ex : Li^+ , Na^+ , Ag^+), se déplaçant depuis son site normalement occupé (proche d'un NBO) jusqu'à un autre site (déjà occupé par un cation) pour y former une paire cationique. Les cations non-dissociés restent quant à eux immobiles. On suppose qu'une fois dissocié, le cation n'a pas de barrière d'énergie supplémentaire à franchir et se déplace librement jusqu'à ce qu'il soit piégé dans un autre site compensant sa charge. La **Figure 2** illustre le déplacement ionique, résultant de la migration de paires cationiques dans le réseau vitreux [22] :

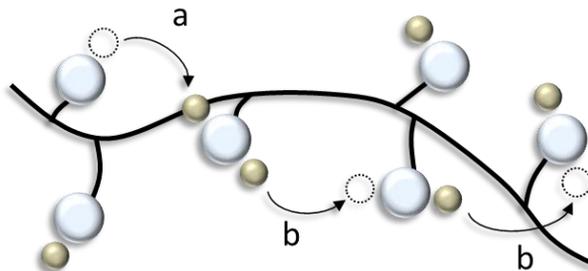


Figure 2 : Représentation schématique de création d'une paire cationique (a) et de sa migration d'un NBO à un autre (b) d'après Souquet et Coppo [22].

Dans ce modèle, seule une partie des cations est mobile à un moment précis de la conduction et leur mobilité est considérée comme indépendante de la composition. Cette approche s'applique également dans le cas d'autres sels dopants de type MX ou de sulfates M_2SO_4 sans modification des fondements du modèle.

1.2.3. Un compromis entre les deux modèles

Si les modèles de l'électrolyte fort (A.S.) et de l'électrolyte faible peuvent être considérés comme antagonistes, ils permettent l'un comme l'autre de prédire, la plus haute conductivité des verres de sulfures par rapport à celle des verres d'oxyde. Ceci sera vérifié dès 1978 par Barrau *et al.* [23].

En 1986, Martin et Angell proposent un modèle mettant en évidence les similarités entre ces deux modèles [19]. Ils supposent que le modèle de l'électrolyte faible d'une part, et de l'électrolyte fort d'autre part sont deux cas particuliers, extrêmes, où l'une des deux barrières d'énergie est dominante :

- Si $E_b > E_s$, le verre se comporte comme un électrolyte faible.
- Si $E_s > E_b$, le verre se comporte comme un électrolyte fort.

Ils proposent une représentation énergétique des deux modèles où E_b correspond à la différence d'énergie potentielle coulombienne du cation lorsqu'il est à mi-distance entre les deux sites (énergie potentielle maximale), et lorsqu'il est à sa position d'équilibre (énergie potentielle minimale). E_s est une barrière d'énergie à courte échelle, associée à la dilatation du réseau vitreux pour permettre le passage du cation jusqu'au prochain site.

Martin et Angell introduisent également une barrière d'énergie E_s pour le modèle de l'électrolyte faible, où celle-ci était négligée. En effet, même si cette énergie est minime, le cation a besoin d'espace pour pouvoir migrer. Afin de tenir compte de l'existence d'états dissociés et non-dissociés, ils proposent l'existence d'états métastables transitoires de plus haute énergie que la position d'équilibre. Ces états permettent alors la mise à disposition de cations dissociés pour la conduction, comme illustré **Figure 3-B**. Dans ce modèle de l'électrolyte faible, E_s est supposé constant en fonction de la composition (mobilité indépendante). La composition n'influe alors que sur la différence d'énergie entre les sites d'ions mobiles (dissociés) et sites d'ions non-mobiles (non-dissociés), soit E_b .

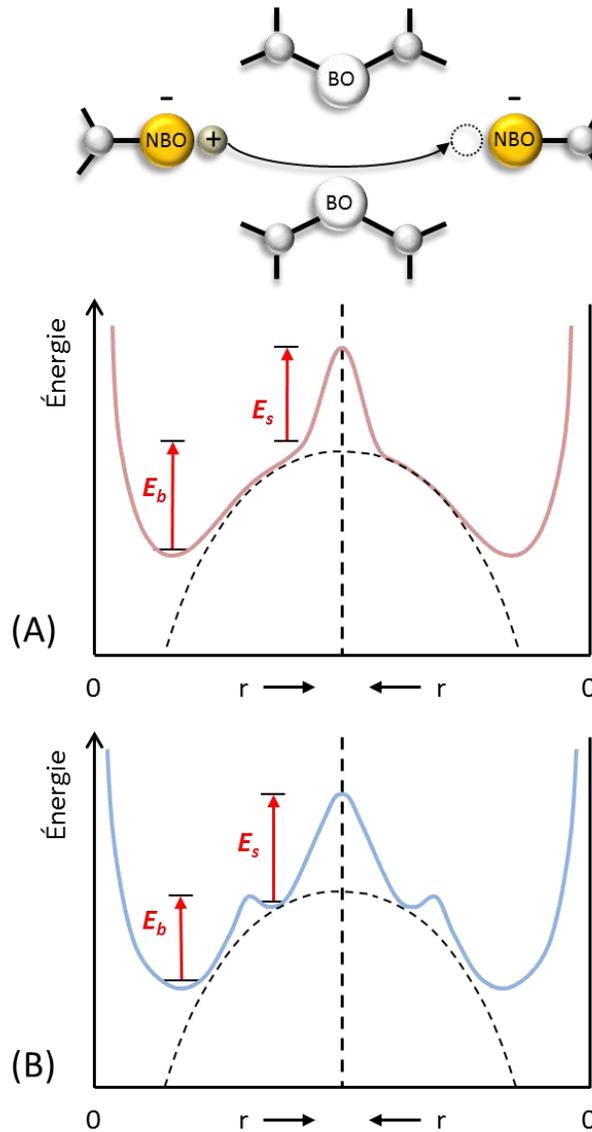


Figure 3 : Représentation énergétique du mécanisme de conduction cationique pour le modèle de l'électrolyte fort (A) et de l'électrolyte faible (B) [1, 19].

1.3. Conductivité et fréquence : le *Jump relaxation model* (JRM)

L'approche dynamique permet de mettre en évidence les interactions dépendantes du temps entre les porteurs de charge et la matrice vitreuse. Contrairement aux modèles présentés précédemment, dont l'approche est statique, le JRM, proposé par Funke et Riess en 1984 [14, 15], utilise l'approche dynamique en étudiant l'influence de la fréquence sur la conductivité. Le modèle attribue ainsi les dispersions de conductivité observées en fonction de la fréquence à la possibilité de saut en avant puis en arrière de l'ion depuis, puis vers sa position d'équilibre initiale au cours de son déplacement.

La **Figure 4** illustre l'idée du JRM : lorsqu'un ion saute de sa position initiale A à un autre site B, il n'est plus en équilibre avec son environnement. Deux cas peuvent permettre à l'ion de retrouver une position d'équilibre :

- **Cas 1:** pour stabiliser sa nouvelle position, les ions environnants se réarrangent en respectant le site nouvellement occupé et stabilisent ainsi la nouvelle position.
- **Cas 2:** l'ion peut effectuer un saut en arrière pour retrouver sa position initiale et une configuration partiellement relaxée.

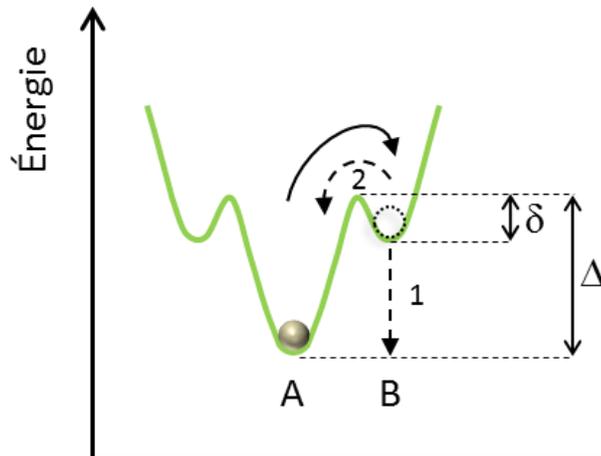


Figure 4 : Représentation énergétique des deux phénomènes pouvant avoir lieu après saut de l'ion depuis sa position d'équilibre A vers un nouveau site B : stabilisation de la nouvelle position (cas 1) ou retour à la position initiale (cas 2).

Dans le premier cas, le minimum de potentiel se déplace progressivement du site A au site B. Ainsi, plus l'ion reste dans sa nouvelle position, et plus celle-ci devient énergétiquement favorable. La probabilité de saut en arrière diminue donc et au bout d'un certain temps, le site B devient la nouvelle position d'équilibre.

2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

2.1. Principe

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer l'impédance complexe d'un matériau en fonction de la fréquence. Il est alors possible de déterminer différentes propriétés électriques telles que la conductivité électrique, la capacité et la constante diélectrique du matériau. De plus, à l'inverse des méthodes par courant direct, il est possible d'effectuer les mesures dans le cas où les électrodes sont bloquantes.

Le comportement électrique du matériau est caractérisé par le courant alternatif I , déphasé, créé lorsqu'une tension alternative sinusoïdale U de fréquence variable f est imposée à ses bornes, tel que :

$$U = U_0 \times \exp(i\omega t) \quad (2.4)$$

et
$$I = I_0 \times \exp(i(\omega t + \varphi)) \quad (2.5)$$

avec U_0 et I_0 les amplitudes de tension de courant, ω , la fréquence angulaire ($\omega=2\pi f$), et φ , le déphasage angulaire entre la tension et le courant.

Le rapport entre la tension et l'intensité permet alors de définir l'impédance complexe Z , caractéristique de l'échantillon pour une fréquence donnée et on a :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} \quad (2.6)$$

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \times \exp(i\omega t - i(\omega t + \varphi)) \quad (2.7)$$

Ce qui équivaut en coordonnées cartésiennes à écrire:

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \times \exp(-i\varphi) = |Z| \times \cos\varphi - i|Z| \times \sin\varphi \quad (2.8)$$

soit
$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (2.9)$$

où la partie réelle de l'impédance complexe $Re(\bar{Z}) = Z' = |Z|. \cos\varphi$ représente la résistance, et la partie imaginaire $Im(\bar{Z}) = Z'' = |Z|. \sin\varphi$, la réactance du système.

Deux types de diagrammes peuvent alors être tracés :

- Le diagramme de Nyquist : tracé de $Z(\omega)$ dans le plan complexe, avec la partie réelle de Z (Z') en abscisses et l'inverse de la partie imaginaire de Z ($-Z''$) en ordonnées, comme illustré **Figure 5-A**. Chaque point mesuré correspond à l'impédance à une fréquence donnée. Le diagramme peut être modélisé par un circuit électrique équivalent et sa forme est très caractéristique des propriétés de l'échantillon.

- Le diagramme de Bode : tracé du module et de la phase en fonction de la fréquence (**Figure 5-A**). Contrairement au diagramme de Nyquist, il permet de visualiser les données dans le domaine de fréquences. S'il y a dispersion de la conductivité, des effets dynamiques peuvent alors être mis en évidence. Par ailleurs, ce diagramme peut être utilisé pour afficher des résultats présentant des conductivités de différents ordres de grandeur avec une meilleure visibilité que dans un diagramme de Nyquist.

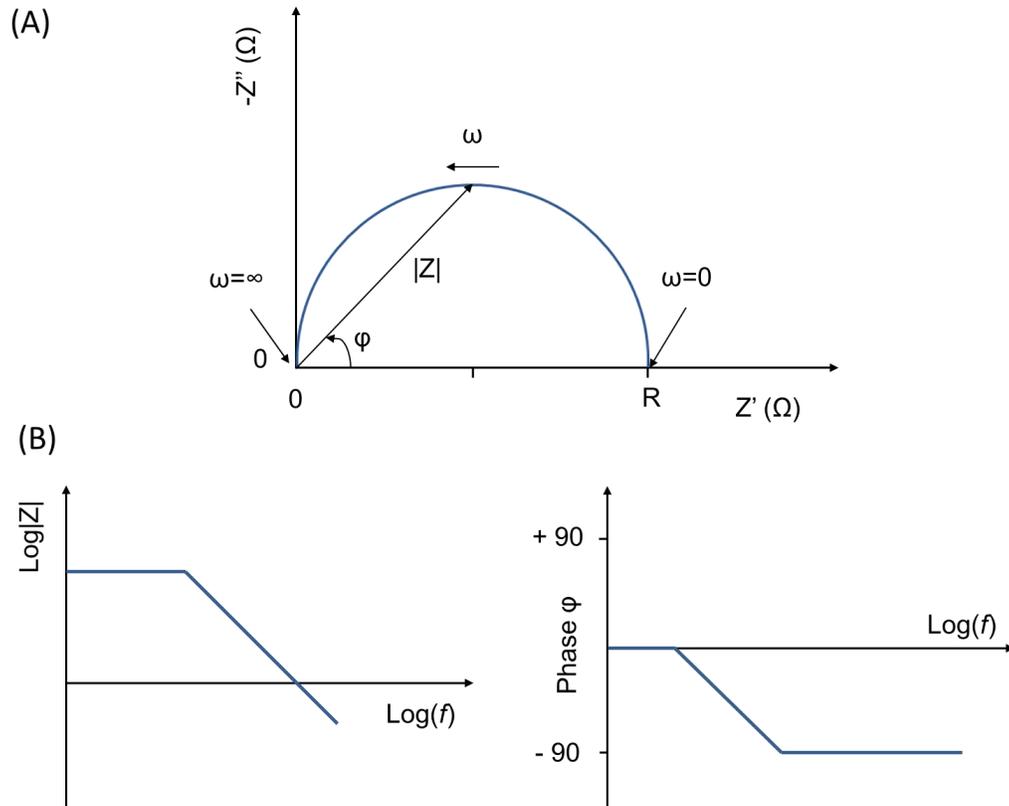


Figure 5 : Tracé du vecteur d'impédance dans le plan de Nyquist (A) et diagramme de Bode équivalent (B).

2.2. Modélisation par circuits équivalents

Il est possible de représenter l'impédance obtenue expérimentalement par un circuit équivalent, associant par exemple des résistances, condensateurs, inducteurs idéaux en parallèle ou en série. Une résistance représente alors un chemin de conduction et la conductivité de l'échantillon, quand un condensateur illustrera un phénomène de polarisation de charges [24, 25]. La **Figure 6** illustre les représentations en diagramme de Bode et de Nyquist de circuits équivalents couramment utilisés en spectroscopie d'impédance.

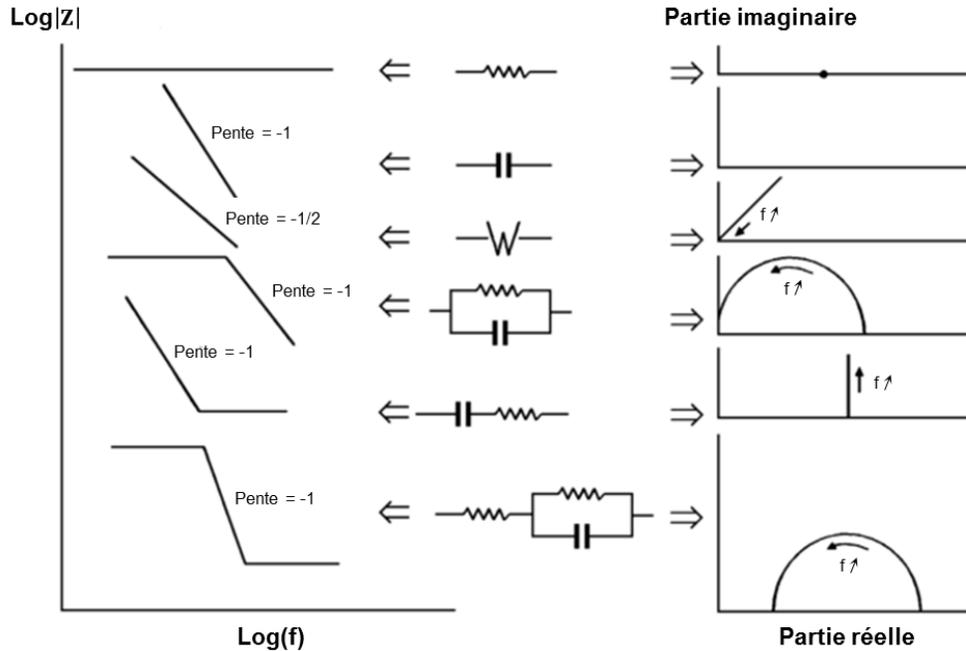


Figure 6 : Représentation sous forme de courbes de Bode et de Nyquist de circuits équivalents couramment utilisés en spectroscopie d'impédance [26].

Très peu de cellules électrochimiques peuvent être représentées par un élément unique en tant que circuit équivalent. Les représentations résultent donc de l'association de plusieurs éléments. Le mode de branchement des différents éléments a son importance pour construire un circuit équivalent représentant correctement le comportement électrique d'un matériau. En effet, les processus successifs sont branchés en série alors que les processus ne pouvant être considérés indépendamment les uns des autres sont branchés en parallèle. Dans le cas d'éléments ajoutés en série, l'impédance du circuit équivalent correspond à la somme de leurs impédances. A l'inverse, dans le cas d'éléments associés en parallèle, ce ne sont plus les impédances mais les admittances qui sont additives.

Pour les cas les plus simples, les matériaux conducteurs ioniques peuvent être décrits par un circuit de Randles qui associe en parallèle une résistance R (Ω) et un condensateur C (F). Ce type de circuit se reconnaît facilement par sa forme en demi-cercle dans un diagramme de Nyquist, comme illustré **Figure 6**. Le **Tableau 1** regroupe les représentations électriques et expressions d'impédance des éléments R et C constitutifs du circuit équivalent RC.

Tableau 1 : Représentation électrique et expression littérale de l'impédance (ou admittance) d'une résistance R , d'un condensateur C et d'un circuit équivalent RC.

Résistance	Condensateur	Circuit RC
$Z = R$	$Z(\omega) = \frac{1}{iC\omega}$	$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + iC\omega$

Comme la résistance et le condensateur sont associés en parallèle, leurs admittances sont additives et on définit l'impédance du circuit RC comme :

$$\frac{1}{Z(RC)} = \frac{1}{Z(R)} + \frac{1}{Z(C)} \quad (2.10)$$

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - i \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (2.11)$$

On trouve que :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R \quad (2.12)$$

Il en résulte qu'en pratique, comme illustré **Figure 5**, pour un circuit de Randles de type RC, l'intersection de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe à l'axe Z' dans la région des basses fréquences (soit, $\omega \rightarrow 0$) permet de trouver la valeur de résistance R de l'échantillon.

Ainsi, dans le plan de Nyquist, il est aisé de calculer la valeur de la résistance d'un matériau conducteur ionique. De plus, les phénomènes de diffusion, pouvant intervenir à l'interface électrolyte-électrode, apparaissent sous la forme d'une droite de pente à 45° très caractéristique. C'est pourquoi, nous avons choisi d'analyser les données expérimentales obtenues par mesures de spectroscopie d'impédance dans le plan de Nyquist. La modélisation sous forme de circuits équivalents a été utilisée afin de déterminer la valeur de résistance des verres préparés de manière plus fine.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Mode opératoire – cellule de mesure

Avant d'effectuer les mesures de spectroscopie d'impédance, les échantillons sont polis à l'éthanol avec des disques de polissage de carbure de silicium en parallélépipèdes d'épaisseur ≈ 1 mm. Une fine couche d'or est ensuite déposée par pulvérisation afin d'assurer un bon contact électrique à l'interface échantillon/électrode (de mesure) et former des électrodes bloquantes.

Toutes les mesures sont effectuées via une station de travail Autolab (PGSTAT302N avec un module FRA32M et ECD). La cellule et l'équipement de mesure utilisés sont illustrés **Figure 7**. L'étanchéité de la cellule permet de caractériser les échantillons les plus sensibles à l'humidité sous argon. Grâce au socle thermo-contrôlé, les mesures ont été effectuées sur une gamme de températures s'étendant de -40 à 90°C. Pour assurer un bon contact électrode/échantillon/électrode, une couche d'or a également été déposée à la surface des électrodes de mesure et une pression d'environ 80kPa est appliquée. Les

mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence de 1MHz à 0,01Hz. La répétition de plusieurs cycles de mesures en montée puis descente en température a mis en évidence que le phénomène d'hystérésis est négligeable.

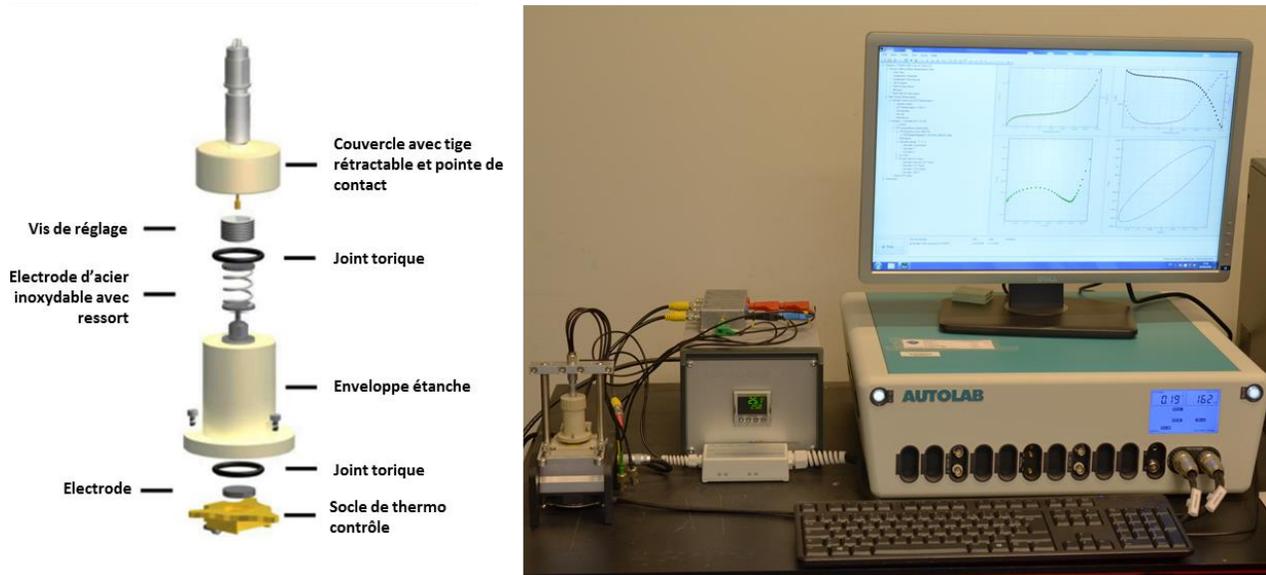


Figure 7 : Cellule de mesure étanche thermocontrôlée utilisée pour les caractérisations par spectroscopie d'impédance et dispositif de mesure associé.

3.2. Conductivité et fréquence

Si les diagrammes d'impédance, représentés dans le plan de Nyquist, sont les plus adaptés pour l'analyse des résultats obtenus, l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence apporte ici des informations complémentaires et les résultats obtenus pour un échantillon caractéristique sont présentés ci-dessous :

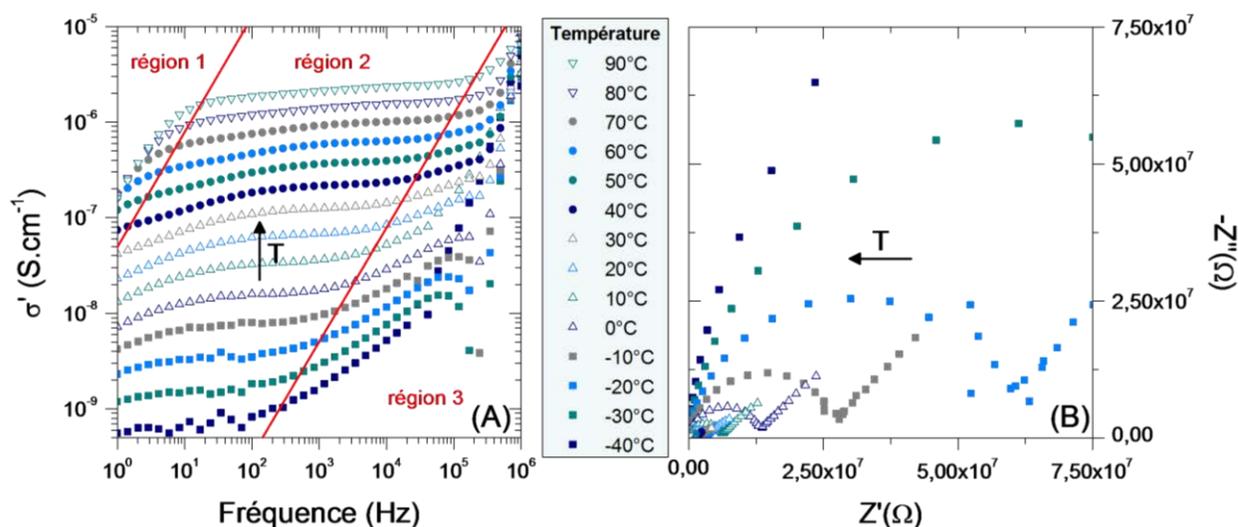


Figure 8 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence (A) et dans le plan de Nyquist (B) pour des températures comprises entre $-40^{\circ}C$ à $90^{\circ}C$ pour un échantillon représentatif du système.

La **Figure 8** fait état de l'influence de la température sur la conductivité d'un échantillon caractéristique du système étudié. La **Figure 8-A** représente cette influence en traçant la partie réelle de la conductivité σ' en fonction de la fréquence de mesure et la **Figure 8-B** en traçant l'impédance dans le plan de Nyquist.

On note **Figure 8-A** que tout comme pour les diagrammes de Bode, l'expression de la partie réelle de la conductivité σ' en fonction de la fréquence permet d'afficher plus lisiblement l'ensemble des résultats à différentes températures (ici tous les $10^\circ C$ de $-40^\circ C$ à $90^\circ C$) qu'avec les diagrammes de Nyquist **Figure 8-B**, car les conductivités ne sont pas de même ordre de grandeur. En effet, la conductivité étant thermiquement activée, elle augmente de manière continue avec la température, ceci étant directement relié à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge. A faible température, la conductivité diminue et la sensibilité de l'appareil ne permet plus de la mesurer précisément, d'où l'écartement de certains points par rapport à la tendance pour les températures inférieures à $-20^\circ C$.

Comme expliqué précédemment, les conducteurs ioniques peuvent être décrits par un circuit de Randles. L'objectif de la démonstration ci-dessous est de retrouver l'expression littérale de σ' en fonction de la fréquence ω pour un circuit équivalent de type RC. Tout d'abord, rappelons l'écriture complexe de l'impédance :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (2.13)$$

L'expression de la conductivité σ ($S.cm^{-1}$) plutôt que de l'impédance en fonction de la fréquence permet de s'affranchir de la géométrie de l'échantillon et on a alors :

$$\sigma(\omega) = \frac{e}{S} \times \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.14)$$

avec e , l'épaisseur de l'échantillon (cm) et S , la surface des électrodes (cm^2).

Dans le cas où le matériau peut être défini par un circuit RC, les **équations (2.10)** et **(2.14)** montrent que :

$$\sigma(\omega) = \frac{e}{S} \times \left(\frac{1}{R} + iC\omega \right) \quad (2.15)$$

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{e}{S} \times \frac{1}{R} \right) + i \left(\frac{e}{S} \times C\omega \right) \quad (2.16)$$

Et l'écriture sous forme complexe de la conductivité permet de distinguer sa partie réelle σ' de sa partie imaginaire σ'' :

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \quad (2.17)$$

$$\sigma' = \frac{e}{S} \times \frac{1}{R} \quad (2.18)$$

$$\sigma'' = -\frac{e}{S} \times \omega C \quad (2. 19)$$

Il en résulte que la partie réelle de la conductivité σ' d'un matériau pouvant être décrit par un circuit RC est indépendante de la fréquence et se matérialise sous la forme d'une ligne horizontale, comme illustré **Figure 8-A** pour la région 2. Néanmoins, un simple circuit RC ne prévoit pas l'existence de régions dispersives telles que les régions 1 et 3. Le *Jump relaxation model* JMR, proposé par Funke, permet d'expliquer les phénomènes à l'origine d'un tel comportement :

- **Région 1** : à très basse fréquence, c'est-à-dire pour des temps de mesure longs, les ions ont le temps de se déplacer dans l'électrolyte et l'accumulation de charges à l'interface électrode-électrolyte augmente avec le temps, ce qui s'accompagne par une diminution de la conductivité.
- **Région 2** : à basse et moyenne fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence et est attribuée au transport des ions à grande échelle dans l'électrolyte, c'est-à-dire aux sauts successifs des ions en avant, depuis leur position d'équilibre. Ce phénomène est bien représenté par le circuit RC et la conductivité pour une température donnée peut être calculée à partir de ce plateau.
- **Région 3** : à haute fréquence, la conductivité augmente avec la fréquence. Ceci est imputé aux sauts des ions en avant puis en arrière depuis, puis vers leur position d'équilibre initiale dans le volume de l'électrolyte. Ce phénomène, décrit par le JRM, ne peut être détecté que pour des intervalles de temps de mesure très faible, c'est pourquoi il n'apparaît qu'à haute fréquence.

La dispersion en conductivité dans la région des hautes fréquences peut être décrite par la loi de puissance de Joncher [7] :

$$\sigma_\omega = \sigma_0 + A\omega^S \quad (2. 20)$$

où σ_0 est la conductivité à fréquence nulle, A une constante pré-exponentielle, ω la pulsation et S l'exposant de la loi de puissance, avec $0 < S < 1$ [27].

Afin de mieux appréhender les phénomènes entrant en jeu dans la conduction, et modéliser de manière adéquate les électrolytes préparés par des circuits équivalents, on procède à l'examen des diagrammes de Nyquist.

3.3. Diagrammes de Nyquist et modélisation par circuits équivalents

La **Figure 9** représente le tracé de diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist obtenu pour un échantillon caractéristique du système pour une température donnée. On constate, comme précédemment, qu'un simple circuit RC (c'est-à-dire un demi-cercle) ne suffit pas pour décrire les matériaux étudiés. En effet, différentes perturbations peuvent apparaître, et modifient l'allure du demi-cercle [25, 28]. Le spectre d'impédance peut être séparé en trois zones :

- Zone 1 : l'arc de cercle ne passe pas par l'origine et $R_\infty > 0$: il faut tenir compte de la résistance de l'électrode, qui sera symbolisée par une résistance R_e , ajoutée en série.
- Zone 2 : l'arc de cercle est décentré : sa hauteur est inférieure à $\frac{1}{2} R_p$ car son centre est déplacé en-dessous de l'axe des abscisses. La rugosité de surface, la non-uniformité de distribution de courant, ou encore les fuites peuvent expliquer cet écart à l'idéalité. Afin de tenir compte de ces phénomènes, le condensateur C est remplacé par un élément à phase constante (CPE = *Constant Phase Element*).
- Zone 3 : on observe une droite, dite de polarisation. Cette droite met en évidence le phénomène de diffusion puis d'accumulation des ions à l'interface électrolyte-électrode. Dans le domaine des hautes fréquences, les ions n'ont pas le temps de se déplacer suffisamment et la polarisation n'est pas observée. En revanche, à basse fréquence, les ions se déplacent plus longtemps et atteignent l'interface électrolyte-électrode, où ils restent bloqués. On observe alors une augmentation proportionnelle de l'impédance avec la diminution de la fréquence.

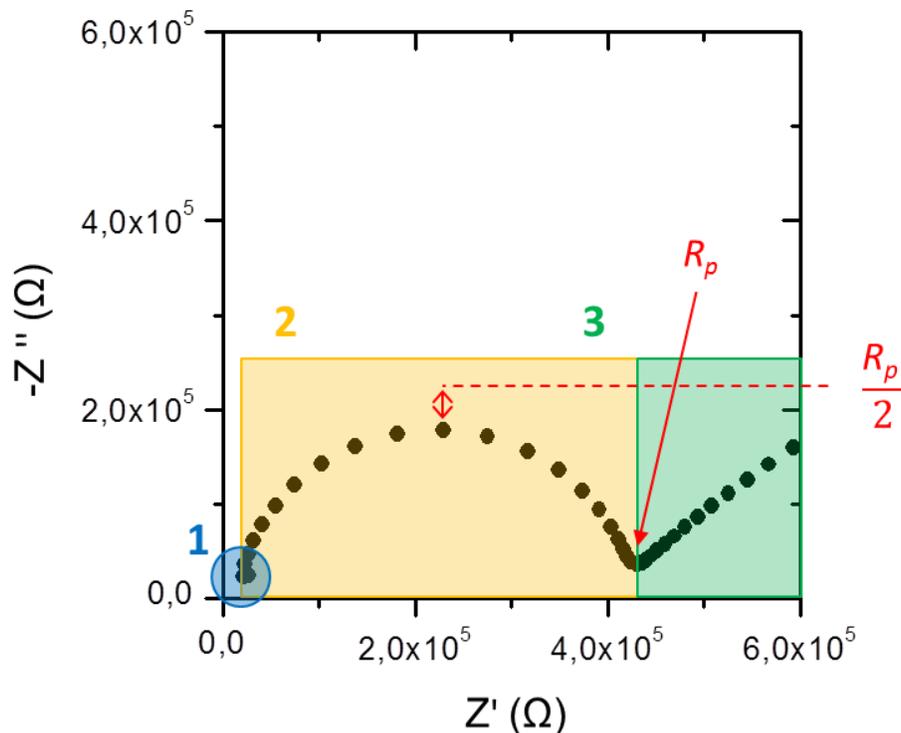


Figure 9 : Représentation d'un diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist obtenu pour un échantillon caractéristique du système.

L'utilisation d'un repère orthonormé permet de ne pas déformer la figure et de ne pas biaiser l'interprétation. Ainsi, on peut constater que malgré le décentrage du demi-cercle, sa forme est régulière et il n'est donc pas composé du recouvrement de plusieurs demi-cercles. Ceci signifie qu'un seul mécanisme de conduction est responsable de la conductivité pour le système étudié.

3.3.1. Modélisation sous forme de circuits équivalents

Comme expliqué dans la partie précédente, relative aux circuits équivalents, le mode de branchement de différents éléments entre eux a son importance. Ainsi, l'association en série permet de distinguer les processus ayant lieu à l'électrode (zone 1), à l'interface électrode-électrolyte (zone 3) et dans le volume de l'électrolyte (zone 2).

La **Figure 10** modélise l'impédance des processus intervenant à la fois à l'électrode et dans le volume de l'électrolyte pour un circuit équivalent composé :

- **Pour l'électrode :** d'une résistance R_e unique, permettant, parce qu'elles sont identiques, de représenter les deux électrodes présentes de part et d'autre de l'échantillon.
- **Pour le volume de l'électrolyte (le verre) :** d'une R_p et d'un CPE Q_v associés en parallèle, puisque dépendants l'un de l'autre et où la R_p représente la résistance au transfert de charge (ou polarisation).

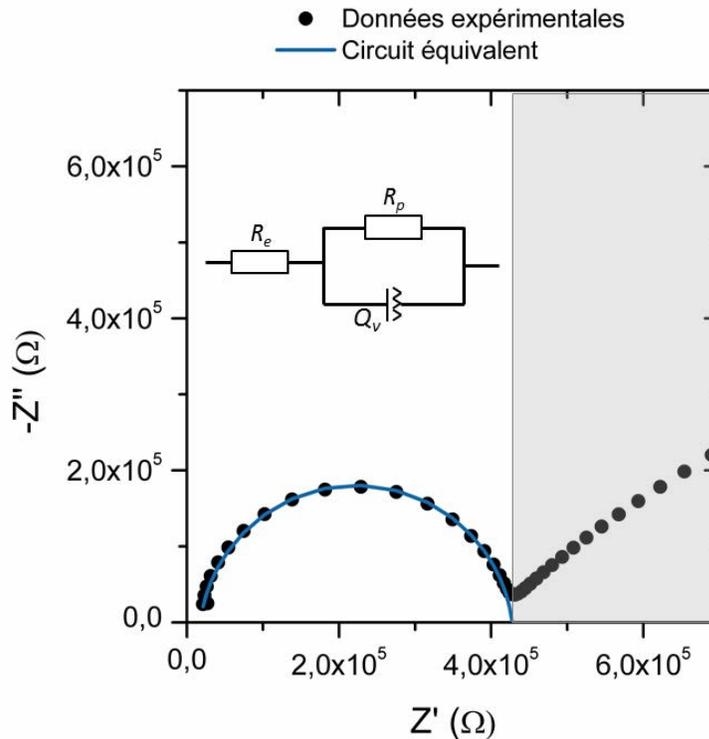


Figure 10 : Représentation électrique du circuit équivalent $R_e(R_p, Q_v)$ et modélisation correspondante proposée pour la partie non grisée du diagramme de Nyquist obtenu expérimentalement.

L'élément à phase constante Q correspond à un condensateur imparfait et ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base R, L, C . Son expression est la suivante :

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(i\omega)^p A} \quad (2. 21)$$

avec A : la pseudo-capacité du CPE Q
 p : l'exposant empirique reflétant l'écart à l'idéalité de Q , avec $0 \leq p \leq 1$.

En fonction de la valeur de p , le CPE se comporte comme un dipôle pur :

- Pour $p = 1$, le CPE correspond à un condensateur pur et $A = C$.
- Pour $p = 0$, le CPE correspond à une résistance pure $1/A = R$.

On peut alors écrire l'expression littérale de l'impédance correspondant au circuit $R_p Q_v$ comme étant :

$$\frac{1}{Z_{R_p Q_v}(\omega)} = \frac{1}{Z_{R_p}(\omega)} + \frac{1}{Z_{Q_v}(\omega)} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{Z_{R_p Q_v}(\omega)} = \frac{1}{R_p} + (i\omega)^{p_v} A_v \quad (2.23)$$

Et celle exprimant l'association en série $R_e(R_p Q_v)$, comme :

$$Z_{R_e(R_p Q_v)}(\omega) = Z_{R_e}(\omega) + Z_{R_p Q_v}(\omega) \quad (2.24)$$

$$Z_{R_e(R_p Q_v)}(\omega) = R_e + \frac{R_p}{1 + R_p (i\omega)^{p_v} A_v} \quad (2.25)$$

On trouve alors que :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{R_e(R_p Q_v)}(\omega) = R_e + R_p \quad (2.26)$$

Ainsi, le diamètre de la partie du demi-cercle au-dessus de l'axe des abscisses correspond bien à R_p , la résistance au transfert de charge.

La droite de polarisation, indiquant l'accumulation de porteurs de charge à l'interface électrolyte-électrode est généralement symbolisée par une impédance de Warburg Z_w , caractéristique du phénomène de diffusion des ions. L'impédance de Warburg se caractérise par une droite de pente $\pi/4$. Elle correspond en fait au cas où un CPE est d'exposant $p = 0,5$ et présente donc un angle de phase de 45° . Cependant, comme le montre la **Figure 11-A**, cette représentation ne permet pas de simuler de manière satisfaisante les données expérimentales. Ceci est généralement attribué à la rugosité de surface [29, 30]. La polarisation à l'interface peut alors être modélisée par un CPE Q_v , qui permet ici de simuler avec un meilleur accord les données expérimentales, comme constaté **Figure 11-B**.

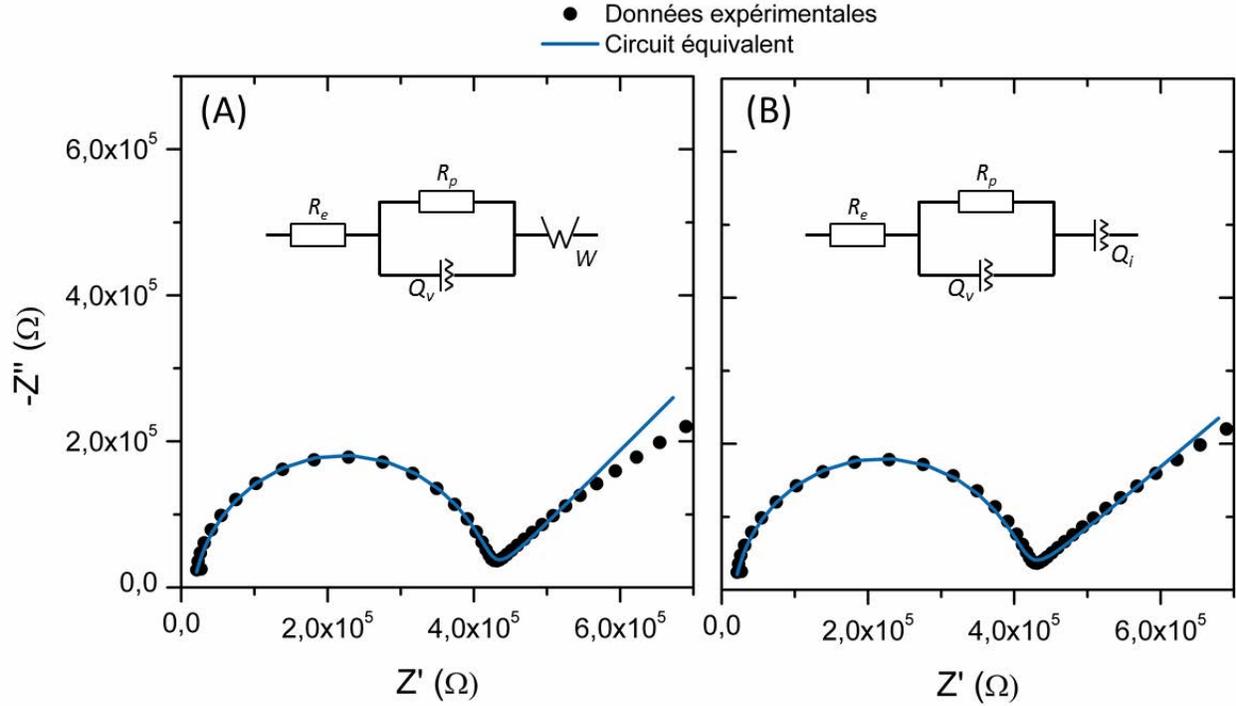


Figure 11 : diagramme d'impédance expérimental et modélisations correspondantes pour les schémas de circuits équivalents $R_e(R_p Q_v)W$ et $R_e(R_p Q_v)Q_i$ proposés dans le cas A et B, respectivement.

L'expression littérale de l'impédance d'un circuit équivalent $R_e(R_p Q_v)Q_i$ est :

$$Z_{R_e(R_p Q_v)Q_i}(\omega) = Z_{R_e}(\omega) + Z_{R_p Q_v}(\omega) + Z_{Q_i}(\omega) \quad (2.27)$$

$$Z_{R_e(R_p Q_v)Q_i}(\omega) = R_e + \frac{R_p}{1 + R_p(i\omega)^{p_v} A_v} + \frac{1}{(i\omega)^{p_i} A_i} \quad (2.28)$$

La simulation sous forme de circuit équivalent permet alors de déterminer précisément la valeur de R_p , tout en tenant compte de la contribution simultanée de $R_p Q_v$ et Q_i dans la région des basses fréquences, lorsque commence à apparaître la droite de polarisation. (En pratique, l'extrapolation du demi-cercle $R_p Q_v$ à l'axe Z' permet toujours d'estimer de manière acceptable le diamètre du demi-cercle d'impédance et donc la R_p de l'échantillon).

Il est alors possible de calculer la conductivité totale de l'échantillon à chaque température de mesure en s'affranchissant de sa géométrie :

$$\sigma_{tot} = \frac{e}{S} \times \frac{1}{R_p} \quad (2.29)$$

3.3.2. Résultats

Le **Figure 12** présente les résultats obtenus pour les séries A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$, B : $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$, C : $[(\text{GeS}_2)_{0,9}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,1}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$, et D : $[(\text{GeS}_2)_{1-y}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_y]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$. L'évolution du logarithme de la conductivité électrique totale σ_{tot} est affichée en fonction de l'inverse de

la température $1000/T$ (K^{-1}). On constate que pour tous les échantillons, la conductivité est thermiquement activée et suit une loi de type Arrhénius (étant donné que $T < T_g$). Cette loi d'Arrhénius est définie comme :

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (2.30)$$

où k est le coefficient de vitesse d'une réaction, en fonction de la température T (K). A est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits.

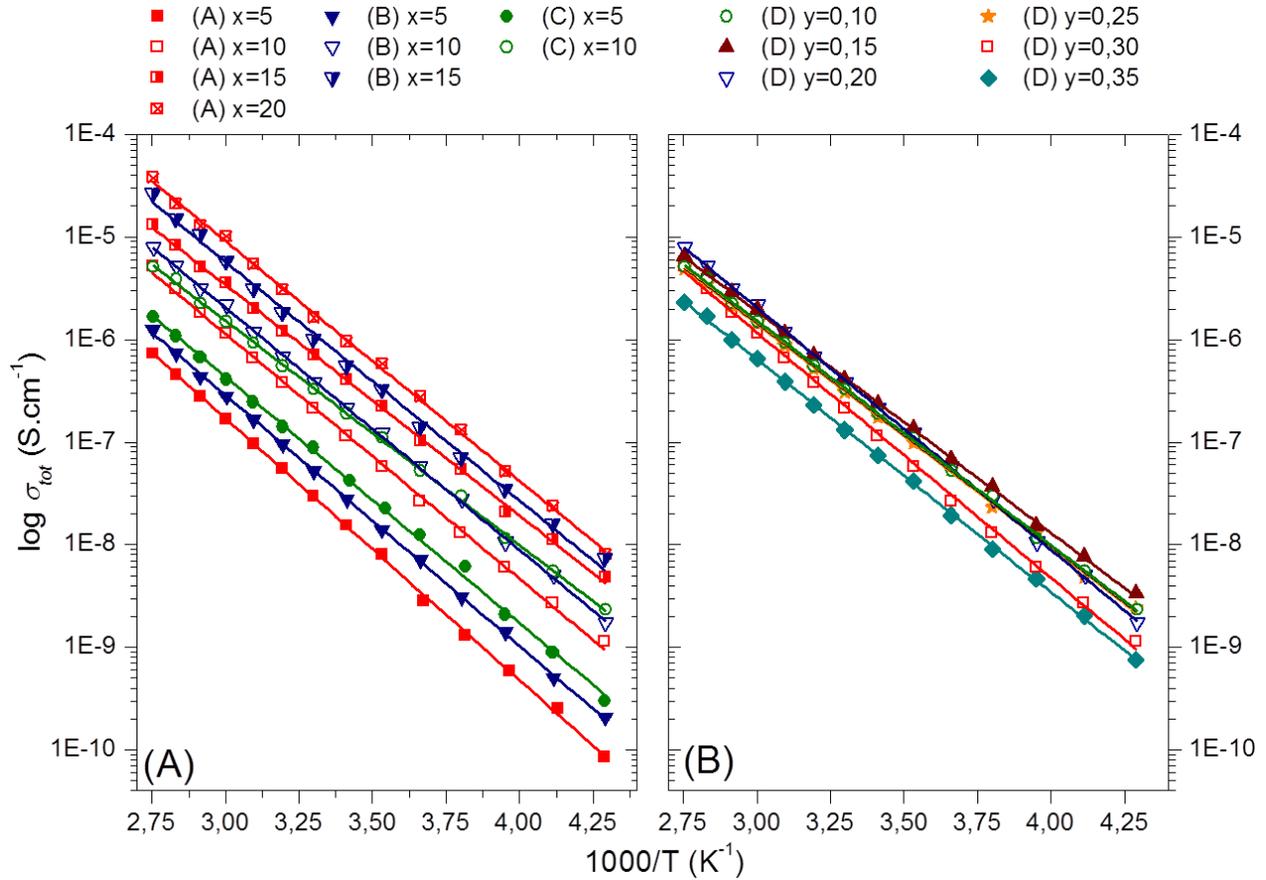


Figure 12 : Evolution de la conductivité totale σ_{tot} en fonction de la température pour les séries A, B, C (A), et D (B).

Dans le cas du système étudié, la conduction ionique est assurée par un seul type de porteur : le lithium. Elle est reliée à son nombre de porteurs de charge n ainsi qu'à leur mobilité μ par la relation [31-33] :

$$\sigma(T) = n(T) \times Ze \times \mu(T) \quad (2.31)$$

Or, comme l'avance le modèle de l'électrolyte faible [3, 4], le nombre de porteurs de charge Li^+ n , responsables de la conduction n'est pas toujours égal au nombre total d'ions Li n_0 présents dans le matériau. En effet, n est thermiquement activé et dépend de l'énergie de création de porteur mobile E_c .

On a alors :

$$n = n_0 \times \exp\left(\frac{-E_c}{k_B \times T}\right) \quad (2. 32)$$

avec k_B , la constante de Boltzmann.

De plus, l'équation de Nernst-Einstein relie la mobilité μ d'un porteur de charge au coefficient de diffusion D :

$$\mu = \frac{Ze}{k_B \times T} \times D \quad (2. 33)$$

Dans le cas d'un modèle considérant que les sauts de porteurs de charge sont activés thermiquement indépendamment les uns des autres, on peut, en tenant compte de la statistique de Boltzmann, exprimer la mobilité μ comme :

$$\mu = \left(\frac{Ze}{k_B \times T}\right) \times \alpha \times d^2 \times v_0 \times \exp\left(\frac{-E_m}{k_B \times T}\right) \quad (2. 34)$$

où le coefficient de diffusion D dépend à la fois de la fréquence v_0 de saut de distance moyenne d du porteur de charge, de son degré de liberté α , ainsi que de son énergie de migration E_m .

A partir des relations **(2. 31)(2. 32)(2. 33)(2. 34)**, on en déduit alors que [31] :

$$\sigma(T) = \frac{n_0 \times Ze^2 \times \alpha \times d^2 \times v_0}{k \times T} \times \exp\left(\frac{-E_c - E_m}{k_B \times T}\right) \quad (2. 35)$$

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \times \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \times T}\right)$$

la relation étant simplifiée par l'expression du facteur pré-exponentiel σ_0 ($S.cm^{-1}.K$), et l'énergie d'activation E_a (eV) de la conductivité, qui correspond à la somme de l'énergie de création de porteur mobile E_c (lié à n) et de l'énergie de migration du porteur de charge E_m (lié à μ).

Ainsi, en dessous de la température de transition vitreuse T_g , la conductivité des verres conducteurs ioniques suit une loi de type Arrhenius. L'ajustement de l'équation **(2. 35)** par la méthode des moindres carrés permet de calculer les valeurs de conductivité à température ambiante σ_{tot} (298K), de facteur pré-exponentiel σ_0 et d'énergie d'activation E_a pour chaque composition à partir des résultats expérimentaux obtenus.

4. DISCUSSION

4.1. Conductivité électronique - Chronoampérométrie potentiostatique

La spectroscopie d'impédance a permis de mesurer la conductivité électrique totale σ_{tot} des échantillons préparés. Cette conductivité totale résulte des contributions additives de la conductivité électronique σ_e et de la conductivité ionique σ_i :

$$\sigma_{tot} = \sigma_e + \sigma_i \quad (2. 36)$$

La contribution de la conductivité électronique σ_e à la conductivité totale σ_{tot} est caractérisée par le nombre de transport électronique t_e :

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_{tot}} = \frac{\sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \text{ avec } t_i + t_e = 1 \quad (2. 37)$$

Les verres conducteurs ioniques ont généralement un nombre de transport électronique t_e négligeable, celui-ci augmentant de plus en plus avec le numéro atomique de l'élément chalcogène utilisé dans la préparation du verre ($t_e(S) < t_e(Se) < t_e(Te)$). Afin de confirmer que t_e est négligeable, la conductivité électronique dans les verres a été mesurée par chronoampérométrie potentiostatique.

La technique consiste à appliquer une tension stable et continue aux bornes de l'échantillon. À t_0 , les charges (électrons et cations) sont réparties uniformément. Lorsque la tension est appliquée, une différence de potentiel est créée et les charges migrent aux électrodes. Les cations s'accumulent à l'électrode, leur flux diminue jusqu'à tendre vers 0. On atteint alors un état stationnaire (quand $t \rightarrow \infty$) où l'intensité mesurée est constante et uniquement reliée à la conductivité électronique σ_e et on peut écrire :

$$\sigma_e = \frac{I_\infty \times e}{U \times S} \quad (2. 38)$$

où I_∞ est le courant mesuré à l'état stationnaire lorsqu'une tension U est appliquée aux bornes de l'échantillon d'épaisseur e (cm), et à la surface S (cm²).

Pour comparaison, les mesures par chronoampérométrie potentiostatique ont été effectuées pour deux compositions type du système étudié ainsi que pour des compositions analogues contenant du sélénium au lieu du soufre en tant qu'élément chalcogène. Les mesures comparatives chronoampérométrie potentiostatique / impédance complexe sont effectuées sur les mêmes échantillons et avec le même dispositif. Une tension constante de 100 mV est appliquée jusqu'à observer l'établissement d'un état stationnaire I_∞ , à température ambiante et la conductivité électronique correspondante peut être calculée selon la relation (2. 38). Les résultats obtenus par les deux méthodes pour la composition $[(GeY_2)_{0,8}(Ga_2Y_3)_{0,2}]_{90}[LiCl]_{10}$, avec $Y = Se$ et S sont illustrés **Figure 13**.

Dans le cas de la mesure par spectroscopie d'impédance (**Figure 13-A**), on constate deux différences:

- L'absence de bras de polarisation dans la région des basses fréquences dans le cas du verre de sélénure laisse supposer que, contrairement au verre sulfure, la conductivité est principalement électronique.
- La R_p du sélénure est plus élevée que celle du sulfure. Les deux échantillons ayant des dimensions similaires, la conductivité totale σ_{tot} du sélénure sera donc probablement inférieure à celle du verre de sulfure, et ce, pour un même pourcentage atomique de lithium.

Dans le cas de la mesure par chronoampérométrie potentiostatique, **Figure 13-B**, l'intensité à l'état stationnaire I_{∞} , et donc la conductivité électronique du sélénure, est supérieure à celle du sulfure de plusieurs ordres de grandeur.

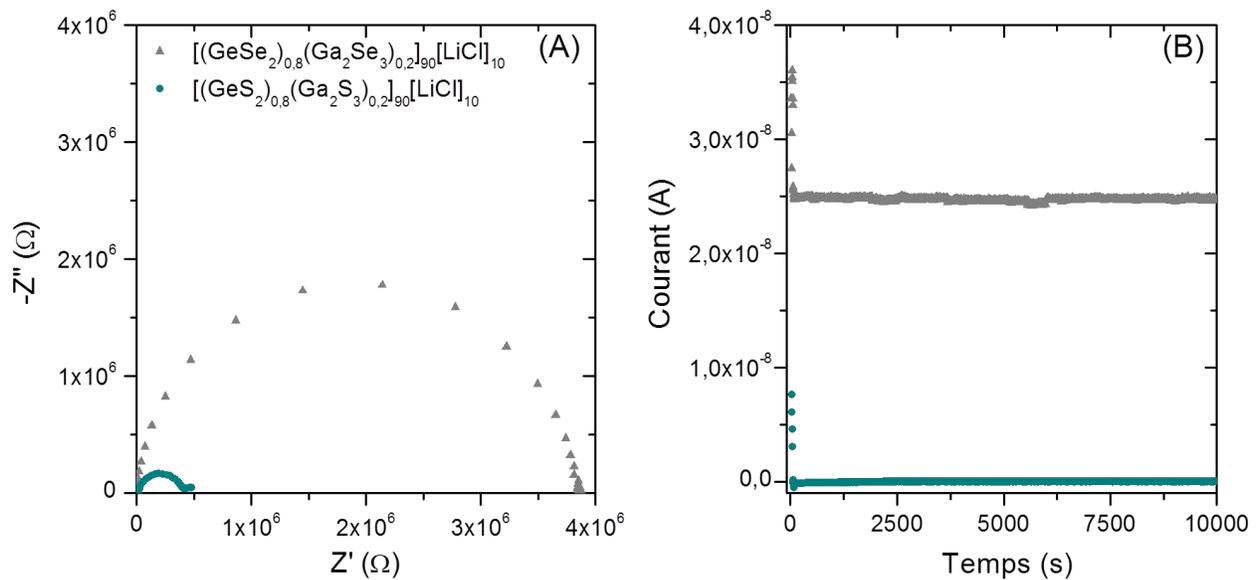


Figure 13 : Influence de la nature de l'élément chalcogène sur l'allure du diagramme de Nyquist (A) et sur le courant mesuré par chronoampérométrie potentiostatique (B) pour la composition vitreuse $[(\text{GeY}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{Y}_3)_{0,2}]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$, avec $Y = \text{Se}$ ou S .

Suite à l'analyse de ces mesures, le nombre de transport électronique t_e à 298K des matériaux a pu être calculée à partir des conductivités totales σ_{tot} et électroniques σ_e mesurées pour les quatre compositions types $[(\text{GeY}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{Y}_3)_{0,2}]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$, et $[(\text{GeY}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{Y}_3)_{0,3}]_{90}[\text{LiCl}]_{10}$, avec $Y = \text{Se}$ ou S . Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 2**.

On constate, d'après les valeurs de t_e , que la contribution électronique à la conductivité électrique dans les verres de sulfures préparés est négligeable, puisque $t_e \leq 0,001$. A l'inverse, dans le cas des verres de sélénures préparés, $t_e \geq 0,533$. La conductivité électronique a donc une contribution non négligeable à la conductivité électrique. Dans le cadre d'une utilisation en tant qu'électrolyte, où la conductivité d'origine électronique est proscrite, on comprend bien l'intérêt des verres de sulfures par rapport à ceux de sélénures.

Tableau 2 : Conductivité totale σ_{tot} , électroniques σ_e et nombre de transport électronique t_e dans les 4 compositions type de verres de sulfures et sélénies à température ambiante.

Composition	σ_{tot} (S.cm ⁻¹)	σ_e (S.cm ⁻¹)	t_e
Verres de sulfures			
$[(GeS_2)_{0,7}(Ga_2S_3)_{0,3}]_{90}[LiCl]_{10}$	$1,7.10^{-7}$	$1,5.10^{-10}$	0,001
$[(GeS_2)_{0,8}(Ga_2S_3)_{0,2}]_{90}[LiCl]_{10}$	$2,8.10^{-7}$	$1,2.10^{-10}$	0,001
Verres de sélénies			
$[(GeSe_2)_{0,7}(Ga_2Se_3)_{0,3}]_{90}[LiCl]_{10}$	$1,5.10^{-9}$	$8,0.10^{-10}$	0,533
$[(GeSe_2)_{0,8}(Ga_2Se_3)_{0,2}]_{90}[LiCl]_{10}$	$8,0.10^{-8}$	$6,9.10^{-8}$	0,863

4.2. Conductivité ionique

Dans le paragraphe précédent, l'analyse complémentaire par chronoampérométrie potentiostatique de deux compositions types du système étudié a permis de confirmer que la contribution électronique à la conductivité totale des verres est négligeable. C'est pourquoi on peut considérer que la conductivité ionique σ_i des verres de sulfures préparés est égale à la conductivité totale σ_{tot} mesurée par impédance complexe.

Tableau 3 : Valeurs de σ_i , E_a et σ_0 calculées par extrapolation de l'équation d'Arrhenius pour chaque composition des séries A, B, C et D.

Composition [%ato. Li] _{théo.}	Log(σ_i) 298K (± 0,01 S.cm ⁻¹)	E_a (± 0,01 eV)	Log(σ_0) (± 0,1 S.cm ⁻¹ .K)	Composition [%ato. Li] _{théo.}	Log(σ_i) 298K (± 0,01 S.cm ⁻¹)	E_a (± 0,01 eV)	Log(σ_0) (± 0,1 S.cm ⁻¹ .K)
Série A : $[(GeS_2)_{0,7}(Ga_2S_3)_{0,3}]_{100-x}[LiCl]_x$				Série C : $[(GeS_2)_{0,9}(Ga_2S_3)_{0,1}]_{100-x}[LiCl]_x$			
x = 5 [1,42]	-7,66	0,53	3,79	x = 5 [1,59]	-7,21	0,49	3,63
x = 10 [2,91]	-6,77	0,48	3,86	x = 10 [3,25]	-6,57	0,47	3,82
x = 15 [4,46]	-6,30	0,50	4,65	Série D : $[(GeS_2)_{1-y}(Ga_2S_3)_y]_{90}[LiCl]_{10}$			
x = 20 [6,10]	-5,91	0,54	5,66	y = 0,10 [3,25]	-6,57	0,47	3,82
Série B : $[(GeS_2)_{0,8}(Ga_2S_3)_{0,2}]_{100-x}[LiCl]_x$				y = 0,15 [3,15]	-6,51	0,48	4,03
				y = 0,20 [3,07]	-6,56	0,52	4,76
				y = 0,25 [2,98]	-6,63	0,47	3,82
				y = 0,30 [2,90]	-6,77	0,48	3,86
x = 5 [1,50]	-7,42	0,51	3,72	y = 0,35 [2,83]	-7,00	0,48	3,62
x = 10 [3,07]	-6,56	0,52	4,76				
x = 15 [4,70]	-6,09	0,51	4,97				

Le **Tableau 3** regroupe les valeurs et incertitudes des facteurs pré-exponentiels σ_0 et d'énergies d'activation E_a déterminées par la méthode des moindres carrés à partir de la loi de type Arrhénius, pour les échantillons des séries A, B, C, et D. Les valeurs de conductivité ionique σ_i à température ambiante (298K) sont également extrapolées à partir de cette loi.

4.2.1. Conductivité ionique à température ambiante

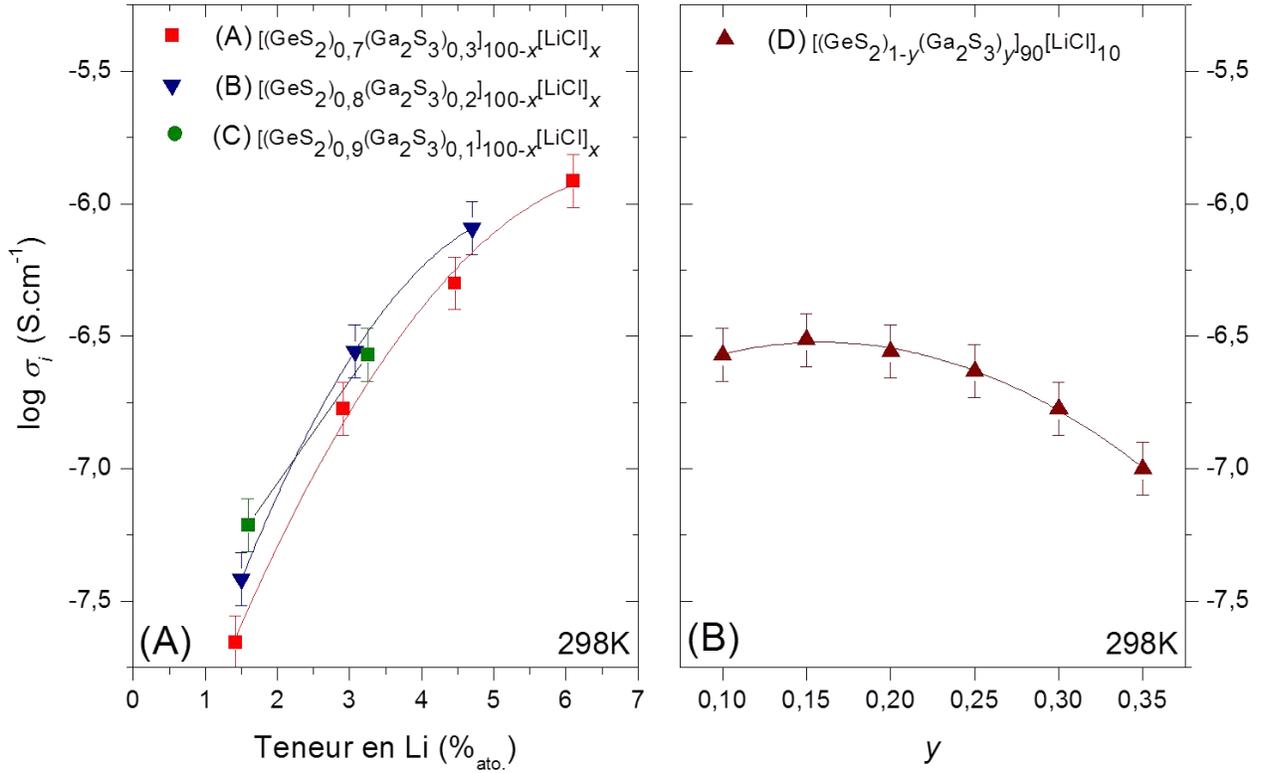


Figure 14 : Evolution de la conductivité ionique σ_i à température ambiante en fonction de la teneur en Li pour les séries A, B et C (A) et en fonction du taux de substitution y pour la série D (B).

La **Figure 14-A** montre que dans les cas des séries A, B et C, les conductivités ioniques augmentent de façon monotone avec le taux d'incorporation de LiCl, c'est-à-dire avec la teneur atomique en lithium, et donc la quantité de porteur de charge Li^+ . Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Tver'yanovich *et al.* [34]. A l'inverse, dans le cas de la **Figure 14-B**, on constate que pour la série D, la conductivité ionique diminue légèrement avec le taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 (y). Si on se réfère à la teneur en lithium de chaque composition, cette tendance est également cohérente puisque pour un même pourcentage molaire de LiCl, le pourcentage atomique en lithium diminue légèrement avec y et on a, pour $y = 0,10$: %_{ato.} Li = 3,25 et pour $y = 0,35$ %_{ato.} Li = 2,83. Le maximum de conductivité ionique dans le système étudié est de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et il est atteint pour la composition avec la plus forte teneur en LiCl, soit la série A lorsque $x = 20$ %_{mol.}.

4.2.2. Energie d'activation

On constate **Figure 15-A** que l'augmentation de la teneur en Li dans la matrice vitreuse n'a pas d'influence significative sur l'énergie d'activation E_a pour les séries A, B et C, les valeurs oscillant entre 0,47 et 0,54 eV. De la même manière, la **Figure 15-B** ne met pas évidence une influence conséquente du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 sur les valeurs de E_a qui sont comprises entre 0,47 et 0,52eV. Ces énergies d'activation sont en accord avec les valeurs de l'ordre de 0,44 à 0,50 eV, extrapolées par Tver'yanovich *et al.* à partir des données expérimentales du même système qu'ici, dans le cas où $y = 0,20$ [34].

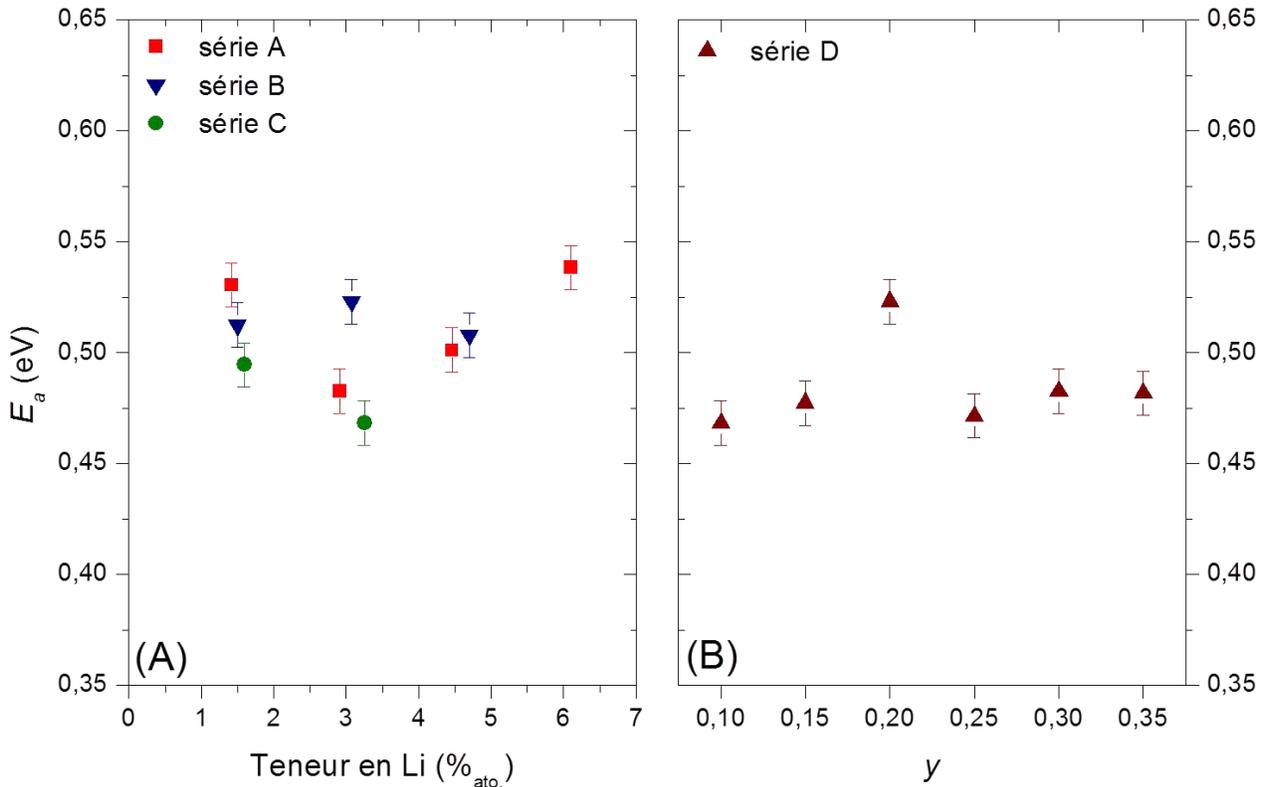


Figure 15 : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la teneur en Li pour les séries A, B et C (A) et en fonction du taux de substitution y pour la série D (B).

Une augmentation de conductivité ionique (comme dans les cas des séries A, B et C) étant généralement associés à une diminution de son énergie d'activation E_a , il est important ici d'étudier l'influence de la composition à la fois sur l'énergie de création de porteurs de charge E_c et de l'énergie de migration E_m .

- Energie de migration

Les caractérisations macroscopiques (température de transition vitreuse et volume molaire) des verres, reportées dans le **chapitre 1**, permettent d'anticiper les variations de mobilité, et donc de E_m .

Si on se reporte au modèle d'Anderson et Stuart, où tous les cations sont mobiles, E_m correspond à E_s , l'énergie nécessaire pour déformer la structure du réseau et générer un trou assez large pour que le cation puisse y passer et atteindre le prochain site. Ainsi, si la température de transition vitreuse diminue, le réseau est moins réticulé, et il y a davantage d'interstices autour de l'ion mobile. La probabilité de saut vers un prochain site est donc plus importante. De plus, le réseau est considéré comme plus facilement déformable. L'énergie à fournir pour permettre le déplacement du porteur de charge d'un site à l'autre diminue et on s'attend donc à une diminution de E_s . A l'inverse, si le volume molaire V_M diminue, cela signifie que le volume libre dans lequel les porteurs de charge se déplacent est plus faible, et l'énergie devant être fournie pour le déplacement de l'ion mobile d'un site à l'autre est plus important, on s'attend donc à une augmentation de E_s [35].

Dans le cas des séries A, B et C, on observe une forte diminution de la T_g lorsque le taux d'incorporation de LiCl augmente. La réticulation du réseau diminuant, on s'attend donc à une diminution de E_s . Cependant, on observe également une diminution du volume molaire (de l'ordre de 0,9 à 2,9 % selon la série), donc une faible diminution du volume libre. Celle-ci s'accompagnant d'une augmentation de E_s , les deux effets sont synergiques, il est donc difficile de conclure sur l'évolution de E_s avec x dans le cas des séries A, B et C.

Pour la série D, l'évolution de la T_g en fonction de y est non monotone. On observe cependant une forte diminution de celle-ci pour $0,10 \leq y \leq 0,15$, puis une ré-augmentation progressive pour $0,15 \leq y \leq 0,25$ et stagnation pour $0,25 \leq y \leq 0,35$. La réticulation du réseau est donc moindre pour $y = 0,15$. Cependant, si l'évolution du volume molaire avec y n'est pas linéaire, on peut dire que de manière globale, il diminue, cette diminution est légèrement plus importante que précédemment puisqu'elle est de 7,2 % entre $y = 0$ et $y = 0,35$. La diminution de E_s associée est donc plus importante que dans le cas des séries A, B et C. S'il est difficile de conclure sur l'effet global de la T_g et de V_M pour $0,10 \leq y \leq 0,15$, E_s devrait néanmoins augmenter pour $0,15 \leq y \leq 0,35$.

Dans le cas du modèle de l'électrolyte fort, la conduction est assurée par des ions présents dans un état métastable et la composition n'a pas d'influence sur leur mobilité ou l'énergie de migration E_m .

- Energie de création de porteur de charge

Toujours selon le modèle de l'électrolyte fort, E_c correspond à E_b , l'énergie nécessaire à l'ion pour quitter sa position d'équilibre en compensant la force électrostatique l'attirant au NBS. Si la teneur en Li augmente, la distance moyenne séparant les différents sites diminue, tout comme l'énergie coulombienne E_b .

Dans le cas de l'électrolyte faible, où tous les cations ne sont pas mobiles, la composition n'a pas d'influence sur l'énergie de migration (mobilité constante). Cependant, elle entraîne la diminution de la différence d'énergie séparant les sites d'ions mobiles et immobiles. Ainsi, à toute température, le nombre d'ions mobiles est augmenté, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité [19].

▪ Influence du nombre de sulfures non-pontants

Selon ces observations, on devrait observer une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la teneur en Li. Néanmoins, des considérations structurales sont également à prendre en compte. En effet, dans un modèle comme dans l'autre, il est admis que les ions migrent de sites proches d'un NBS, or le nombre de NBS dépend de la composition mais aussi de l'ordre local dans la matrice vitreuse.

On reporte par exemple dans le cas du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$, une augmentation de la conductivité avec la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 [36, 37]. En effet, la matrice vitreuse GeS_2 est composée d'enchaînement de tétraèdres GeS_4 connectés les uns aux autres, où tous les sulfures sont pontants (donc unités $[\text{GeS}_{4/2}]$). Or, lors de l'ajout de Li_2S à la matrice, la formation de sulfures non pontants est observée, comme illustré **Figure 16** et la matrice vitreuse est alors composée de tétraèdres où deux sulfures sont partagés, et deux ne le sont pas, soit une unité $[\text{GeBS}_{2/2}\text{NBS}_2]^{2-}$ centrée sur Ge, entourée de 3 atomes de sulfures sur l'ensemble desquels la charge est délocalisée, c'est-à-dire une charge moyenne de $-2/3$ par soufre.

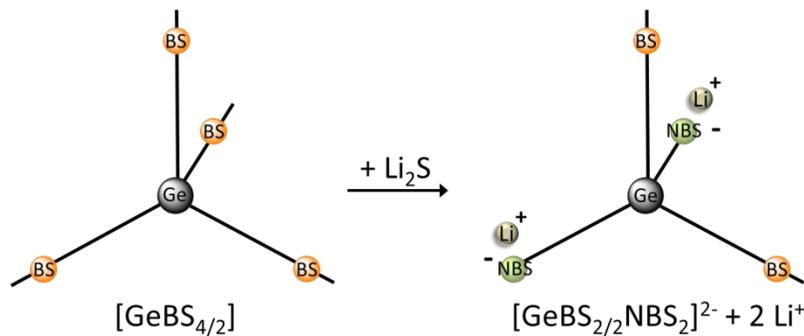


Figure 16 : Formation de NBS suite à l'incorporation de Li_2S à la matrice GeS_2 .

Lors de la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 , seuls 1,5 atomes de soufre sont apportés par atome de gallium, ce qui est insuffisant pour sa configuration tétraédrique. C'est pourquoi, la formation d'unité $[\text{GaS}_{4/2}]$ est couplée avec la diminution des NBS en faveur de BS partagés par deux atomes de Ge ou Ga. Ainsi, chaque Ga_2S_3 élimine un NBS, la charge par atome de soufre devient inférieure à $-2/3$ et le Li est moins fortement lié à son site. Il peut alors plus facilement sauter au prochain site, l'énergie de création de porteur de charge étant diminuée. C'est pourquoi une augmentation de la conductivité est observée avec la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 dans le cas du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$.

Pour le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$, le réseau vitreux est déficitaire en soufre et le rapport du nombre d'atomes de soufre sur celui de Ge ou Ga (indistinctement) est de 1,91, 1,83 et 1,77 dans le cas d'une matrice $(\text{GeS}_2)_{0,90}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,10}$, $(\text{GeS}_2)_{0,80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,20}$ et $(\text{GeS}_2)_{0,70}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,30}$. Le lithium n'étant pas ajouté sous forme de Li_2S , la formation de NBS attendue est moindre que dans le cas de $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Afin de mieux appréhender l'influence de la composition sur l'énergie de création de porteurs de charge, l'analyse structurale du système est menée dans le **chapitre 3** et le lien entre structure et propriétés électriques sera fait dans la dernière partie de celui-ci.

4.2.3. Facteur pré-exponentiel

Théoriquement, le facteur pré-exponentiel ne varie pas beaucoup en fonction de la composition et les changements de conductivité sont donc dictés par les variations d'énergie d'activation [32]. Néanmoins, le facteur pré-exponentiel est relié au nombre n_0 d'atomes de Li (mobiles et immobiles) présents dans la matrice vitreuse et on constate **Figure 17** que l'évolution de la conductivité ionique σ_i évolue de manière similaire au facteur pré-exponentiel pour les séries A, B et C.

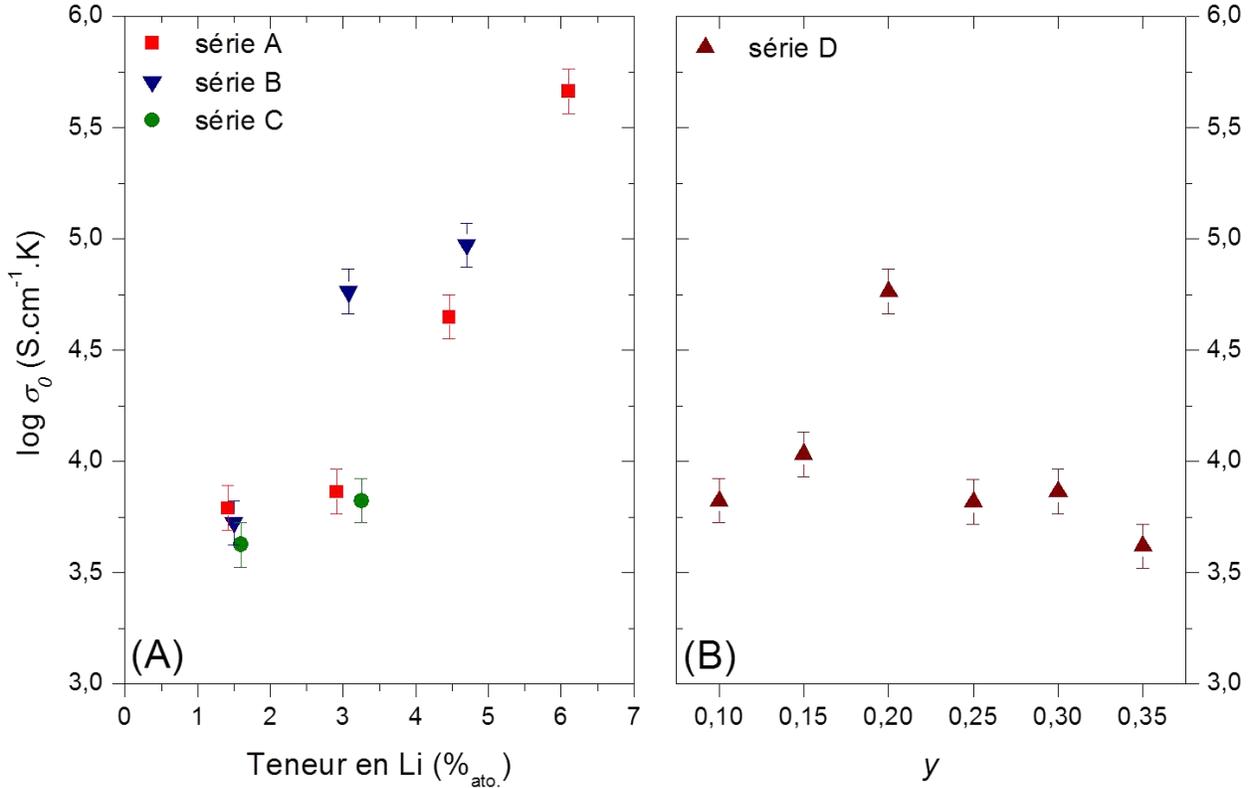


Figure 17 : Evolution du facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de la teneur en Li pour les séries A, B et C (A) et en fonction du taux de substitution y pour la série D (B).

Dans le cas de la série D, où le pourcentage atomique de lithium ne diminue que légèrement, le facteur pré-exponentiel ne varie pas de manière conséquente. Néanmoins, il augmente pour $0,10 \leq y \leq 0,20$ et diminue pour $0,20 \leq y \leq 0,35$, tout comme dans le cas de σ_i (variation très légère). Une rupture à cette tendance est observé pour $y = 0,20$ et n'est pas cohérente avec l'évolution observée pour σ_i . Cependant, la même observation est faite pour l'énergie d'activation de cet échantillon et la caractérisation électrique d'un nouvel échantillon de même composition a donné les mêmes résultats. Ce comportement pour $y = 0,20$ est également à mettre en relation avec l'évolution particulière de la température de transition vitreuse observée au **chapitre 1** pour la série D, où un minimum est observé pour $y = 0,15$. Il faudra se référer à l'analyse structurale, **chapitre 3**, pour tenter de trouver des éléments de réponse à ces écarts à la tendance, tant au niveau des propriétés thermiques qu'électriques de ce domaine de composition particulier ($y = 0,15$ à $0,20$).

CONCLUSION

Parmi les matériaux préparés, une augmentation de la conductivité a pu être observée avec l'incorporation de chlorure de lithium à la matrice vitreuse, la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 ne semble quant à elle pas avoir d'influence majeure sur la conductivité des matériaux préparés. Une conductivité ionique maximale de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ a pu être atteinte pour le verre avec la plus forte teneur en LiCl.

Contrairement à ce qui était attendu, les énergies d'activation calculées ne montrent pas d'évolution significative en fonction de la composition et ne permettent donc pas d'expliquer l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la composition, qui semble être directement liée à celle du facteur pré-exponentiel.

Par ailleurs, tout comme dans le **chapitre 1** où une évolution particulière et non monotone était observée pour la série D pour $0,10 \leq y \leq 0,25$ (minimum de T_g pour $y = 0,15$), un comportement inattendu est observé pour l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la conductivité lorsque $y = 0,20$ pour la série D. Une rupture à la monotonie de la série D est ainsi observée lorsque $y = 0,15$ à $0,20$ tant au niveau des propriétés thermiques qu'électriques et aucune explication ne peut être donnée à ce stade pour expliquer ce comportement. L'analyse structurale des échantillons du système présente donc ici un réel intérêt afin de pouvoir formuler des hypothèses expliquant ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

1. Martin, S.W., *Ionic conduction in phosphate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(8): p. 1767-1784.
2. Anderson, O.L. and D.A. Stuart, *Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 1954. **37**(12): p. 573-580.
3. Ravaine, D. and J.L. Souquet, *Thermodynamic approach to ionic conductivity in oxyde glasses. Part 1. Correlation of ionic conductivity with chemical potential of alkali oxide in oxyde glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1977. **18**(2): p. 27-31.
4. Ravaine, D. and J.L. Souquet, *Thermodynamic approach to ionic-conductivity in oxyde glasses. Part 2. Statistical-model for variations of chemical potential of constituents in binary alkali oxide glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1978. **19**(5): p. 115-120.
5. Bunde, A., M.D. Ingram, and P. Maass, *The dynamic structure model for ion-transport in glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **172**: p. 1222-1236.
6. Maass, P., A. Bunde, and M.D. Ingram, *Ion-transport anomalies in glasses*. Physical Review Letters, 1992. **68**(20): p. 3064-3067.
7. Jonscher, A.K., *Universal dielectric response*. Nature, 1977. **267**(5613): p. 673-679.
8. Ngai, K.L., R.W. Rendell, and H. Jain, *Anomalous isotope-mass effect in lithium borate glasses - comparison with a unified relaxation model*. Physical Review B, 1984. **30**(4): p. 2133-2139.
9. Ngai, K.L. and R.W. Rendell, *Basic physics of the coupling model: Direct experimental evidences*, in *Supercooled Liquids: Advances and Novel Applications*, J.T. Fourkas, et al., Editors. 1997, Amer Chemical Soc: Washington. p. 45-66.
10. Knodler, D., P. Pendzig, and W. Dieterich, *Ion dynamics in structurally disordered materials: Effects of random Coulombic traps*. Solid State Ionics, 1996. **86-8**: p. 29-39.
11. Pendzig, P. and W. Dieterich, *Dispersive transport and dipolar effects in ionic glasses*. Solid State Ionics, 1998. **105**(1-4): p. 209-216.
12. Dyre, J.C., *The random free-energy barrier model for Ac conduction in disordered solids*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(5): p. 2456-2468.
13. Dyre, J.C. and T.B. Schroder, *Universality of ac conduction in disordered solids*. Reviews of Modern Physics, 2000. **72**(3): p. 873-892.
14. Funke, K. and I. Riess, *Debye-Huckel-type relaxation processes in solid ionic conductors. 1. The model*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Neue Folge, 1984. **140**(2): p. 217-232.
15. Funke, K., et al., *First and Second Universalities: Expeditions Towards and Beyond*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2010. **224**(10-12): p. 1891-1950.
16. Funke, K. and R.D. Banhatti, *Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the MIGRATION concept*. Solid State Ionics, 2004. **169**(1-4): p. 1-8.
17. McElfresh, D.K. and D.G. Howitt, *Activation Enthalpy for Diffusion in Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(10): p. C-237-C-238.
18. Julien, C. and G.-A. Nazri, *Materials for electrolyte: Fast-ion-conducting glasses*, in *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. 1994, Springer US. p. 183-283.
19. Martin, S.W. and C.A. Angell, *DC and AC conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **83**(1-2): p. 185-207.
20. Reggiani, J.C., J.P. Malugani, and J. Bernard, *Study of glassy systems $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ ($X=\text{I, Br, Cl}$) by solution calorimetry - correlation between thermodynamic activity og AgX glass and ionic-conductivity of glass*. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1978. **75**(9): p. 849-854.

21. Levasseur, A., et al., *Synthesis and characterization of new amorphous solid electrolytes*. Solid State Ionics, 1981. **5**(OCT): p. 651-654.
22. Souquet, J., L. and D. Coppo, *Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique*. J. Phys. IV France, 1992. **02**(C2): p. 75-86.
23. Barrau, B., et al., *Synthesis and study of electrical-conductivity of glasses belonging to sodium monosulfide germanium disulfide system*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C, 1978. **287**(3): p. 43-46.
24. Randles, J.E.B., *Kinetics of rapid electrode reactions*. Discussions of the Faraday Society, 1947. **1**: p. 11-19.
25. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley Interscience, 2005.
26. Claude, G., *Use and applications of electrochemical impedance techniques*. Solartron Instruments Farnborough G.B., 1990: p. 100.
27. Ingram, M.D., *Ionic conductivity in glass*. Physics and Chemistry of Glasses, 1987. **28**(6): p. 215-234.
28. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000: Wiley.
29. Kaplan, T., L.J. Gray, and S.H. Liu, *Self-affine fractal model for a metal-electrolyte interface*. Physical Review B, 1987. **35**(10): p. 5379-5381.
30. Liu, S.H., *Fractal model for the AC-response of a rough interface*. Physical Review Letters, 1985. **55**(5): p. 529-532.
31. Tuller, H.L., D.P. Button, and D.R. Uhlmann, *Fast ion transport in oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **40**(1-3): p. 93-118.
32. Pradel, A. and M. Ribes, *Lithium chalcogenide conductive glasses*. Materials Chemistry and Physics, 1989. **23**(1-2): p. 121-142.
33. Ingram, M.D., *Ionic-conductivity in glass*. Physics and Chemistry of Glasses, 1987. **28**(6): p. 215-234.
34. Tver'yanovich, Y.S., et al., *Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcohalide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256-257**: p. 237-241.
35. Christensen, R., G. Olson, and S.W. Martin, *Ionic Conductivity of Mixed Glass Former $0.35(\text{Na}_2\text{O})+0.65[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ Glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(51): p. 16577-16586.
36. Saienga, J., et al., *Preparation and characterization of glasses in the $\text{LiI}+\text{Li}_2\text{S}+\text{GeS}_2+\text{Ga}_2\text{S}_3$ system*. Solid State Ionics, 2005. **176**(13-14): p. 1229-1236.
37. Saienga, J. and S.W. Martin, *The comparative structure, properties, and ionic conductivity of $\text{LiI}+\text{Li}_2\text{S}+\text{GeS}_2$ glasses doped with Ga_2S_3 and La_2S_3* . Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(14): p. 1475-1486.
38. Yao, W.L. and S.W. Martin, *Ionic conductivity of glasses in the $\text{MI}+\text{M}_2\text{S}+(0.1\text{Ga}_2\text{S}_3+0.9\text{GeS}_2)$ system ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ and Cs)*. Solid State Ionics, 2008. **178**(33-34): p. 1777-1784.

CHAPITRE III

Analyse structurale des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$

Sommaire

INTRODUCTION	- 79 -
1. SPECTROSCOPIE RAMAN	- 81 -
1.1. Principe.....	- 81 -
1.2. Résultats expérimentaux.....	- 83 -
1.3. Interprétation des résultats	- 86 -
2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X	- 89 -
2.1. Principe.....	- 89 -
2.2. Résultats expérimentaux.....	- 92 -
2.2.1. <i>Mesure des échantillons</i>	- 92 -
2.2.2. <i>Traitement du signal EXAFS</i>	- 93 -
2.2.3. <i>Résultats – cas d'une contribution unique</i>	- 94 -
2.2.4. <i>Résultats – cas de contributions multiples</i>	- 99 -
3. DIFFRACTION DES RAYONS-X HAUTE ENERGIE (HEXRD) ET DIFFUSION NEUTRONIQUE (ND) ..	- 104 -
3.1. Principe de la mesure en HEXRD et ND.....	- 106 -
3.1.1. <i>Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (ND)</i>	- 106 -
3.1.2. <i>Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (HEXRD)</i>	- 108 -
3.1.3. <i>Détermination du facteur de structure $S(Q)$ - HEXRD et ND</i>	- 110 -
3.1.4. <i>Détermination de la fonction de corrélation totale $T(r)$ - HEXRD et ND</i>	- 111 -
3.2. Influence du taux d'incorporation de LiCl (ND)	- 115 -
3.2.1. <i>Facteurs de structure $S(Q)$</i>	- 115 -
3.2.2. <i>Fonctions de corrélation totale $T(r)$</i>	- 117 -
3.3. Influence du taux de substitution $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ (ND)	- 121 -
3.3.1. <i>Facteurs de structure $S(Q)$</i>	- 121 -
3.3.2. <i>Fonctions de corrélation totale $T(r)$</i>	- 123 -
3.4. Diffusion Neutronique et substitution isotopique	- 126 -
3.4.1. <i>Principe</i>	- 126 -
3.4.2. <i>Facteurs de structure $S(Q)$</i>	- 127 -

3.4.3. Fonctions de corrélation totale $T(r)$	- 127 -
4. RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES	- 129 -
CONCLUSION	- 131 -
BIBLIOGRAPHIE	- 133 -

INTRODUCTION

L'analyse structurale des matériaux permet d'obtenir une meilleure compréhension de leurs propriétés physico-chimiques. Néanmoins, dans le cas des matériaux amorphes, l'absence d'ordre à longue distance et de périodicité rend les mesures structurales ainsi que l'interprétation des résultats complexes. La non-répétition des motifs structuraux à longue distance rend une approche statistique nécessaire. La structure du matériau ne pouvant alors pas être déterminée sans ambiguïtés, il est important de coupler plusieurs techniques d'analyse structurale, afin de pouvoir recouper les informations obtenues et ainsi obtenir une image la plus précise possible de l'arrangement structural. Cet arrangement est lui-même défini par trois types d'ordres [1] :

- **Ordre à courte distance** (distances de 2 à 5 Å, **Figure 1-A**) : c'est l'arrangement local autour de l'atome, définissant des polyèdres de coordination composant l'ordre local des matériaux amorphes. L'ordre local est alors à la fois défini par le nombre N_j de plus proches voisins j entourant l'atome i , la longueur de liaison R_{ij} associée, ainsi que l'angle θ_{ijk} entre les liaisons $i-j$ et $i-k$ (l'atome k pouvant être de nature différente à l'atome i).
- **Ordre à moyenne distance** (distances de 5 à 20 Å, **Figure 1-B**) : plus controversé, il considère l'arrangement des polyèdres entre eux à petite, moyenne, et grande échelle :
 - A petite échelle (≈ 5 Å) : il est donné par le type de connexion des tétraèdres (par les sommets, les arêtes ou les faces). Il s'agit ici de corrélations entre deux polyèdres, c'est-à-dire 3 atomes. L'arrangement local et l'orientation des polyèdres entre eux varient d'une configuration à l'autre, cet ordre peut être décrit par l'angle diédral ϕ (ou angle de torsion) et par la distribution de l'angle interpolyédral θ .
 - A moyenne échelle (5 à 8 Å) : l'ordre est associé à la corrélation entre paires d'angles diédraux préférentiels. Il s'agit donc de corrélations entre 3 polyèdres, c'est-à-dire 5 atomes. L'ordre est associé à la formation d'anneaux réguliers ou de clusters tridimensionnels de polyèdres.
 - A grande échelle (8 à 20 Å) : il est possible d'appréhender la dimensionnalité du réseau, 1, 2, ou 3, où les polyèdres peuvent s'arranger localement sous forme de chaînes (1), de couches (2), ou de manière tridimensionnelle (3).
- **Ordre à longue distance** : les matériaux amorphes ne présentent pas de périodicité à longue distance. Il concerne alors ici les fluctuations de densité ou de composition pouvant être observées dans le cas de séparations de phase.

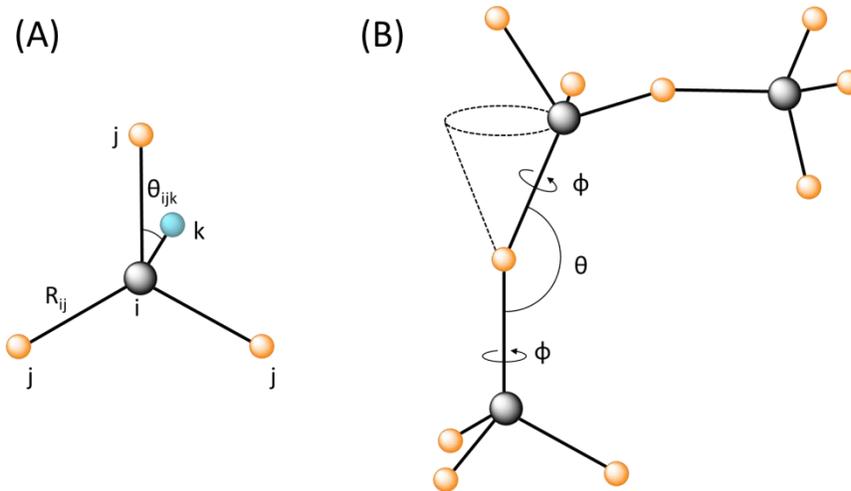


Figure 1 : Représentation schématique de l'ordre à courte distance (A) et à moyenne distance (B).

Dans le cadre de ce travail, plusieurs types d'analyses structurales ont été menés pour tenter de résoudre la structure locale des verres du système étudié. Dans la première partie, la spectroscopie Raman est utilisée afin de sonder l'ordre local et l'arrangement des polyèdres entre eux. Dans un second temps, l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est utilisé afin de sonder les premiers voisins. L'analyse étant sélective, il est possible de sonder spécifiquement l'ordre à courte distance autour du Ga ou du Ge, et ainsi de distinguer leurs contributions à l'arrangement du réseau vitreux. Dans la troisième partie, des mesures par diffusion neutronique (ND) et par diffraction des rayons-X haute énergie (HEXRD – High Energy X-Ray Diffraction) sont menées afin de sonder l'ordre à courte et moyenne distance. Ainsi la complémentarité de ces deux dernières techniques d'analyses, couplées à la substitution isotopique opérée sur le lithium pour la ND, permet d'émettre des hypothèses sur l'arrangement des différents éléments au sein de ces verres. Enfin, dans une dernière partie, le lien sera fait entre les considérations structurales et les propriétés macroscopiques, d'une part, et électriques, d'autre part.

1. SPECTROSCOPIE RAMAN

1.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale, permettant d'étudier les modes de vibration du matériau, correspondant à des transitions d'énergie permises entre différents niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule. L'observation de ces phénomènes repose sur l'interaction entre les photons d'une puissante source lumineuse monochromatique, généralement une source laser, et le matériau. Le spectre Raman est obtenu par la mesure des différences de fréquences entre la radiation incidente et la radiation diffusée par le matériau. Elle repose sur la variation de polarisabilité de la molécule. Le principe de la spectroscopie Raman est décrit brièvement ci-dessous, une description plus complète est donnée dans l'ouvrage de référence de McAfee [2].

Lorsque l'échantillon est exposé à une radiation excitatrice de fréquence ν_0 , une faible fraction des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Le matériau est porté à un niveau d'énergie virtuel et une radiation est réémise, puis collectée et analysée par un détecteur. Cette radiation est composée de deux types de signaux : le premier signal, très majoritaire, implique environ 1 photon sur 10 000. Ces photons sont diffusés élastiquement, c'est-à-dire sans changement d'énergie par rapport à la source : c'est la diffusion Rayleigh. Le deuxième signal, implique quant à lui approximativement 1 photon sur 100 000 000. Ceux-ci sont diffusés inélastiquement, c'est-à-dire avec une perte d'énergie. En effet, les photons interagissent avec la matière, qui absorbe ou leur cède de l'énergie. Le photon diffuse alors à une fréquence ν_d , différente de la fréquence de la radiation excitatrice ν_0 : c'est l'effet Raman. L'effet Raman se distingue en deux types de diffusions Raman :

- si $\nu_d < \nu_0$ c'est la diffusion Raman Stokes,
- si $\nu_d > \nu_0$ c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans le cas de la diffusion Raman Stokes, la molécule, dans un état vibrationnel fondamental, absorbe une partie du rayonnement incident, pour passer à un état excité virtuel : c'est l'excitation vibrationnelle. La diffusion du photon s'accompagne donc d'une perte d'énergie et $h\nu_d = h\nu_0 - h\nu_{vib}$. Sa vibration est déplacée à une fréquence plus faible. A l'inverse, la diffusion Raman anti-Stokes implique que la molécule soit déjà dans un état excité, puis cède une partie de son énergie en retournant à son état vibrationnel fondamental : c'est la désexcitation vibrationnelle. Le photon gagne en énergie $h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_{vib}$, et sa vibration est déplacée à plus haute fréquence. Les raies Raman Stokes et anti-Stokes sont donc symétriques par rapport à la raie Rayleigh, comme illustré **Figure 2**. Selon la distribution de Boltzmann, les modes vibrationnels de basse énergie sont les plus peuplés et par conséquent, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes et sont les plus utilisées pour l'analyse du signal Raman.

Plusieurs caractéristiques de ces bandes Raman doivent être prises en compte dans le traitement du signal :

- leur position, directement reliée à la fréquence caractéristique du mode de vibration considéré,

- leur intensité, liée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration considéré,
- leur état de polarisation, renseignant sur la symétrie du mode correspondant.

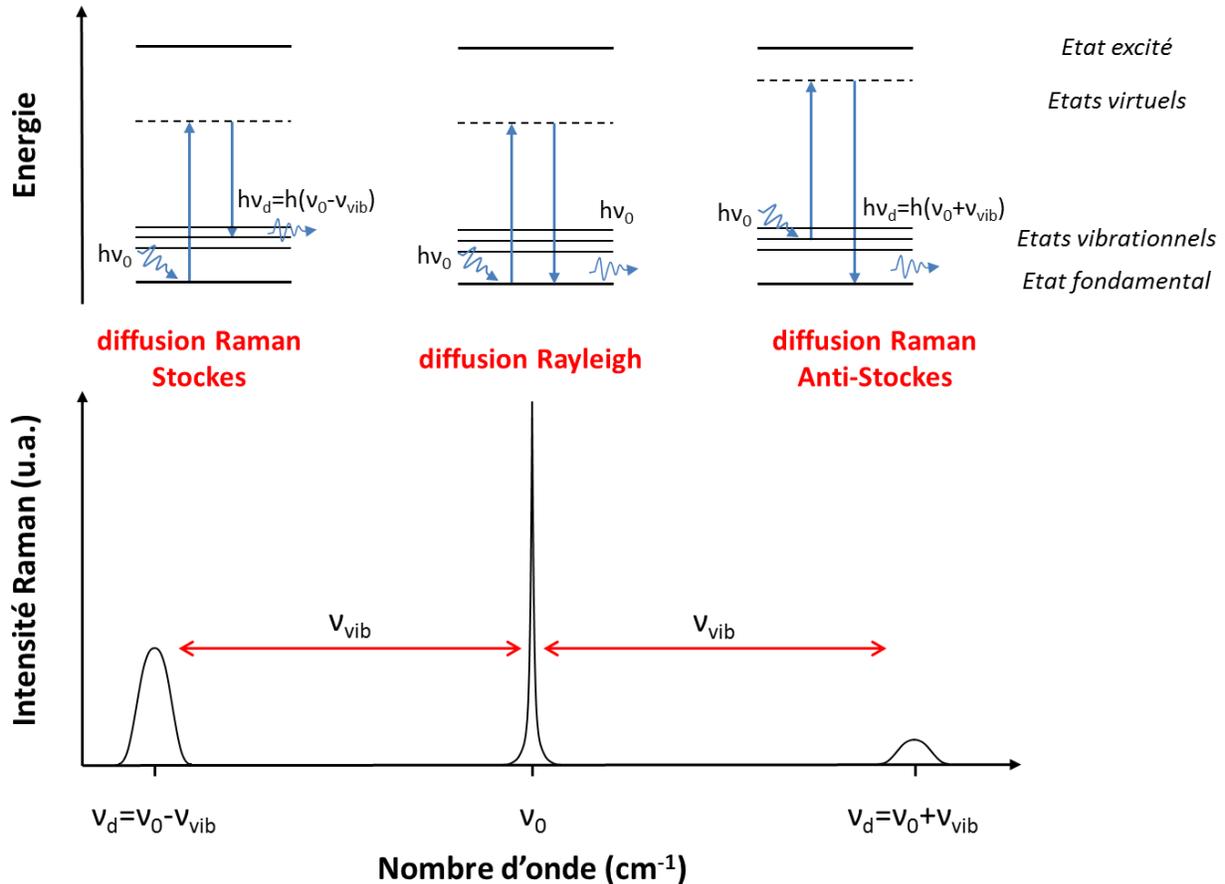


Figure 2 : Représentation énergétique et représentation schématique du signal Raman : phénomènes de diffusion Raman Stokes, Rayleigh et Raman anti-Stokes.

La position des bandes de diffusion Raman est directement liée aux fréquences de vibration des liaisons. Cette fréquence caractéristique peut être estimée en appliquant la loi de Hooke. La relation (3.1), dérivée de celle-ci, permet d'établir la relation entre la fréquence d'oscillation ν , le type de liaison ainsi que la nature des atomes impliqués dans celle-ci :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

avec c , la vitesse de la lumière et ν la fréquence de vibration, fonction à la fois de la constante de force k de la liaison et de la masse réduite μ des atomes 1 et 2 où $\mu = \frac{(m_1 \times m_2)}{(m_1 + m_2)}$.

On s'attend alors à une augmentation de la fréquence de vibration ν avec la force de la liaison et à sa diminution lorsque la masse des atomes impliqués augmente.

1.2. Résultats expérimentaux

Dans le cas du système étudié $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$, la matrice vitreuse est principalement constituée de GeS_2 , substitué par une proportion $0,1 < y < 0,35$ de Ga_2S_3 , à laquelle peut être incorporé jusqu'à $x = 20\%_{\text{mol.}}$ de LiCl . Le constituant principal reste donc le formateur de réseau GeS_2 , s'arrangeant principalement en tétraèdres $[\text{GeS}_4]$.

Pour un système polyatomique à N atomes, le nombre de degrés de liberté de mouvement est de $3N$, et celui de degrés de liberté de vibration de $3N-6$ (cas d'une molécule non-linéaire). Ces mouvements, où tous les atomes de la molécule vibrent à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes en passant simultanément par leur position d'équilibre, sont appelés modes de vibration normaux. Dans le cas du système étudié ici, ils sont au nombre de 9. La symétrie des groupes permet de déterminer que dans le cas de tétraèdres $[\text{XY}_4]$ de symétrie T_d , seuls 4 modes de vibration normaux sont actifs en spectroscopie Raman [3] : le mode de vibration fondamentale A_1 (ν_1), qui correspond à l'élongation symétrique du tétraèdre $[\text{GeS}_4]$, le mode E (ν_2) à sa déformation symétrique, et les modes F_2 à son élongation antisymétrique (ν_3) et à sa déformation antisymétrique (ν_4), comme illustré **Figure 3**.

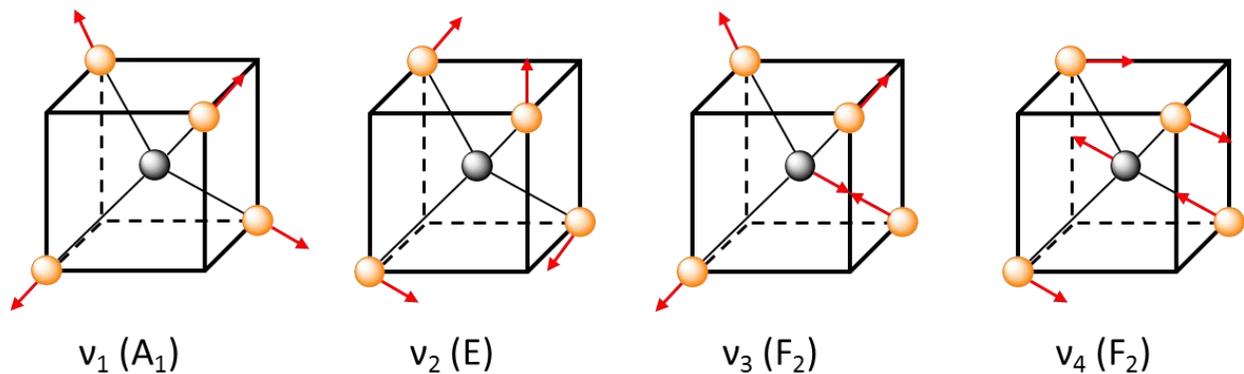


Figure 3 : Modes de vibration actifs en Raman d'un tétraèdre (XY_4)

Pour le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, les unités structurales de base constituant le réseau sont des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$. Le gallium et le germanium étant voisins dans le tableau périodique, leurs masses molaires sont comparables ($M_{\text{Ga}} = 69,723 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Ge}} = 72,64 \text{ g.mol}^{-1}$). Il s'ensuit, d'après la relation (3.1), que leurs tétraèdres ont des fréquences de vibration comparables. Ainsi, sur le spectre Raman, les bandes propres à un même mode de vibration se superposent pour n'en former qu'une, élargie. Par conséquent, il est difficile de dissocier les contributions Ga ou Ge en spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été mesurés à l'Université de Yamagata (Japon) dans le cadre d'une mobilité internationale de 3 mois, financée par la région Bretagne, avec le concours du professeur Takeshi USUKI.

Un microscope Raman Termo Scientific DXR est utilisé et la mise au point est faite à la surface des échantillons, préalablement polis en parallélépipèdes à l'aide d'un objectif x100. Ils sont ensuite excités

par une source laser opérant à $\lambda = 523$ nm et de 10 mW de puissance. La mesure est effectuée en 10 acquisitions de 10 secondes chacune.

La **Figure 4** représente un spectre Raman caractéristique du système étudié. Les différentes contributions peuvent être associées à 4 entités principales présentes dans le réseau vitreux et sont identifiées comme les unités type-éthane (ETH) [4, 5], les unités tricluster (TRI), ainsi que des tétraèdres partagés dans un cas par le sommet (CS : "corner sharing") ou dans l'autre par l'arête (ES : "edge-sharing") [4, 6, 7].

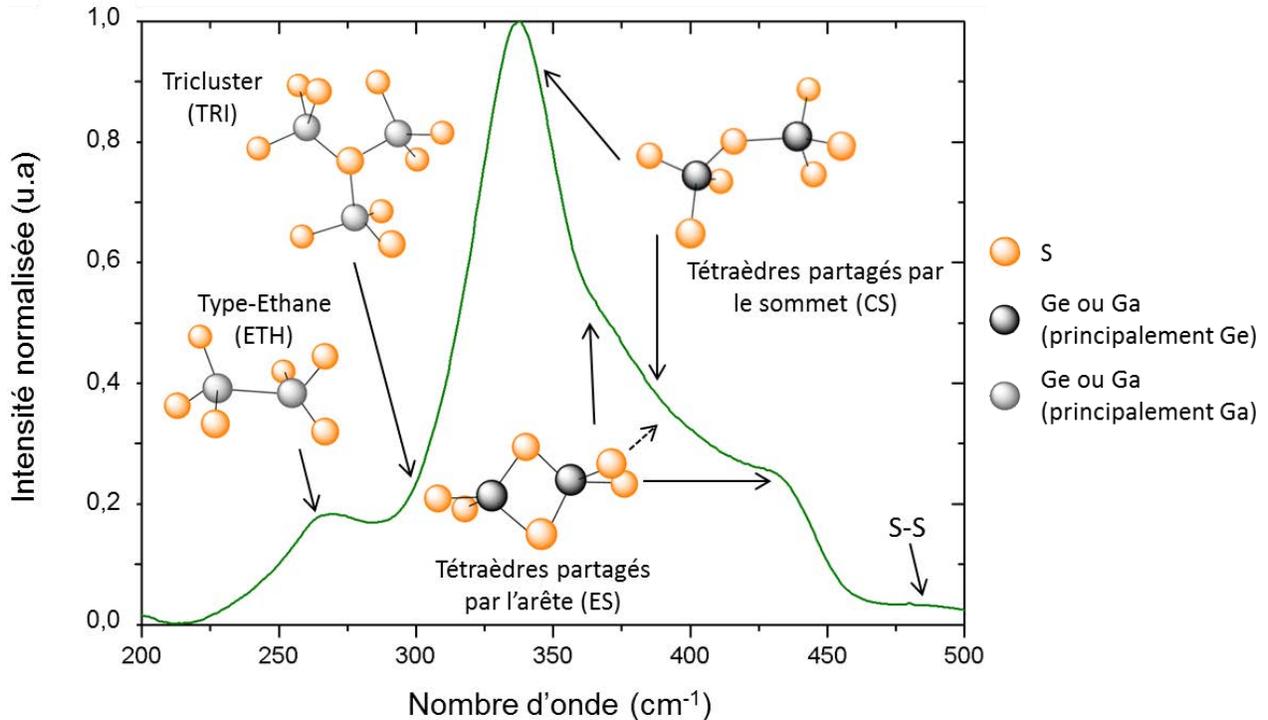


Figure 4 : Spectre Raman caractéristique du système étudié et association des entités structurales constitutives de l'ordre local à leur(s) bande(s) de vibration caractéristique(s).

Dans un premier temps, on constate que les tétraèdres $[GeS_{4/2}]$ et $[GaS_{4/2}]$ sont associés à plusieurs bandes de vibrations dans le spectre Raman. Ainsi, la bande la plus intense, située aux alentours de 337 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Ge(Ga)-S A_1 dans les tétraèdres $[Ge(Ga)S_{4/2}]$ partagés par les sommets (CS) [8, 9].

Les deux épaulements situés à 368 cm^{-1} et 431 cm^{-1} sont quant à eux attribués aux vibrations des liaisons Ge(Ga)-S dans les tétraèdres $[Ge(Ga)S_{4/2}]$ partagés par les arêtes (ES) [10]. La première étant la bande compagnon A_{1c} de la bande A_1 , également attribuée à la vibration d'élongation symétrique des Ge(Ga)-S mais dans les entités ES plutôt que CS [11, 12]. La seconde correspond à l'élongation antisymétrique F_2 des liaisons Ge(Ga)-S [4, 13]. Un autre épaulement est observable autour de 394 cm^{-1} . Des calculs *ab initio* ont démontré qu'il résultait à la fois d'une contribution des ES et des CS [4, 14].

Dans un second temps, on peut également constater que tous les modes de vibration représentés sur le spectre Raman ne sont pas attribués à des entités tétraédriques $[GeS_{4/2}]$ ou $[GaS_{4/2}]$. En effet, le premier épaulement net, vers 270 cm^{-1} peut être attribué au mode de vibration d'élongation antisymétrique des liaisons homopolaires $Ga(Ge)-Ga(Ge)$ dans les unités de type éthane $[S_{3/2}-Ga(Ge)-Ga(Ge)-S_{3/2}]$, dont la liaison homolaire serait principalement composée d'atomes de Ga [9, 15-17]. En effet, les bandes ETH du Ga sont centrées à 267 cm^{-1} quand celles du Ge sont légèrement décalées vers 257 cm^{-1} [18, 19]. Enfin, pour permettre de reconstruire correctement le spectre Raman à partir de Gaussiennes attribuées à chaque mode de vibration, il est nécessaire de rajouter une contribution autour de 310 cm^{-1} . Cuisset *et al.* ont récemment démontré que cette contribution peut être assignée aux vibrations des liaisons $Ga(Ge)-S$ dans des entités centrées sur un soufre tricoordiné : les triclusters TRI, qui peuvent s'écrire $[GaS_{1/3}S_3/p]_3$, avec $p = 2$ ou 3 [16].

On peut également noter la faible contribution de liaisons homopolaires S-S près de 480 cm^{-1} . Celles-ci peuvent se présenter soit sous la forme de chaînes S_n , soit sous forme d'anneaux S_8 , comme reporté dans la littérature pour les verres riches en soufre [4, 7, 10, 20, 21]. Elles peuvent également être attribuées à des liaisons homopolaires S-S localisées [14].

Afin de pouvoir étudier l'influence de la composition sur la contribution relative de chaque entité à l'ordre local, les échantillons des séries A, B et D ont été analysés de manière systématique et les spectres obtenus sont normalisés sur la contribution la plus intense, localisée autour de 337 cm^{-1} .

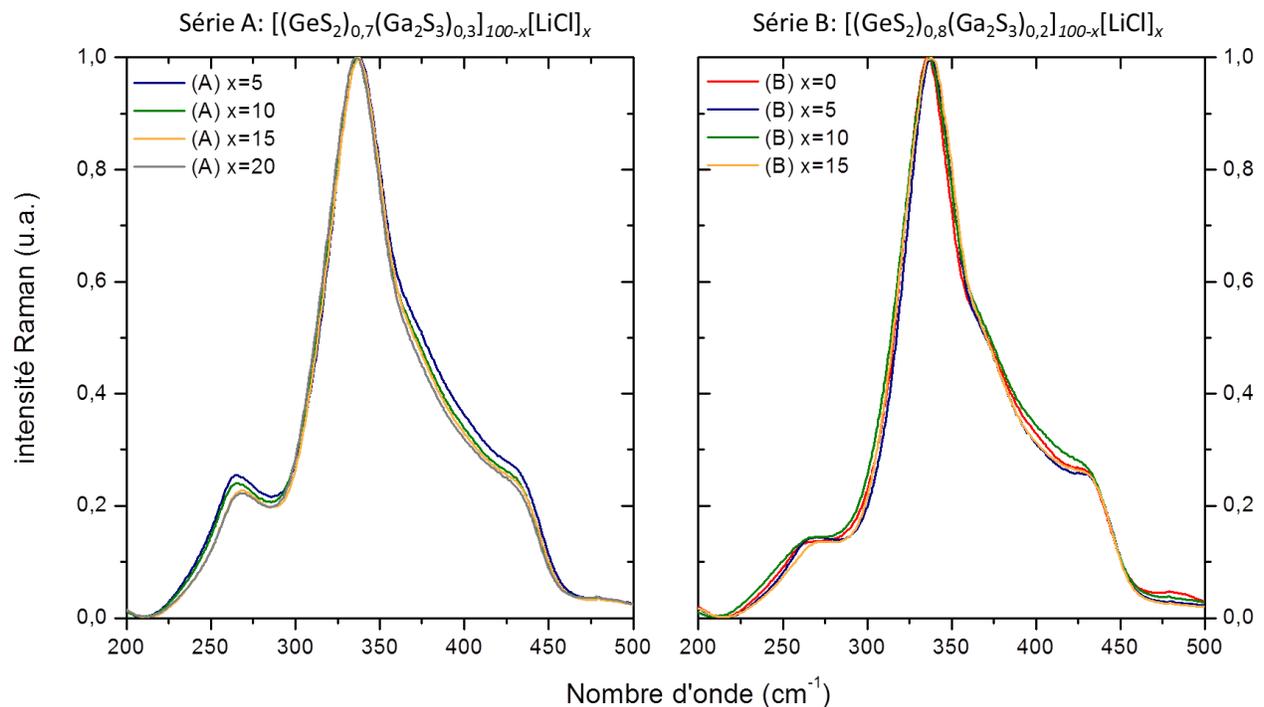


Figure 5 : Influence du taux d'incorporation de LiCl (x) sur l'allure du spectre Raman pour les séries A et B.

La Figure 5 illustre l'influence du taux d'incorporation de LiCl (x) sur la contribution des différentes entités structurales au réseau vitreux pour les séries A et B. Aucune variation significative n'est notée

dans le cas de la série B. En revanche, une légère diminution et déplacement vers de plus grands nombres d'onde de la contribution de ETH ainsi qu'une diminution des contributions ES sont observées lorsque le taux d'incorporation x augmente pour la série A.

Pour la série D, en revanche, la **Figure 6** met en évidence la forte influence du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 (y) notamment sur la contribution des ETH, qui augmente avec y . La comparaison avec le spectre Raman du verre de GeS_2 confirme cet effet puisqu'en absence de Ga_2S_3 aucune contribution ETH (ni TRI) n'est visible. En outre, l'élargissement des bandes de vibration attendu, relatif à la superposition des vibrations des tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ et des tétraèdres $[\text{GeS}_2]$, est mis en évidence.

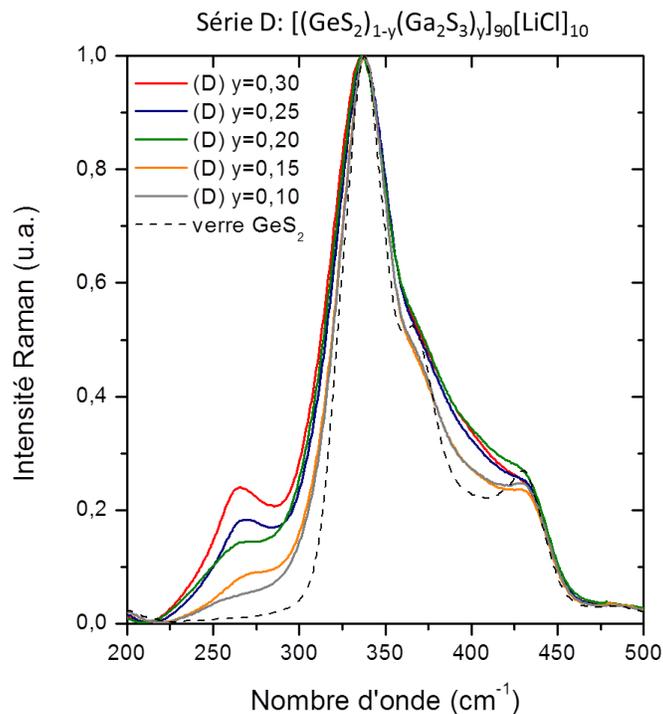
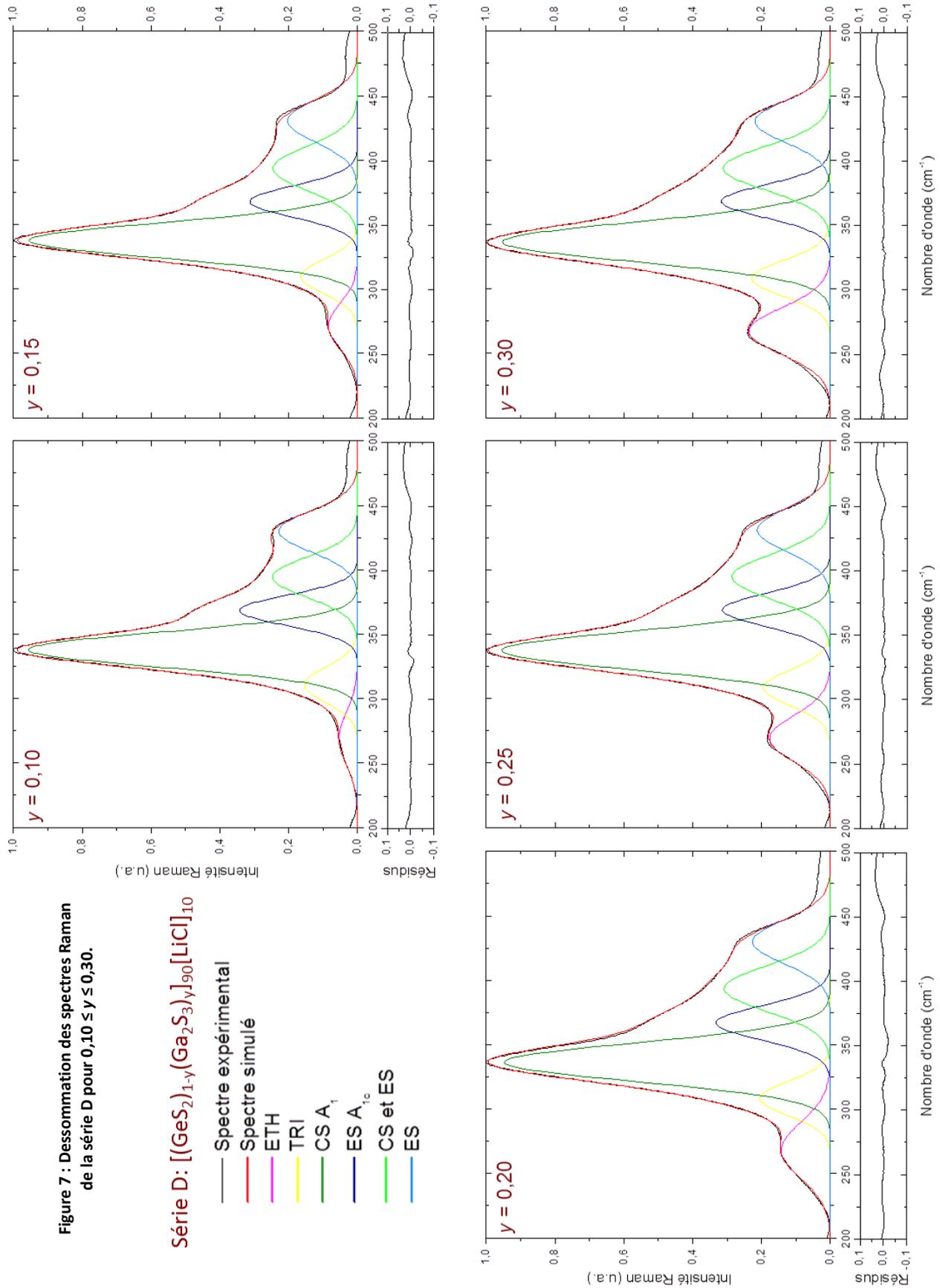


Figure 6 : Influence du taux de substitution $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (y) sur l'allure du spectre Raman pour les séries A et B.

1.3. Interprétation des résultats

Afin de mieux comprendre l'influence de la substitution du GeS_2 par Ga_2S_3 sur l'ordre local, l'ensemble des spectres Raman obtenus pour les échantillons de la série D ont été dessommés **Figure 7** en utilisant 6 Gaussiennes, chacune étant attribuée à l'un des 6 modes de vibration associés aux 4 entités structurales constituant le réseau vitreux. Le résidu, c'est-à-dire la différence entre le spectre Raman expérimental et le spectre simulé par les 6 Gaussiennes est également représenté en-dessous de chaque dessommation correspondante. Il est ensuite possible de quantifier, en pourcentages relatifs, l'évolution de la contribution de chaque entité structurale au réseau vitreux pour une composition donnée. La **Figure 8** permet alors de mettre en évidence l'influence de y sur la répartition des contributions relatives de chaque entité structurale dans le réseau vitreux.



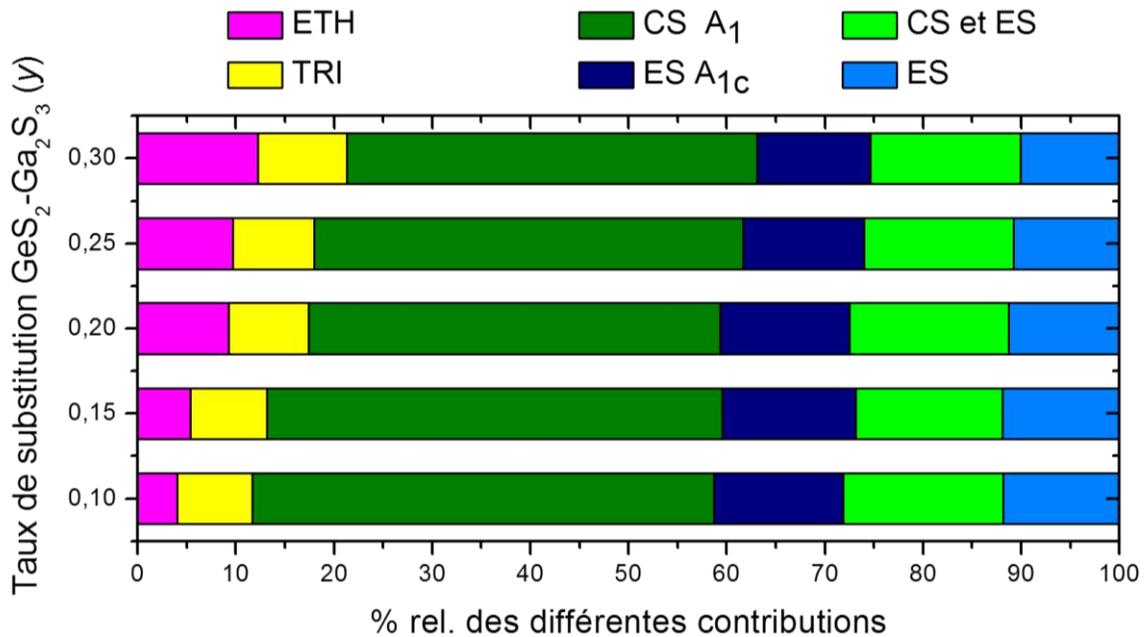


Figure 8 : Evolution de la contribution relative de chaque entité structurale dans le réseau vitreux en fonction du taux de substitution $GeS_2-Ga_2S_3$ (y) pour la série D.

La **Figure 8** met en évidence que la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 s'accompagne principalement par une augmentation de la contribution relative des entités type éthane. La proportion des autres entités n'est que légèrement affectée par y et seule une légère augmentation de la contribution des unités tricluster au réseau vitreux semble apparaître. En d'autres termes, la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 est caractérisée par la formation de ETH préférentiellement aux unités tétraédriques CS et ES.

Une telle augmentation s'explique par l'absence de sulfures non-pontants excédentaires. En effet, la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 s'accompagne généralement par la formation de tétraèdres $[GaS_{4/2}]$. Or, le Ga_2S_3 n'apporte du soufre qu'au ratio de 1,5 pour 1 Ga quand le GeS_2 en apporte 2 pour 1 Ge. Ceci signifie qu'inversement au GeS_2 , qui a assez de S pour former des tétraèdres $[GeS_{4/2}]$, le Ga_2S_3 a besoin d'un apport en S pour pouvoir conserver sa configuration tétraédrique. Le soufre peut être disponible soit sous forme de chaînes ou d'anneaux de soufre pontant, soit sous forme de soufre non-pontant. Or, d'une part, on peut observer **Figure 5** et **Figure 6** que la bande de vibration associée aux liaisons entre sulfures pontants S-S est très faible et ne change pas avec le taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 . Ce n'est donc pas une source de S pour la formation de tétraèdres $[GaS_{4/2}]$. D'autre part, il faut se souvenir de l'observation faite dans le **chapitre 2** : la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 , contrairement à ce qui est observé dans la littérature, ne s'accompagne pas d'une augmentation de la conductivité ionique pour un taux constant de LiCl. Or, cette augmentation de σ_i est généralement attribuée à la diminution du taux de sulfures non-pontants dans le verre. Cette observation laisse donc penser que les sulfures non-pontants ne sont pas en proportion adéquate pour participer à la formation de tétraèdres $[GaS_{4/2}]$. Ainsi, c'est la formation préférentielle d'ETH, comportant une liaison homopolaire Ga-Ga (ou Ge-Ge, ou hétéropolaire Ge-Ga), et ne nécessitant qu'un ratio de 1,5 S pour 1 Ga (comme Ga_2S_3) qui permet au Ga de conserver sa coordinence 4.

Pour la série A, la littérature permet d'expliquer la légère diminution de la contribution de ETH observée **Figure 5** avec l'incorporation de LiCl. En effet, il faut considérer la formation d'entités structurales $[GaS_{3/2}Cl]$, se créant avec l'incorporation de chlorures, préférentiellement à une petite proportion de tétraèdres $[GaS_{4/2}]$. Ce phénomène est également observé dans la littérature pour des systèmes similaires [22, 23]. L'incorporation de chlorures au réseau vitreux peut alors entraîner une légère fragmentation du réseau vitreux en clusters de taille limitée, s'accompagnant de l'affinement des bandes de vibration concernées. Dans le cas de la série A, c'est la bande associée aux ETH, et non pas CS ou ES qui est concernée par cet affinement de bande, accompagné par une légère diminution de la contribution. Un raisonnement similaire peut être appliqué et permet l'annonce de deux hypothèses. Dans le premier cas, la formation d'entités structurales $[GaS_{3/2}Cl]$, vibrant à 320 cm^{-1} est considérée. Un Cl venant remplacer un S, c'est comme si le taux de Ga par rapport à S était moindre. Les S disponibles permettent alors de retenir la coordinence 4 autour du Ga dans les ES et CS plutôt que par formation de liaison homopolaire dans les ETH, dont la contribution diminue alors [24, 25]. Dans l'autre cas, l'incorporation de chlorures permet la formation d'entités structurales $[Ga_2S_{5/2}Cl]$, de manière similaire à $[GaS_{3/2}Cl]$, ce qui, dans les deux cas, induit la fragmentation du réseau. Il s'ensuit donc également une légère fragmentation du réseau et affinement de la bande ETH.

2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

Les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS - X-ray Absorption Spectroscopy) permettent d'étudier l'environnement atomique et la structure électronique de l'atome sondé de manière sélective. La caractérisation de l'environnement atomique de l'atome sondé donne notamment accès à la nature, distance et nombre d'atomes voisins. De plus, l'insensibilité des techniques XAS aux grandes distances interatomiques les rendent très précises pour l'investigation de l'environnement immédiat comparé aux autres techniques de diffraction X. La XAS est donc particulièrement intéressante dans le cas du système étudié où les contributions du Ge et du Ga, voisins dans le tableau périodique, sont confondues dans la plupart des types d'analyse structurale pouvant être utilisés. Le principe de la technique est brièvement décrit ci-dessous, des informations plus détaillées sont accessibles dans les ouvrages de références [26, 27].

2.1. Principe

Les techniques de spectroscopie XAS reposent sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'excitation d'électrons des couches profondes (K, L_I, L_{II} ...) de l'atome sondé (atome absorbeur) par absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$. Les diffusions élastique et inélastique en XAS étant négligeables, l'interaction entre le photon X éjecté et la matière est principalement dominée par l'absorption, et seul un changement d'intensité est observé.

Le spectre XAS est alors défini par l'évolution du coefficient d'absorption linéaire des rayons X μ , en fonction de l'énergie du faisceau incident. D'un point de vue expérimental, $\mu(E)$, est calculé à partir des

intensités mesurées du faisceau incident I_0 et de l'intensité transmise I à travers l'échantillon d'épaisseur x en s'appuyant sur la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$I(t) = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (3.2)$$

Selon l'énergie du photon incident $h\nu$, le spectre d'absorption $\mu(E)$ présente des discontinuités, ou seuils d'absorption (d'énergie E_0). Ceux-ci sont attribués aux transitions d'un électron de niveau de cœur (K, L, L_{II}...), vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi, s'accompagnant de la création d'un trou dans les couches profondes de l'atome sondé. Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques interviennent et modifient l'allure du signal XAS (**Figure 9**) :

- **($E_{h\nu} < E_0$)**
A basse énergie, avant le seuil, l'énergie du photon incident $E_{h\nu}$ est inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 (énergie seuil de l'atome absorbeur) et la transition d'un électron de niveau de cœur de l'atome absorbeur n'est pas possible. Puisque la mesure est effectuée en transmission, le coefficient d'absorption est non nul, c'est pourquoi on observe une diminution monotone de l'absorption avec l'énergie incidente : c'est le fond continu μ_c .
- **$E_{h\nu} - E_0 \leq 50\text{eV}$**
Lorsque l'énergie du photon se rapproche de E_0 , elle devient suffisante pour éjecter un électron d'une couche de cœur vers les premiers niveaux complètement ou partiellement inoccupés, au-dessous du niveau de Fermi. C'est le pré-seuil, dont la position et l'aire intégrée permettent de caractériser l'état d'oxydation et la coordinence moyenne de l'atome absorbeur. En se rapprochant encore de E_0 , une augmentation rapide du coefficient d'absorption est observée : c'est le seuil, correspondant à l'ionisation des niveaux de cœur. L'énergie des photons incidents est suffisante pour éjecter un électron (photoélectron) vers le continuum d'énergie avec une énergie cinétique $E_c = E_{h\nu} - E_0$ faible et un libre parcours moyen élevé. Des phénomènes de diffusion multiple, d'ordre ≥ 3 interviennent alors avec les atomes voisins (**Figure 10**). C'est le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), qui s'étend de quelques eV avant le seuil à 50 eV après. Il donne alors accès aux structures fines et complexes, et est à la fois sensible à l'environnement atomique à courte distance (premiers voisins) et à moyenne distance (3 à 15 Å).
- **$E_{h\nu} - E_0 \geq 50\text{eV}$**
Au-delà du seuil, pour $E_{h\nu}$ supérieure de 50eV au seuil d'absorption, les électrons de cœur sont éjectés vers les états du continuum délocalisés avec une plus grande énergie cinétique. Leur libre parcours moyen étant plus faible, le photoélectron éjecté est soumis à des effets de diffusion simple, d'ordre 2, majoritairement avec les premiers ou seconds voisins (**Figure 10**). Une partie de l'onde photoélectronique est rétrodiffusée élastiquement par ceux-ci et vient s'ajouter à l'onde émise par le photoélectron sous forme d'interférences. C'est le signal EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), qui s'étend jusqu'à 1000eV ou plus au-dessus du seuil. On obtient alors un spectre d'absorption $\mu(E)$, oscillant autour de $\mu_0(E)$. $\mu_0(E)$ représentant le spectre d'absorption autour du seuil dans le cas d'un atome isolé, et donc exempt de phénomènes d'interférence. L'analyse des oscillations du signal EXAFS donne accès, pour l'atome absorbeur, à la nature des atomes voisins, leur distance, leur nombre...

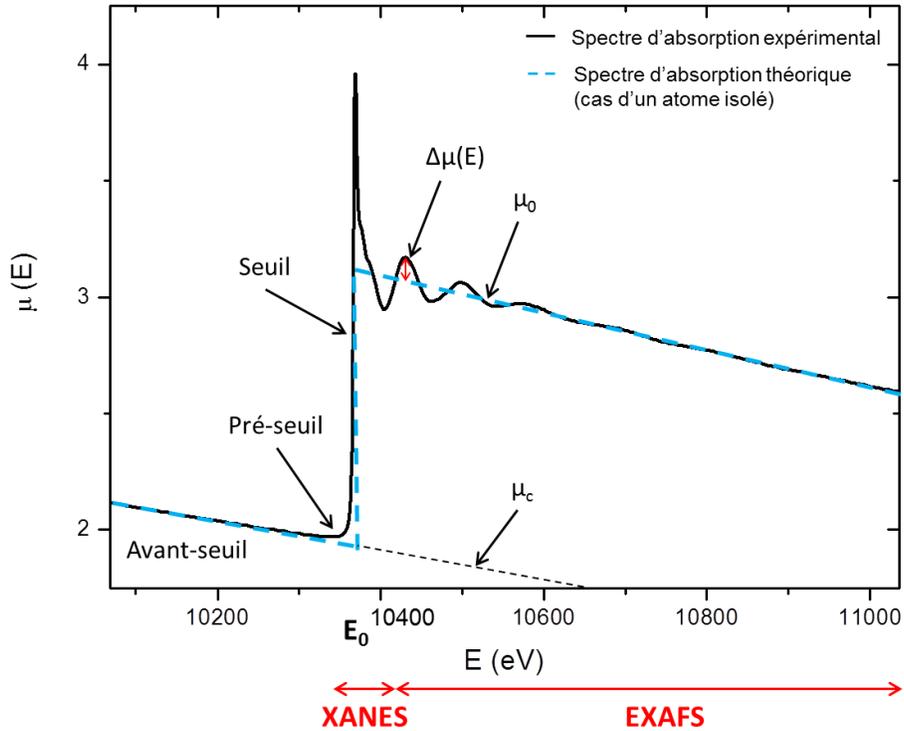


Figure 9 : Spectre d'absorption X caractéristique du système étudié autour du seuil d'absorption K du Ga.

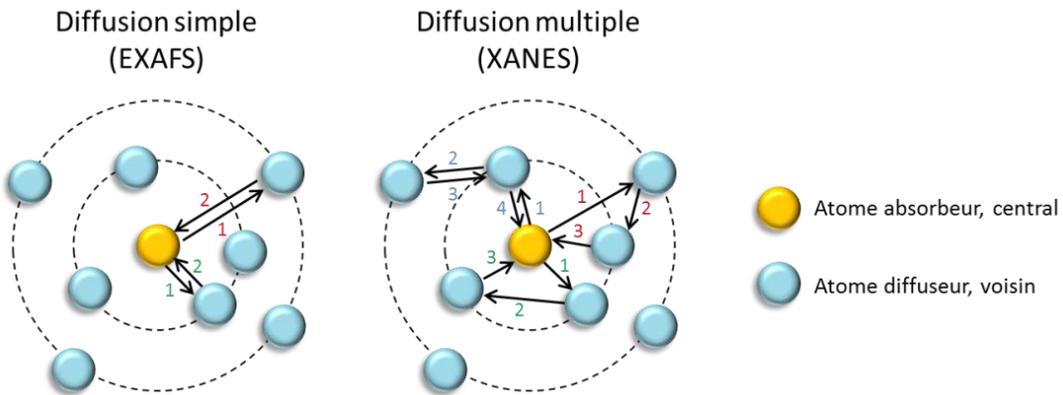


Figure 10 : Représentation schématique des phénomènes de diffusion simple (ordre 2) et multiple (ordre ≥ 3).

Dans le cas du spectre EXAFS, la soustraction de la fonction d'absorption atomique $\mu_0(E)$ au spectre d'absorption expérimental $\mu(E)$ et sa normalisation, en tenant compte du fond continu $\mu_c(E)$ permet d'isoler la composante $\chi(E)$, décrivant les oscillations du signal EXAFS selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_c(E)} \quad (3.3)$$

Afin de pouvoir relier $\chi(E)$ aux paramètres structuraux, l'énergie du photoélectron émis ($E - E_0$) est convertie en vecteur d'onde k , défini en fonction de la masse au repos de l'électron m_e , et de \hbar , la constante réduite de Planck selon la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (3.4)$$

Il est alors possible d'exprimer la fonction d'interférence $\chi(k)$, de sorte que :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k, \pi) \times e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \times e^{-2k^2\sigma_j^2} \times \sin[2kR_j + \Phi_{ij}(k)] \quad (3.5)$$

- $F_j(k, \pi)$ est défini comme facteur de rétrodiffusion des atomes voisins,
- j est le nombre de couches d'atomes rétrodiffuseurs identiques,
- N_j est le nombre de coordination,
- R_j est la distance moyenne entre l'atome absorbeur et les atomes rétrodiffuseurs,
- λ_j , est le libre parcours moyen du photoélectron émis,
- Φ_{ij} représente les déphasages induits par les potentiels atomiques de l'atome central et des atomes diffuseurs,
- $e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$ tient compte de la probabilité d'un trajet aller-retour sans perturbation inélastique,
- $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ du désordre thermique au voisinage de l'atome absorbeur, (avec σ_j^2 , le facteur de Debye-Waller),
- S_0^2 , le facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multi-électroniques.

Enfin, la transformée de Fourier du signal EXAFS permet de visualiser les contributions de chaque couche de voisins et d'obtenir la fonction de distribution radiale $\chi(R)$ de l'atome absorbeur.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Mesure des échantillons

Les expériences de XAS peuvent être mises en œuvre en laboratoire en utilisant un tube à rayons-X comme source de rayonnement, à condition que le rayonnement polychromatique ait une énergie de coupure supérieure à l'énergie d'ionisation du noyau à sonder et que son intensité soit suffisante de manière à obtenir une fonction d'interférence bien définie. Cependant, la source synchrotron reste la source de choix pour l'EXAFS : la gamme d'énergie très étendue permet en effet de sonder les niveaux K de tous les éléments et son intensité permet d'effectuer les mesures en quelques minutes alors que les temps de comptage peuvent aller jusqu'à plusieurs jours en laboratoire.

Les spectres EXAFS ont été enregistrés à la Photon Factory – KEK (Tsukuba – Japon), sur la ligne BL-12C. Cette étude a également été menée dans le cadre de la mobilité internationale.

L'épaisseur optimale de l'échantillon est calculée en fonction de sa concentration en atome absorbeur et de son coefficient d'absorption massique, de manière à obtenir un saut d'absorption $\Delta\mu$ de l'ordre de 1. Ici, les compositions étudiées dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ sont au nombre de 4 : deux de la série A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$ pour $x = 10$ et $x = 20$ ainsi que deux de la série B : $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$ pour $x = 10$ et $x = 20$.

$x[LiCl]_x$ pour $x = 0$ et $x = 10$. On calcule pour l'analyse de l'environnement du Ge une épaisseur optimale comprise entre 57 et 66 μm et entre 72 et 107 μm dans le cas du Ga. Les épaisseurs optimales étant proches, une seule pastille de 70 μm d'épaisseur a été préparée pour chaque composition. L'épaisseur des pastilles à préparer étant très fines, le verre est broyé intimement avec du nitrure de bore de manière à le diluer et préparer une pastille fine et homogène de 200 μm d'épaisseur (**Figure 11-A**).

Les expériences ont été effectuées avec une énergie de positron de 2,5 GeV. La ligne est équipée d'un monochromateur double cristal Si(111) et la taille du faisceau est de 1,00 x 1,00 mm^2 . Les intensités incidentes et transmises ont été mesurées en utilisant deux chambres d'ionisation remplies de diazote. L'agitation thermique réduisant les oscillations EXAFS, les mesures ont été effectuées à 20K afin d'améliorer la qualité du signal obtenu (**Figure 11-B**). Après calibration sur le seuil K d'une feuille de Cu ($E_{seuil} = 12718,5$ eV), les données sont enregistrées en mode transmission. Dans le cas du Ga, le seuil K est sondé ($E_{seuil} = 10368,2$ eV) dans la région d'énergies (10068 – 11036 eV). Pour le Ge, c'est également le seuil K qui est sondé ($E_{seuil} = 11103,6$ eV) dans la région d'énergies (10698 – 12204 eV). Dans le cas du Ga, l'atome absorbeur n'a pas pu être sondé jusqu'à $E_{seuil} + 1100$ eV à cause de la proximité du seuil K du Ge.

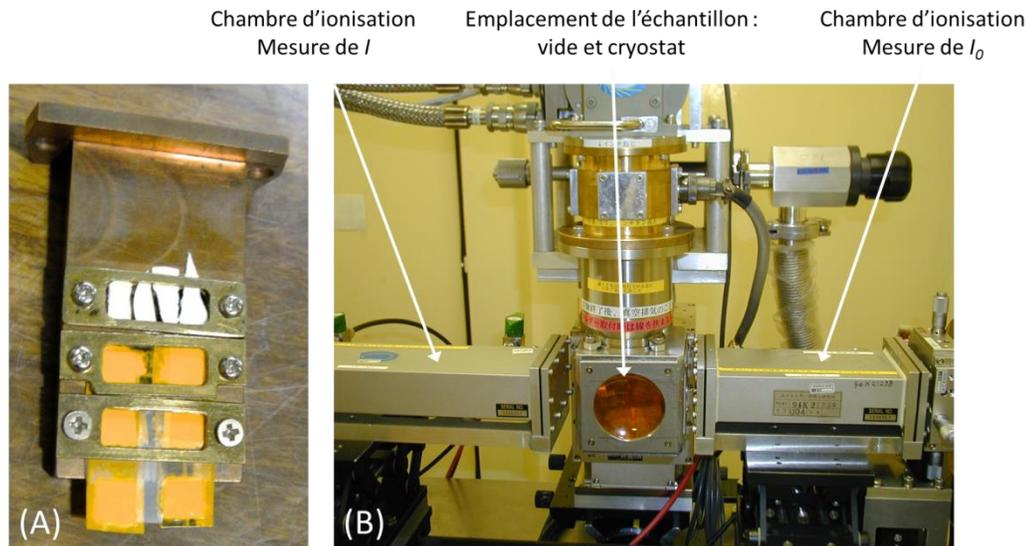


Figure 11 : Porte échantillon (A) et dispositif de mesure du signal EXAFS (B).

2.2.2. Traitement du signal EXAFS

Le traitement des spectres obtenus a été effectué en utilisant les logiciels Athena et Artemis [28], basés sur IFEFFIT [29].

Dans un premier temps, le signal EXAFS $\chi(k)$ est extrait à partir des données brutes sous Athena. Les spectres sont normalisés en tenant compte du signal avant seuil μ_c , après seuil μ_0 et de la position du seuil E_0 . Le signal étant bruité à grand k , une fenêtre de type Hanning permet de définir le domaine de k à prendre en compte pour les traitements ultérieurs. Ainsi, pour Ga, $2,66 \leq k \leq 11,5 \text{ \AA}^{-1}$ (pour k_{max} enregistrement = 13,2) et le facteur de poids $k = 2$. Pour Ge, le signal étant plus bruité à grand k , on définit le domaine de k comme $2,75 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$ (pour k_{max} enregistrement = 17 \AA^{-1}) et le facteur de poids $k = 2$. Une transformée de Fourier (TF) est ensuite effectuée à partir de $k^2\chi(k)$, ce qui permet d'obtenir le

module de la distribution pseudo-radiale $|\chi(R)|$ autour de l'atome absorbeur. On parle de distribution pseudo-radiale car le module de la TF est déphasé : les distances sont décalées par rapport aux distances réelles. De plus on a choisi d'effectuer la TF à partir de $k^2\chi(k)$ plutôt que $k\chi(k)$ afin de renforcer le signal à grand k , le plus amorti, sans pour autant accroître l'amplitude du bruit.

Dans un second temps, les spectres EXAFS sont simulés à partir de structures théoriques sous Artemis. La méthode des moindres carrés est utilisée afin d'optimiser les paramètres de simulations jusqu'à obtention du meilleur accord entre spectre théorique et spectre expérimental dans l'espace réel (R). Le signal dans l'espace réciproque (k) correspond alors à la somme des signaux EXAFS partiels obtenus par transformée inverse TF^{-1} de la distribution pseudo-radiale associée à chaque couche atomique considérée. Une couche atomique est définie comme contenant l'ensemble des atomes de type A à la distance r_A de l'atome sondé (Ge ou Ga).

Les paramètres pris en compte dans la simulation sont au nombre de 5 :

- N : le nombre de coordination, pouvant être calculé à partir de structures de référence.
- S_0^2 : le facteur d'amplitude, tenant compte des pertes inélastiques (généralement compris entre 0,8 et 1,1),
- ΔE_0 : la différence entre la valeur théorique et expérimentale du seuil d'absorption (généralement compris en -10 et +10 eV),
- ΔR : la différence entre la valeur théorique et expérimentale de la distance séparant l'atome absorbeur de son voisin (doit être inférieure à 1),
- σ^2 : le facteur de Debye-Waller, représentatif à la fois du désordre thermique et statistique (doit être positif et de l'ordre de quelques $1/100^{\text{ème}}$ ou quelques $1/1000^{\text{ème}}$). Dans le cas de matériaux vitreux, le désordre thermique est négligeable devant le désordre statistique.

2.2.3. Résultats – cas d'une contribution unique

D'après la littérature, les structures de GeS_2 et Ga_2S_3 consistent en un réseau de tétraèdres GeS_4 ou GaS_4 connectés, dans lesquels les distances $r_{\text{Ge-S}}$ et $r_{\text{Ga-S}}$ sont respectivement de l'ordre de $2,23 \pm 0,1 \text{ \AA}$ [30-32] et $2,27 \text{ \AA}$ [32-34]. Le signal EXAFS autour du Ge est donc simulé à partir de la structure tétraédrique GeS_2 [35] pour $1,1 \leq R \leq 2,30$ et le signal EXAFS autour du Ga est quant à lui simulé à partir de la structure tétraédrique du Ga_2S_3 [36] pour $1 \leq R \leq 2,4$. Les valeurs de N sont calculées à partir de structures théoriques sous FEFF 8.5 [37] : dans le cas de la liaison Ge-S $N = 0,954$ et dans le cas de la liaison Ga-S $N = 0,951$. Ainsi, que ce soit dans le cas du Ge ou du Ga, 4 paramètres sur 5 doivent être ajustés pour la simulation.

Les résultats obtenus par simulation du signal EXAFS sous Artemis $k^2\chi(k)$ et $|\chi(R)|$ sont illustrés **Figure 12** dans le cas de l'environnement local autour du germanium, et **Figure 13** dans le cas de l'environnement local autour du gallium. Le **Tableau 1** regroupe les valeurs des paramètres de simulation correspondants.

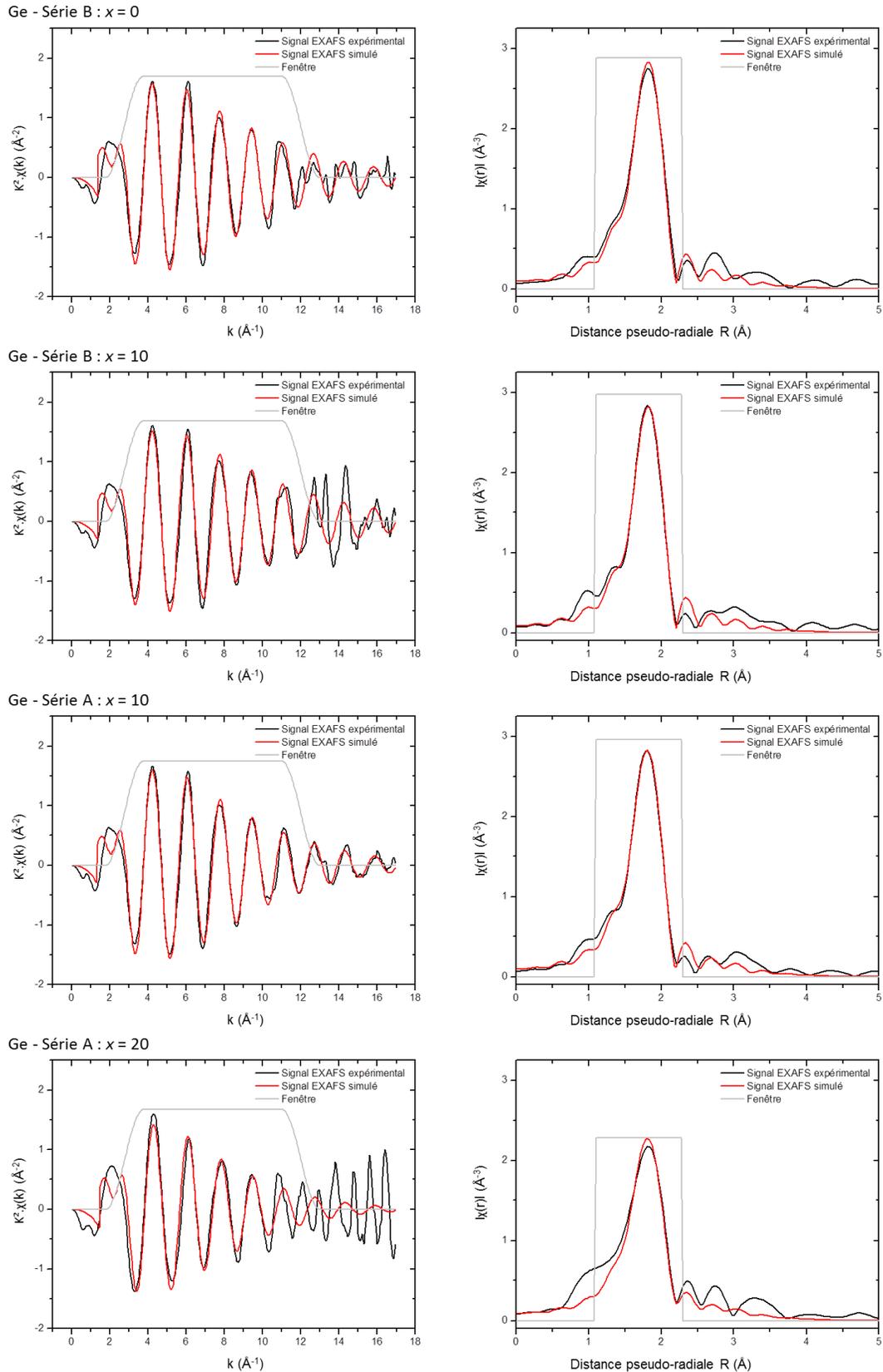


Figure 12 : Signaux EXAFS expérimental et simulé (gauche) et distributions pseudo-radiales expérimentale et simulée (droite) autour du germanium.

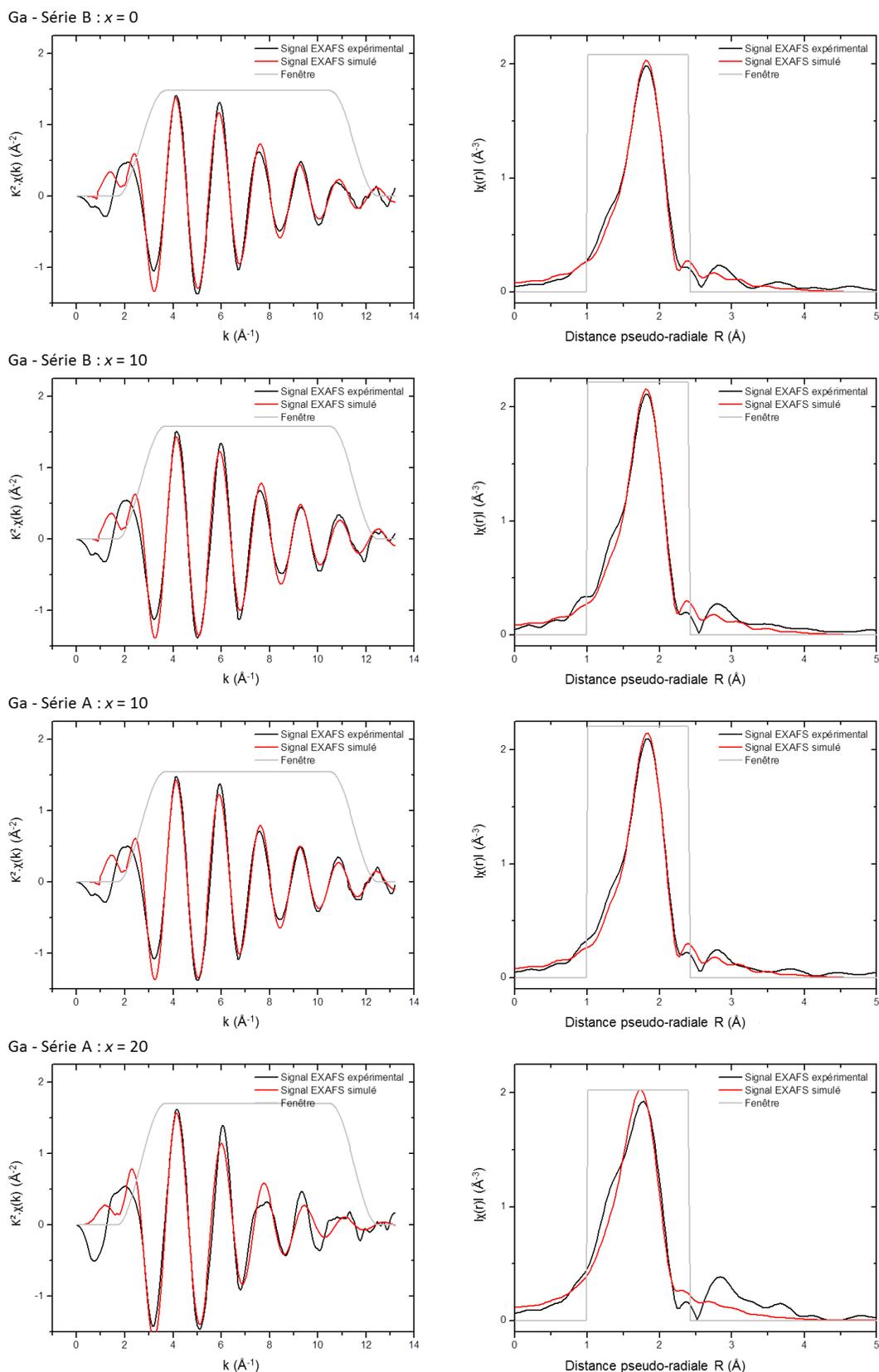


Figure 13 : Signaux EXAFS expérimental et simulé (gauche) et distributions pseudo-radiales expérimentale et simulée (droite) autour du gallium.

La théorie des sommes de bandes de valence (BVS) permet de prédire la valeur du nombre de coordination moyen à partir de la distance de liaison mesurée R_{mes} et de valeurs tabulées [38, 39]. Le nombre de coordination étant également mesuré par la simulation du signal EXAFS, il est alors possible de juger de la fiabilité des résultats. La BVS repose sur deux relations :

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - R_{mes}}{b}\right) \quad (3.6)$$

où v_{ij} est la valence entre les atomes i et j impliqués dans la liaison de distance R_{ij} (valeur tabulée). b est une constante empirique, $b = 0,37 \text{ \AA}$.

Le calcul de v_{ij} permet ensuite de calculer le nombre de coordination N_{calc} correspondant en tenant compte de la valence v_i de l'élément considéré avec la relation :

$$v_{ij} = \frac{v_i}{N_{calc}} \quad (3.7)$$

Les valeurs de N_{calc} et v_{ij} calculées à partir de R_{mes} pour chaque composition étudiée sont indiquées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Paramètres de simulation du signal EXAFS dans l'espace réel et valeurs des nombres de coordination N_{calc} et de valence v_i calculées par la BVS à partir des distances obtenues par simulation R_{mes} . Le "R-factor" reflète le bon accord de la simulation avec les données expérimentales.

	Seuil	R_{mes} ($\pm 0,01 \text{ \AA}$)	N_{mes}	N_{calc} (BVS)	v_{ij} (BVS)	ΔE_0 (eV)	σ^2 (\AA^2)	R-factor
Série B x = 0	Ge	2,24	3,9 (3)	4,1	0,97	7,1 (8)	0,003 (1)	0,005
	Ga	2,28	4,5 (4)	4,1	0,73	2,8 (9)	0,007 (1)	0,007
Série B x = 10	Ge	2,23	3,7 (3)	4,3	0,94	7,1 (8)	0,002 (1)	0,004
	Ga	2,27	4,5 (4)	4,0	0,75	3,2 (10)	0,006 (1)	0,008
Série A x = 10	Ge	2,23	4,0 (3)	4,3	0,94	6,6 (8)	0,003 (1)	0,004
	Ga	2,28	4,5 (4)	4,1	0,73	3,6 (9)	0,007 (1)	0,007
Série A x = 20	Ge	2,23	3,7 (7)	4,3	0,94	8,5 (22)	0,005 (2)	0,030
	Ga	2,23	5,9 (10)	3,6	0,83	-0,2 (18)	0,011 (3)	0,022

Tout d'abord, on constate dans le **Tableau 1** que l'ordre de grandeur de chaque paramètre de simulation est pertinent par rapport aux spécifications reportées précédemment. Les nombres de valence v_i calculés sont cohérents, la valence du Ge étant 4, et celles du Ga de 3, le Ge peut apporter 4/4 électrons nécessaires à la formation de 4 liaisons covalentes, quand le Ga ne peut en apporter que 3/4.

Cependant, dans le cas où $x = 20$ pour la série A, on constate **Figure 12** et **Figure 13** que le signal expérimental est plus bruité que pour les trois autres échantillons analysés, tant dans le cas du seuil K du germanium que celui du gallium. Ainsi, le signal simulé, particulièrement dans l'espace réciproque, est celui correspondant le moins au signal expérimental. Ce mauvais accord est également révélé dans le **Tableau 1** par la valeur du R-factor, supérieur d'un facteur 6,7 à 8 à celui des autres compositions dans le cas du Ge et d'un facteur 3 dans le cas du Ga. Si l'écart du R-factor est moins flagrant dans le cas du Ga, on constate que la longueur de liaison Ga-S mesurée par simulation est de 2,23 Å, alors qu'elle est de 2,27 et 2,28 Å dans le cas des autres compositions. L'erreur sur la valeur de R_{mes} étant de $\pm 0,01$ Å, cette longueur semble trop éloignée à la fois des autres résultats expérimentaux et de ce qui est reporté dans la littérature : $r_{Ge-S} = 2,27 \pm 0,01$ Å. Enfin, pour cette composition particulière, le nombre de coordination N_{calc} calculé par BVS à partir de R_{mes} donne une valeur de 3,6, relativement faible pour une configuration tétraédrique et fortement éloignée de la coordinence mesurée $N_{mes} = 5,9$, surestimée pour une telle configuration.

Ces résultats sont attribués à la mauvaise qualité du signal de départ. Celui-ci étant à la fois constaté pour le seuil K du Ge et du Ga, qui ont été sondés à partir d'une seule et même pastille, pour la composition contenant le plus de LiCl (20 %_{mol.}). La sensibilité particulière de cette composition à l'humidité comparée aux autres compositions du système, déjà soulignée **chapitre 1**, laisse penser que la mauvaise qualité du signal pourrait s'expliquer par l'hydratation partielle de la pastille avant mesure. Les résultats obtenus pour cet échantillon ne seront donc pas considérés ultérieurement.

En revanche, dans le cas des trois autres compositions étudiées, $x = 0$ et $x = 10$ pour la série A et $x = 10$ dans la série B, on constate **Figure 12** et **Figure 13** que les signaux simulés s'accordent plutôt bien avec les signaux expérimentaux, tant dans l'espace réciproque que réel.

D'après la simulation, l'environnement local du Ge est composé de 3,7 à 4,0 atomes de soufre, éloignés d'une distance R_{mes} de 2,23 et 2,24 Å, ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. De plus, les nombres de coordination mesurés sont cohérents avec les valeurs de N_{calc} calculées. En effet, l'écart $\Delta N = N_{calc} - N_{mes}$ est compris entre 0,2 et 0,6, ce qui est acceptable, même si cet écart est supérieur à l'incertitude sur la mesure (0,3) pour l'échantillon $x = 10$ de la série B. En effet, l'analyse EXAFS est bien plus précise sur les longueurs de liaison que sur les nombres de coordination. Enfin, le facteur de Debye-Waller σ^2 , représentatif du désordre statistique est un bon indicateur de la distribution des distances atome absorbeur-atome voisin. Ici, les valeurs faibles $\sigma^2 = 0,002$ à $0,003$ Å² suggèrent donc une première sphère de coordination bien définie et rigide.

Aussi, toujours d'après la simulation, l'environnement local du Ga est constitué d'environ 4,5 atomes de soufre, éloignés d'une distance R_{mes} de 2,27 à 2,28 Å, ce qui est également en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. Les nombres de coordination mesurés sont aussi cohérents avec les valeurs de N_{calc} calculées puisque les ΔN sont de inférieurs à l'incertitude N_{mes} excepté, comme dans le cas du Ge, pour l'échantillon $x = 10$ de la série B où $\Delta N = 0,5$ (pour une incertitude = 0,4), ce qui est acceptable. Pour finir, le facteur de Debye-Waller est également faible, puisque $\sigma^2 = 0,007$ à $0,008$ Å², suggérant encore une première sphère de coordination bien définie et rigide. On peut cependant noter qu'il est deux fois plus grand que dans le cas du Ge.

Ces premiers résultats sont donc en accord à la fois avec la littérature ainsi qu'avec les résultats obtenus en spectroscopie Raman : la matrice vitreuse est principalement constituée de tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$, avec comme distance de liaison $r_{\text{Ge-S}} = 2,23$ à $2,24$ Å, et de tétraèdres $[\text{GaS}_{4/2}]$ avec comme où $r_{\text{Ga-S}} = 2,27$ à $2,28$ Å. L'analyse EXAFS étant très précise pour la détermination des longueurs de liaison, celles-ci pourront être utilisées lors de la dessommation des contributions Ge-S et Ga-S dans l'analyse des spectres de Diffraction des Rayons X Haute-Energie (HEXRD – High Energy X-Ray Diffraction) et de diffusion neutronique (ND).

2.2.4. Résultats – cas de contributions multiples

Dans la **Partie 1** de ce chapitre, l'existence d'entités type-éthane (ETH) a été mise en évidence par l'analyse des échantillons par spectroscopie Raman. De telles entités impliquent la présence de liaisons homopolaires Ge-Ge, Ga-Ga ou hétéropolaires Ge-Ga en première sphère de coordination. La littérature suggère que celles-ci sont principalement de type Ga-Ga. Néanmoins, les bandes de vibrations associées aux entités ETH (avec comme liaison homopolaire soit Ge-Ge, soit Ga-Ga) sont si proches en spectroscopie Raman (respectivement 257 cm^{-1} ou 267 cm^{-1} pour le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [19]), qu'il est difficile de déterminer quelle en est l'origine pour le système étudié ici. Dans cette sous-partie, l'objectif est donc de rechercher, si ce n'est la présence, du moins la vraisemblance de présence de ces liaisons homopolaires ou hétéropolaires dans la première sphère de coordination.

Les simulations présentées ci-dessous sont à prendre avec précaution. En effet, le traitement de contributions multiples dans la première sphère de coordination peut être complexe, le nombre de paramètres de simulation augmentant rapidement et la simulation de distances de liaisons proches pouvant être délicate. Ici, des essais de simulation de la première sphère de coordination de l'atome sondé ont été effectués en considérant à la fois les liaisons Ge-S et Ge-Ge dans le cas du Ge absorbeur et Ga-S et Ga-Ga dans le cas du Ga absorbeur. Dans le cas du Ge, pour des systèmes vitreux similaires, la littérature reporte $r_{\text{Ge-Ge}} = 2,42$ à $2,44$ Å dans le cas de la liaison homopolaire ETH [14, 30]. Celle-ci est donc simulée pour $1,1 \leq R \leq 2,5$ à partir de la structure tétraédrique du Ge cristallisé [40], dont la valeur $r_{\text{Ge-Ge}}$ est de $2,45$ Å. Pour le Ga, la simulation Reverse Monte Carlo (RMC) couplée à l'analyse EXAFS de verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ a récemment permis de calculer une distance de liaison $r_{\text{Ga-Ga}}$ de l'ordre de $2,61$ à $2,64$ Å [34]. Hannon et Aitken supposent quant à eux la longueur de liaison Ga-Ga voisine de celle Ge-Ge pour les entités ETH, soit $r_{\text{Ga-Ga}} = 2,45$ Å [41]. C'est pourquoi, la liaison Ga-Ga a été simulée pour un domaine R plus large que la liaison Ge-Ge, ici : $1,0 \leq R \leq 2,7$ à partir de la structure du Ga cristallisé [42], dont la valeur $r_{\text{Ga-Ga}}$ est de $2,44$ Å.

Nota Bene : Dans la partie relative à la spectroscopie Raman, on reportait également l'éventualité de formation de liaisons Ga-Cl, certainement en faible quantité, permettant de compenser le déficit en soufre. Néanmoins, la littérature reporte $r_{\text{Ga-Cl}} = 2,25$ Å [33] alors que $r_{\text{Ga-S}} = 2,27$ à $2,28$ Å, les longueurs de liaison sont trop proches pour la simulation simultanée de leurs contributions.

Comme mentionné précédemment, la simulation d'une contribution nécessite l'ajustement de 4 paramètres (N étant fixé). La simulation de deux contributions nécessite alors l'ajustement de 8 paramètres. Le nombre de degrés de liberté pouvant être limité, il est nécessaire de réduire le nombre

de paramètres à ajuster. Ainsi, il est possible d'imposer un ΔE_0 constant pour les deux contributions, l'erreur lors de la détermination de l'énergie seuil étant supposée commune à toutes les paires atomiques analysées à partir du même signal. Si nécessaire, il est également possible de considérer le facteur de Debye-Waller σ_i comme identique pour les deux contributions, ce qui constitue une approximation. Il reste donc 6 (= [2 x 4] – 2) paramètres à ajuster lors de la simulation. Il faut désormais calculer le nombre de degrés de liberté pour déterminer s'il est possible d'ajuster autant de paramètres.

Le nombre de degrés de liberté ν correspond à la différence entre le nombre de points indépendants expérimentaux N_{ind} et le nombre de variables N_{var} à ajuster :

$$\nu = N_{ind} - N_{var} \quad (3.8)$$

Or, dans un spectre EXAFS, le nombre de points indépendants N_{ind} n'est pas égal au nombre de points mesurés expérimentalement N_{exp} , et $N_{ind} \ll N_{exp}$. N_{ind} est estimé d'après le critère de Nyquist :

$$N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} \quad (3.9)$$

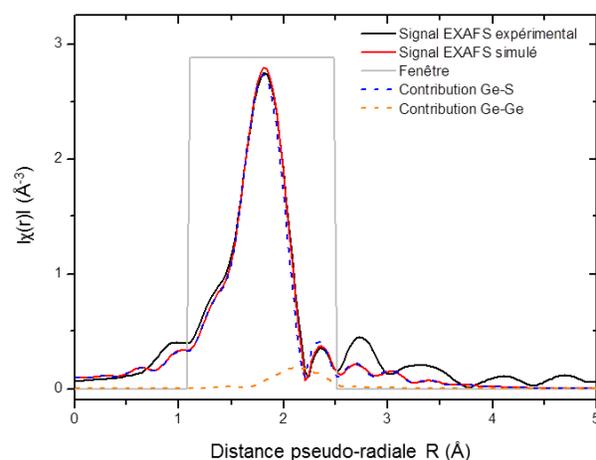
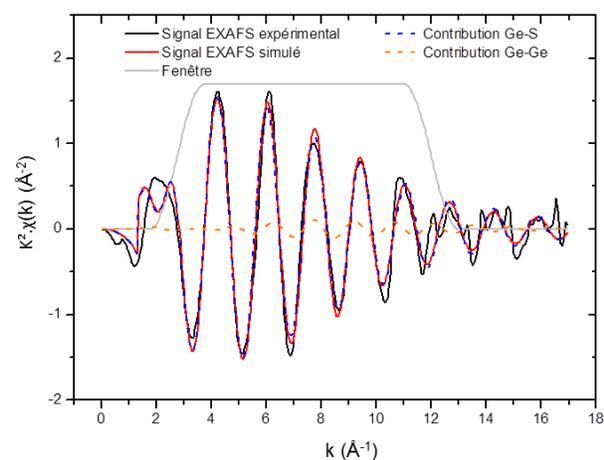
où Δk est le domaine de k des oscillations EXAFS conservées pour l'analyse et ΔR est le domaine de R à partir duquel le spectre EXAFS est simulé, en tenant compte du filtre utilisé.

Dans le cas du Ge, $\Delta k = 8,84 \text{ \AA}^{-1}$ et $\Delta R = 1,4 \text{ \AA}$, on calcule alors $N_{ind} = 7,9$. Dans le cas du Ga, $\Delta k = 9,25 \text{ \AA}^{-1}$ et $\Delta R = 1,6 \text{ \AA}$, donc $N_{ind} = 9,4$. La simulation de deux contributions au signal EXAFS est donc possible. Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit que la simulation de données avec un faible nombre de degrés de liberté peut mener à la reproduction parfaite des données expérimentales, sans que les paramètres n'aient aucun sens physique. Les résultats sont donc à prendre avec précaution.

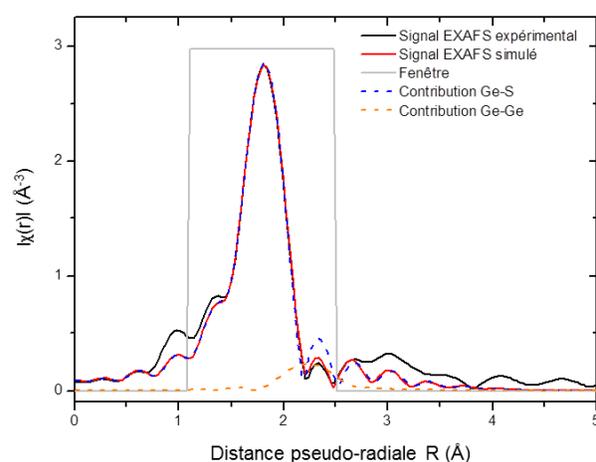
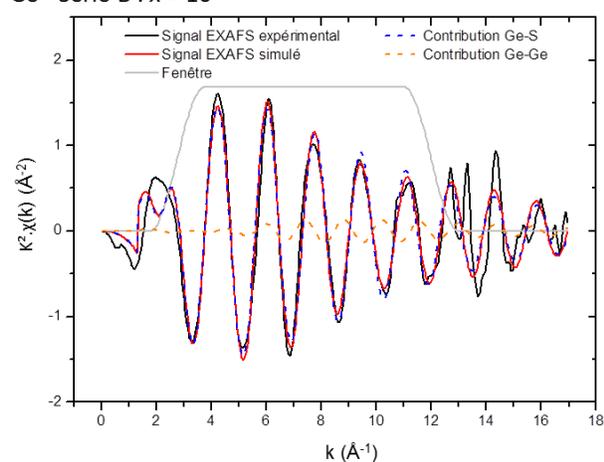
Pour l'environnement local du Ge, on simule donc à la fois les liaisons Ge-S, pour $r_{Ge-S} = 2,22$ à $2,23 \text{ \AA}$ et les liaisons Ge-Ge, pour $r_{Ge-Ge} = 2,42$ à $2,44 \text{ \AA}$ pour un domaine $1,1 \leq R \leq 2,5$. Le paramètre N est fixé à 0,954 comme précédemment et est considéré identique pour les deux contributions, tout comme les paramètres ΔE_0 et σ_i . Le degré de liberté de la simulation est donc de 1,9 (= 7,9 – 6), ce qui est faible. Dans le cas de l'environnement local du Ga, les liaisons Ga-S, pour $r_{Ga-S} = 2,27$ à $2,28 \text{ \AA}$ et les liaisons Ga-Ga, de l'ordre de $r_{Ga-Ga} = 2,61$ à $2,64 \text{ \AA}$ sont simulées dans un domaine de $R : 1,0 \leq R \leq 2,7$. Le paramètre N est à nouveau fixé à 0,951 pour la liaison Ga-S, mais aussi pour la Ga-Ga. Les paramètres ΔE_0 et σ_i sont également communs aux deux contributions. Le degré de liberté de la simulation est donc de 3,4 (= 9,4 – 6), ce qui est plus élevé que dans le cas de la simulation de l'environnement autour du Ge.

Les résultats obtenus par simulation du signal EXAFS par les deux contributions sous Artemis $k^2\chi(k)$ et $|\chi(R)|$ sont illustrés **Figure 14** dans le cas de l'environnement local autour du germanium, et **Figure 15** dans le cas de l'environnement local autour du gallium. Le **Tableau 2** regroupe quant à lui les valeurs des paramètres de simulation correspondants. Les 3 compositions étudiées sont $x = 0$ et $x = 10$ pour la série B, et $x = 10$ pour la série A.

Ge - Série B : $x = 0$



Ge - Série B : $x = 10$



Ge - Série A : $x = 10$

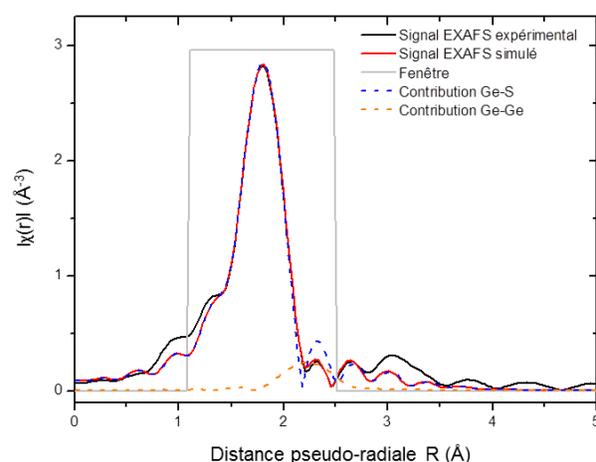
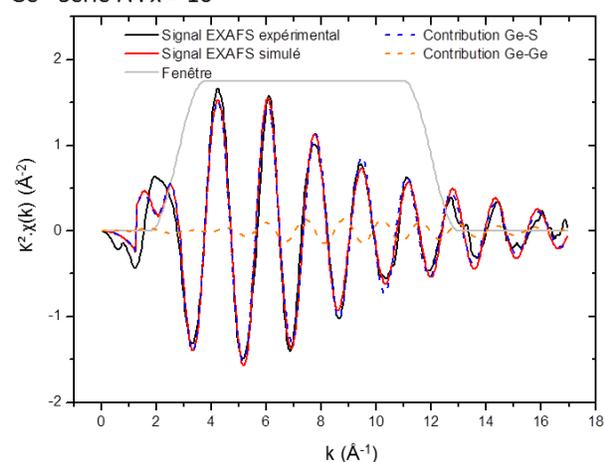
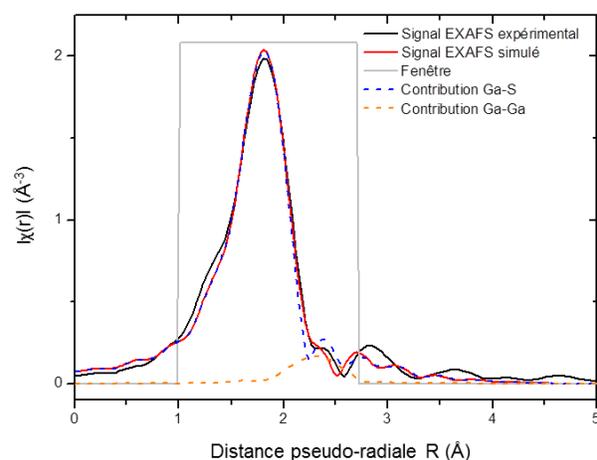
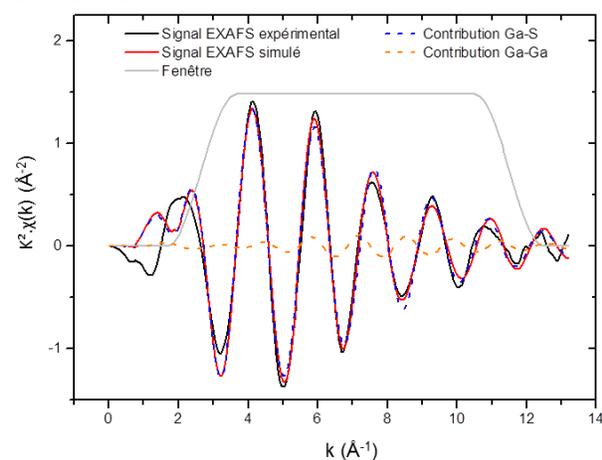
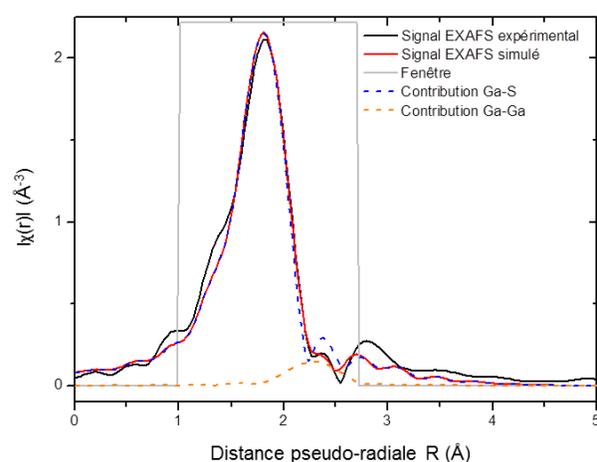
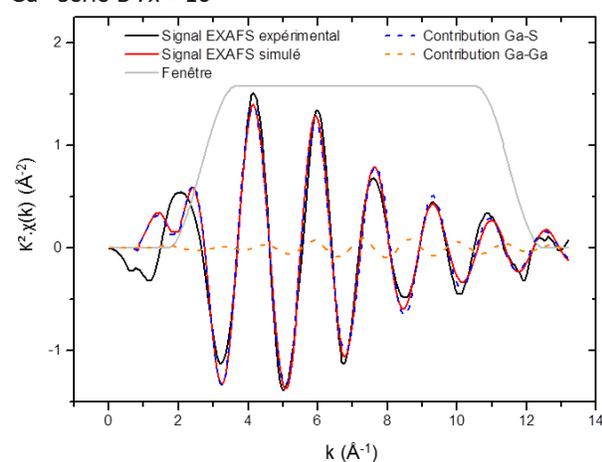


Figure 14 : Signaux EXAFS expérimental et simulé (gauche) et distributions pseudo-radiales expérimentale et simulée (droite) autour du germanium.

Ga - Série B : $x = 0$



Ga - Série B : $x = 10$



Ga - Série A : $x = 10$

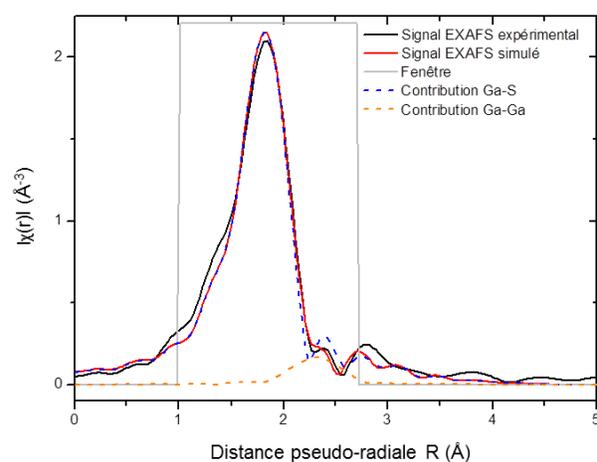
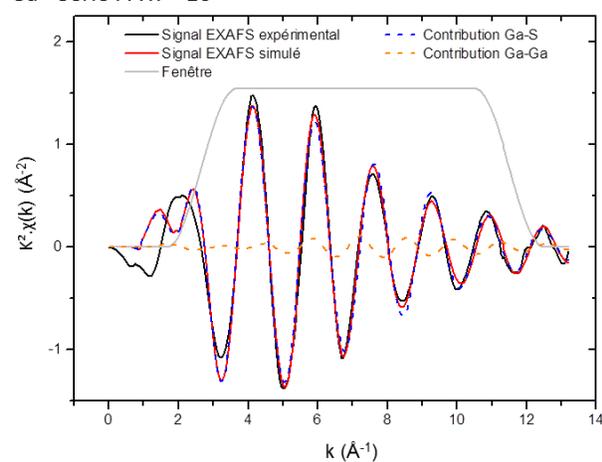


Figure 15 : Signaux EXAFS expérimental et simulé (gauche) et distributions pseudo-radiales expérimentale et simulée (droite) autour du gallium.

Tableau 2 : Paramètres de simulation du signal EXAFS dans l'espace réel et valeurs des nombres de coordination N_{calc} calculées par la BVS à partir des distances R_{mes} obtenues par simulation. X représente l'atome Ge dans le cas de l'étude du signal EXAFS au seuil K du Ge et Ga pour le seuil K du Ga.

	Seuil (atome X)	$R_{X-S\ mes}$ ($\pm 0,01\ \text{\AA}$)	$N_{X-S\ mes}$	$N_{X-S\ calc}$	$R_{X-X\ mes}$ ($\pm 0,01\ \text{\AA}$)	$N_{X-X\ mes}$	ΔE_0 (eV)	σ^2 ($10^{-3}\ \text{\AA}^2$)	R-factor
Série B x = 0	Ge	2,23	3,9 (4)	4,3	2,44	0,3 (2)	6,5 (10)	3,2 (12)	0,003
	Ga	2,27	4,2 (4)	4,0	2,62	0,4 (3)	2,4 (10)	6,4 (12)	0,007
Série B x = 10	Ge	2,23	3,4 (3)	4,3	2,53	0,3 (2)	6,9 (10)	1,6 (8)	0,004
	Ga	2,26	4,3 (4)	3,9	2,60	0,4 (3)	2,8 (11)	6,0 (13)	0,007
Série A x = 10	Ge	2,22	3,7 (3)	4,0	2,53	0,4 (2)	6,2 (9)	2,3 (8)	0,003
	Ga	2,27	4,2 (4)	4,0	2,62	0,4 (3)	3,3 (10)	5,7 (12)	0,008

On constate que, tout comme dans le cas d'une contribution unique, les paramètres de simulation reportés dans le **Tableau 2** sont pertinents et que les facteurs de mérite obtenus sont du même ordre de grandeur que dans le cas de la simulation d'une contribution unique X-S.

De plus la simulation du signal en tenant compte à la fois des liaisons X-S et X-X ($X = Ge$, ou Ga), permet d'obtenir un signal EXAFS simulé se rapprochant bien du signal expérimental, y compris en limite du domaine R de simulation (**Figure 14** et **Figure 15**).

Dans le cas de l'environnement local autour de Ge, on observe que les distances $r_{Ge-S\ mes} (\pm 0,01\ \text{\AA})$, sont identiques (à l'erreur près) aux distances de liaison simulées dans la partie précédente. Les nombres de coordination N_{Ge-S} , compris dans le cas précédent entre 3,7 et 4,0 sont désormais compris entre 3,4 et 3,9, ce qui est un peu faible. Par ailleurs, les valeurs mesurées sont plus éloignées de celles calculées par la BVS, avec $0,3 \leq \Delta N \leq 0,9$, contre $0,2 \leq \Delta N \leq 0,6$ précédemment. Pour les distances Ge-Ge, on constate qu'hormis dans le cas de la première composition, où $r_{Ge-Ge\ mes} = 2,44\ \text{\AA}$ (en accord avec la littérature), celles-ci sont anormalement élevées : $r_{Ge-Ge\ mes} = 2,53\ \text{\AA}$. Plusieurs explications peuvent être données à cela : tout d'abord, une distorsion du réseau peut expliquer une augmentation de distance de liaison, d'autre part, la qualité du fit étant déjà convenable dans le cas d'une contribution unique, il est également possible que l'ajout d'une contribution Ge-Ge ne convienne pas tout simplement car les unités ETH ne seraient pas basées sur des liaisons homopolaires de type Ge-Ge. Enfin, il ne faut pas oublier que, le nombre de degrés de libertés ν est de 1,9. Les paramètres à ajuster étant nombreux, il est donc possible que le résultat fourni par la simulation ne soit pas cohérent.

Dans le cas de l'environnement local du Ga, les distances $r_{Ga-S\ mes} (\pm 0,01\ \text{\AA})$, sont également identiques à celles mesurées dans la partie précédente à l'erreur près. Les coordinences $N_{Ga-S\ mes}$, d'environ 4,5 dans le cas précédent entre 4,46 et 4,49 sont désormais d'environ 4,2 à 4,3, ce qui les rapproche des valeurs

calculées par la BVS puisque $0,2 \leq \Delta N \leq 0,4$ contre $0,4 \leq \Delta N \leq 0,5$ précédemment, l'écart étant désormais toujours compris dans l'incertitude de mesure de $N_{Ga-S\ mes}$. Quant aux distances de liaisons Ga-Ga calculées, elles sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature : $r_{Ga-Ga\ mes} = 2,61$ à $2,64$ Å (d'après les modélisations RMC [34]) pour chacune des compositions étudiées. Néanmoins, dans les parties suivantes, ni l'analyse HEXRD, ni l'analyse ND ne révéleront la présence d'une quelconque contribution pour $2,60 \leq r \leq 2,65$ Å. C'est pourquoi, nous considérons que, malgré le bon accord avec la publication citée plus tôt, les résultats obtenus ici par simulation de la contribution Ga-Ga ne sont pas concluants. Ceci pouvant être attribué au faible nombre de degrés de liberté ($\nu_i = 3,4$), ainsi qu'aux valeurs proches des distance Ga-S et Ga-Ga simulées. Par la suite, la liaison homopolaire Ga-Ga sera donc considérée à $r_{Ga-Ga} = 2,44$ à $2,45$ Å, en accord avec Hannon et Aitken [41] ainsi que la structure de référence du Ga cristallisé [42].

Pour conclure, la simulation de contribution unique dans la première sphère de coordination du Ge et du Ga a permis de déterminer précisément la distance de liaisons Ge-S et Ga-S constitutives du réseau local. Ces valeurs, en accord avec la littérature, confirment que le réseau vitreux est principalement constitué de tétraèdres $[GeS_{4/2}]$ et $[GaS_{4/2}]$. En revanche, la simulation des contributions multiples ne permet pas, de mettre en évidence la nature des liaisons homopolaires constitutives des entités ETH.

3. DIFFRACTION DES RAYONS-X HAUTE ENERGIE (HEXRD) ET DIFFUSION NEUTRONIQUE (ND)

Les techniques de Diffraction des Rayons-X Haute Energie (HEXRD – High Energy X-ray Diffraction) et Diffusion Neutronique (ND) font partie des méthodes de diffusion élastique et sont complémentaires. En effet, en HEXRD, la diffusion ou diffraction résulte du phénomène d'interaction élastique entre les photons X et les électrons du matériau. A l'inverse, dans le cas du neutron, il n'y a pas d'interaction avec le cortège électronique des atomes et les informations de structure statistique et dynamique obtenues par diffusion des neutrons sont liées aux à leur interaction avec le noyau des atomes et leur moment magnétique. Dans un cas comme dans l'autre, la mesure consiste alors à mesurer l'intensité diffusée $I(Q)$ en fonction du vecteur d'onde Q pour un faisceau de longueur d'onde et de direction bien définies. Les méthodes de HEXRD et ND permettant d'avoir accès à un large domaine de vecteurs de diffusion $Q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ (avec θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau de neutrons ou de rayons-X) dans l'espace réciproque, il est donc possible d'atteindre une plus haute d'obtenir une bonne résolution dans l'espace réel. Le **Tableau 3** met en évidence la complémentarité des deux techniques.

Une description complète de ces deux techniques est disponible dans des ouvrages de référence : pour la diffusion des neutrons [43], et pour la diffraction des rayons-x haute énergie [44].

Tableau 3 : Complémentarité des techniques HEXRD et ND.

	Rayons-X	Neutrons
Interaction	Electrons	Nucléaire
Intensité diffractée et numéro atomique	Augmente avec Z	Varie de manière non monotone avec Z
Intensité diffractée et angle de diffraction	Varie en θ	Indépendante
Taille d'échantillon	Fin	Epais
Complémentarité	Atomes voisins peu discernables Atomes lourds bien visibles	Atomes voisins discernables Atomes légers visibles Isotopes distinguables

Ainsi, en théorie, la complémentarité de l'HEXRD et ND peut permettre de différencier les contributions du soufre et du chlore, dont les longueurs de diffusion cohérentes, présentées dans le **Tableau 4**, sont voisines en HEXRD (puisque'ils sont voisins dans le tableau périodique) mais différentes de plus d'un facteur 3 en ND. En revanche, les contributions du germanium et du gallium, voisins dans le tableau périodique, restent difficiles à distinguer en ND, leurs longueurs de diffusion cohérente étant voisines. Aussi, le lithium étant l'un des éléments les plus légers, il est difficilement détectable en HEXRD. Néanmoins, la substitution isotopique en ND d'échantillons de même composition enrichis soit en isotope 6, soit en isotope 7 du lithium, dont les longueurs de diffusion cohérente sont de signes opposés et respectivement de $b = 2,00$ fm et $-2,22$ fm, permet d'extraire les contributions impliquant le lithium du signal total.

Tableau 4 : Longueurs de diffusion des rayons-X f_i et des neutrons b par les éléments constitutifs du système étudié.

Atome	f_i (Q=0) (rayons-X)	b (neutrons) (fm)
S	16	2,847
Ge	32	8,185
Ga	31	7,288
Cl	17	9,577
Li	3	-1,90
6Li	-	2,00
7Li	-	-2,22

3.1. Principe de la mesure en HEXRD et ND

3.1.1. Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (ND)

- Appareillage utilisé

Les mesures de diffusion neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre 7C2, implanté sur la source chaude du réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (CEA – Saclay) [45]. Cette ligne est destinée à l'étude de l'ordre local des systèmes désordonnés, liquides ou amorphes. Ses trois monochromateurs (Ge (111), Cu(111) et Ge (311), interchangeables par translation permettent d'effectuer les mesures à trois longueurs d'onde incidentes différentes : $\lambda = 0,58 - 0,70$ et $1,11 \text{ \AA}$, pour une gamme angulaire $1,25 < 2\theta < 128^\circ$, de qui donne accès à un signal sur une gamme de Q assez étendue : $0,3 < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$. Le flux maximum de neutrons est de 10^6 à $2 \cdot 10^7 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. Le schéma de principe du diffractomètre 7C2 est présenté **Figure 16** :

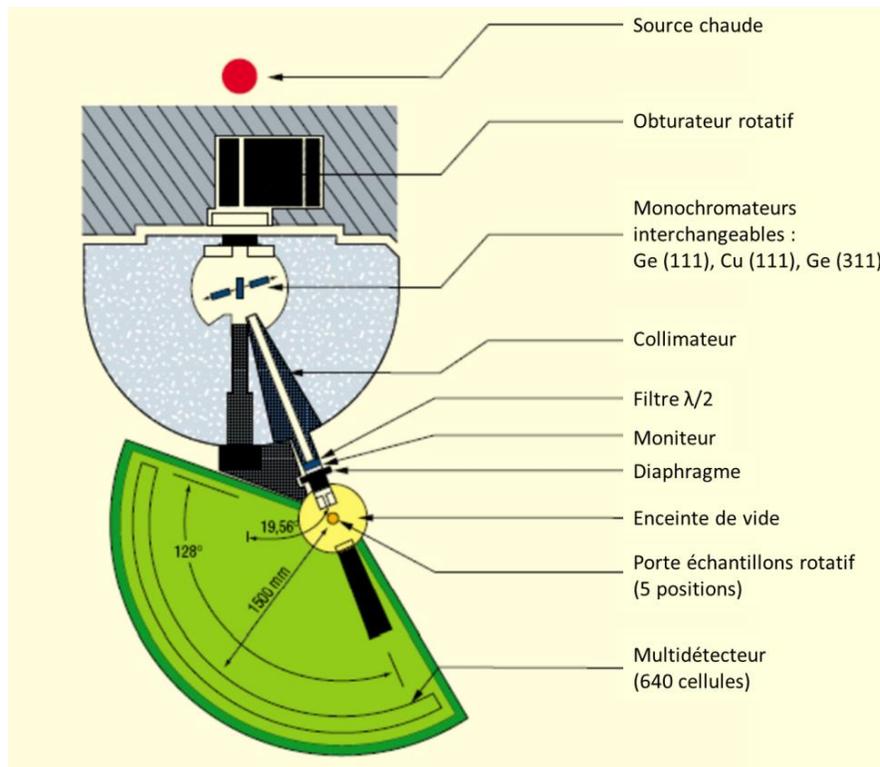


Figure 16 : Schéma de principe du diffractomètre 7C2 du réacteur Orphée.

Ici les mesures ont été effectuées sous vide primaire à deux longueurs d'onde différentes :

- à 1,11 Å : pour obtenir un facteur de structure $S(Q)$ précis à bas Q : $0,22 < Q < 9,97 \text{ \AA}^{-1}$, pour un temps d'acquisition d'environ 1h par échantillon.
- à 0,58 Å : pour obtenir un facteur de structure sur une gamme de Q plus étendue $0,44 < Q < 18,9 \text{ \AA}^{-1}$ et donc par voie de conséquence, une meilleure résolution dans l'espace réel. Le temps d'acquisition est porté à environ 10h30 par échantillon.

Les verres préparés sont introduits dans une cuve de vanadium sur une hauteur de 50,0 mm, le diamètre interne de la cuve est de 8,0 mm et son épaisseur de 0,1 mm. Le faisceau incident est focalisé sur 50,0 mm de hauteur et 10,0 mm de large de manière à sonder la totalité de verre introduit dans la cuve. Le taux de remplissage de la cuve sera pris en compte lors de la correction du signal.

- Extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh}

Les premières corrections du signal sont effectuées sous ScRiPT, un logiciel basé sur le langage IDL (Interactive Data Language), spécialement conçu pour le traitement des données obtenues sur la ligne 7C2 par C. Pantalei. Il permet tout d'abord de réduire la matrice 2D de données obtenues en spectre 1D en fonction de l'angle de diffraction 2θ ou du vecteur de diffusion Q , et ce, en tenant compte de l'efficacité des détecteurs et de la calibration de l'instrument par rapport au Nickel. Pour cela, un barreau de Nickel servant de référence est analysé à deux différentes positions de détecteur, ce qui permet de déterminer précisément la longueur d'onde de mesure λ réelle et ainsi de corriger le décalage entre l'angle de diffraction théorique et l'angle de diffraction réel $2\theta_0$. Une fois les données réduites, la variation de l'intensité est exprimée en fonction du vecteur de diffusion Q :

$$Q = 4\pi \times \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (3.10)$$

Dans un second temps, l'intensité de diffusion de l'échantillon I_{corr} peut être déterminée à partir du signal total mesuré I_{tot} , à condition d'avoir également mesuré l'intensité du signal de l'enceinte vide I_{vide} et de la cuve de vanadium vide dans l'enceinte I_{cuve} (on fait l'approximation que le signal du bruit de fond est contenu dans celui-ci). Les signaux correspondants sont tracés **Figure 17** :

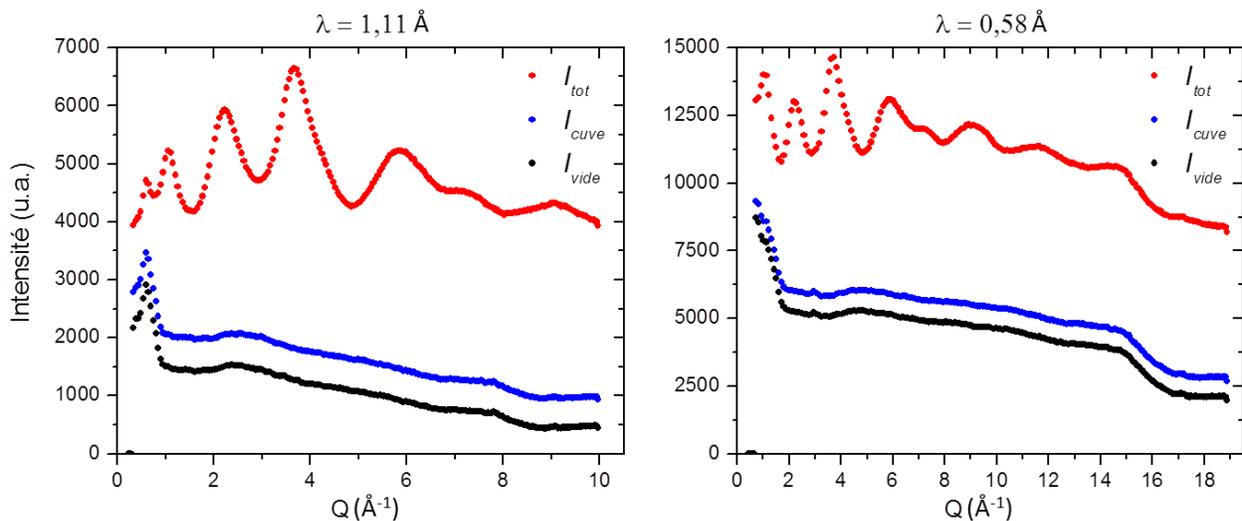


Figure 17 : Intensités mesurées pour l'échantillon, pour la cuve de vanadium vide et pour l'enceinte à vide seule à 1,11 et 0,58 Å en fonction du vecteur de diffusion Q .

La méthode de Paalman et Pings [46] permet alors de calculer les coefficients d'atténuation des différents éléments par rapport au système et d'extraire du signal corrigé I_{corr} selon :

$$I_{corr} = \frac{1}{A_{tot,cuve-tot}} \left[(I_{tot} - I_{vide}) - \frac{A_{cuve,cuve-tot}}{A_{cuve,cuve}} (I_{cuve} - I_{vide}) \right] \quad (3.11)$$

où les coefficients $A_{X,Y}$ correspondent au coefficient d'absorption du (ou des) élément(s) Y sur le signal de l'élément X .

Enfin, la diffusion multiple dans le cylindre est également corrigée sous ScRiPT en appliquant les calculs de Blech et Averbach [47], en considérant que la totalité de l'échantillon est vue par le faisceau.

Les données sont exportées sous GO afin de procéder aux dernières corrections :

- L'effet inélastique : la correction à appliquer est calculée d'après les estimations de Placzek [48].
- La diffusion incohérente : elle est soustraite après calcul du pourcentage de diffusion incohérente $\%_{inc}$ selon la relation :

$$\%_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{\sigma_{inc} + \sigma_{coh}} \times 100 = \frac{\sum_i \sigma_i^{coh} c_i}{\sum_i \sigma_i^{inc} c_i + \sum_i \sigma_i^{coh} c_i} \times 100 \quad (3.12)$$

où c_i correspond à la concentration atomique de l'atome i , dont les sections efficaces d'absorption incohérentes σ_i^{inc} et cohérentes σ_i^{coh} sont tabulées [49].

On obtient alors I_{coh} , l'intensité de diffusion cohérente de l'échantillon.

3.1.2. Appareillage et extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} (HEXRD)

- Appareillage utilisé

Les analyses de diffraction des rayons X haute énergie (HEXRD) ont été réalisées à SPring-8 (Super Photon ring-8 GeV), la source synchrotron la plus puissante à ce jour avec une énergie de positrons relativiste de 8 GeV. La source est située dans la préfecture de Hyogo au Japon. Les analyses ont été effectuées sur la ligne BL04B2 [50], particulièrement adaptée pour l'étude structurale des verres, liquides et matériaux amorphes (**Figure 18**). Equipée de deux monochromateurs, il est possible d'analyser les échantillons à 37,8 keV (monochromateur Si (111)), 61,7 keV (monochromateur Si (220)) ou encore 113,3 keV (3^{ème} harmonique monochromateur Si (111)) et d'avoir ainsi accès à des domaines de Q respectivement de $0,1 \leq Q \leq 22 \text{ \AA}^{-1}$, $0,16 \leq Q \leq 36 \text{ \AA}^{-1}$ ou $0,3 \leq Q \leq 40 \text{ \AA}^{-1}$. L'étude menée ici a également été effectuée dans le cadre de la mobilité internationale.

Ici, les analyses ont été effectuées à 61,33 keV (l'énergie incidente exacte est déterminée par mesure d'un cristal de référence), pour un flux de photons de $3,4 \cdot 10^9 \text{ ph.mm}^2.\text{sec}^{-1}$. Le monochromateur Si (220) est donc utilisé et l'intensité du faisceau incident est contrôlée par la chambre d'ionisation, remplie d'argon (4N). La taille du faisceau est fixée à 1,5 mm x 1,5 mm. Les échantillons de verre polis, d'environ 2 mm d'épaisseur sont fixés directement sur le porte échantillon motorisé et contrôlé par ordinateur, permettant l'analyse successive de plusieurs échantillons une fois l'enceinte sous vide primaire. Le domaine de Q analysé est limité à $0,2 \leq 2\theta \leq 25,75 \text{ \AA}^{-1}$ de manière à réduire le nombre de points,

augmenter le temps de mesure aux grands angles tout en réduisant le temps total de l'acquisition des données.

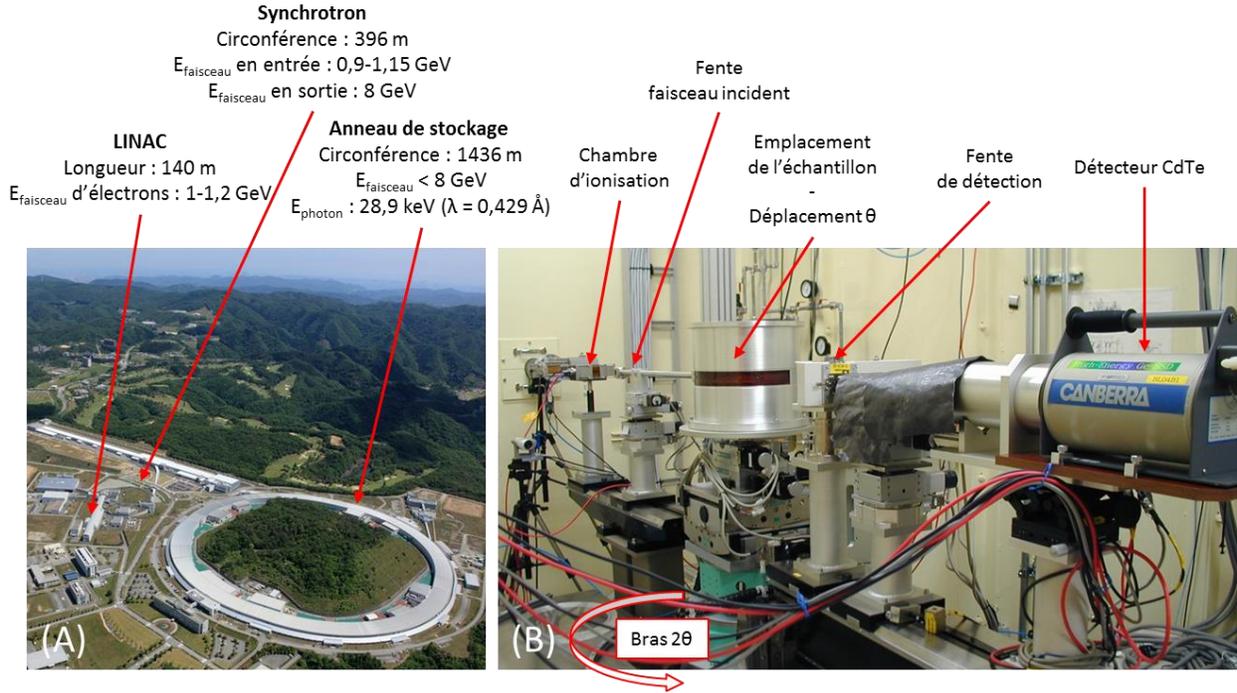


Figure 18 : Source synchrotron SPring-8 (A) et dispositif de mesure de la ligne BL04B2 (B).

- Extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh}

Les corrections du signal et l'extraction de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} sont effectuées sous IGOR PRO. Des informations plus détaillées relatives à la correction et extraction de I_{coh} sont accessibles dans l'ouvrage de référence de Waseda [44]. Ici, l'intensité mesurée I_{tot} est exprimée comme :

$$I_{tot}(Q) = PAG[I_{coh}(Q) + I_{inc}(Q) + I_{mul}(Q)] \quad (3.13)$$

Avec P : le facteur de polarisation, A : le facteur d'absorption et G : le facteur géométrique. I_{coh} , I_{inc} et I_{mul} sont respectivement les intensités de diffusion cohérente, de diffusion incohérente et de diffusion multiple. Dans un premier temps, la polarisation, et l'absorption sont corrigées, A étant traité suivant le cas d'une géométrie d'échantillon plane.

On obtient alors un signal corrigé I_{corr} exprimé comme :

$$I_{corr}(Q) = \frac{I_{tot}(Q)}{PAG} \quad (3.14)$$

$$\alpha I_{corr}(Q) = I_{coh}(Q) + I_{inc}(Q) + I_{mul}(Q)$$

avec α , la constante de normalisation.

Dans un second temps, la diffusion multiple I_{mul} est corrigée selon la méthode de Warren et Mozzi [51, 52], puis la diffusion incohérente I_{inc} est soustraite selon la même relation qu'en diffusion des neutrons (3. 14), à partir de valeurs tabulées propres à l'HEXRD [53]. On obtient alors I_{coh} , l'intensité de diffusion cohérente de l'échantillon.

3.1.3. Détermination du facteur de structure $S(Q)$ - HEXRD et ND

La suite du traitement de l'intensité de diffusion cohérente I_{coh} est identique dans le cas d'analyse par diffusion neutronique ou diffraction des rayon-X haute énergie. Le facteur de structure $S(Q)$ est extrait du signal d'après le formalisme de Faber-Ziman [54] :

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - \{\langle f(Q)^2 \rangle - \langle f(Q) \rangle^2\}}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (3. 15)$$

avec

$$\langle f(Q)^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2(Q) \quad (3. 16)$$

$$\langle f(Q) \rangle = \sum_i c_i f_i(Q) \quad (3. 17)$$

avec c_i la fraction atomique de l'atome i et f_i son facteur de diffusion atomique en HEXRD. En ND, on remplacera simplement f_i par b_i , la longueur de diffusion cohérente en ND.

On obtient des facteurs de structure où $S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ et $S(Q) \geq 0$, notés $S_X(Q)$ dans le cas de l'HEXRD et $S_N(Q)$ dans le cas des ND. L'examen des $S(Q)$ à faible Q permet d'obtenir des informations sur l'ordre à moyenne distance dans le verre grâce à l'observation du premier pic de diffraction intense, ou FSDP (First Sharp Diffraction Peak), ce qui est plus complexe dans l'espace réel. L'attribution de ce FSDP reste cependant controversée et la seule certitude est qu'il est associé à des fluctuations de densité à moyenne distance [55].

La **Figure 19** permet de visualiser des $S_N(Q)$ (en noir), et $S_X(Q)$ (en rouge) obtenus pour une composition caractéristique du système. On constate que pour le domaine de Q commun, les allures sont très semblables. La seule différence notable entre les deux $S(Q)$ réside dans l'intensité du premier pic de diffraction FSDP qui semble être plus intense en HEXRD qu'en ND, ce qui peut s'expliquer par les différences de sections efficaces de diffraction.

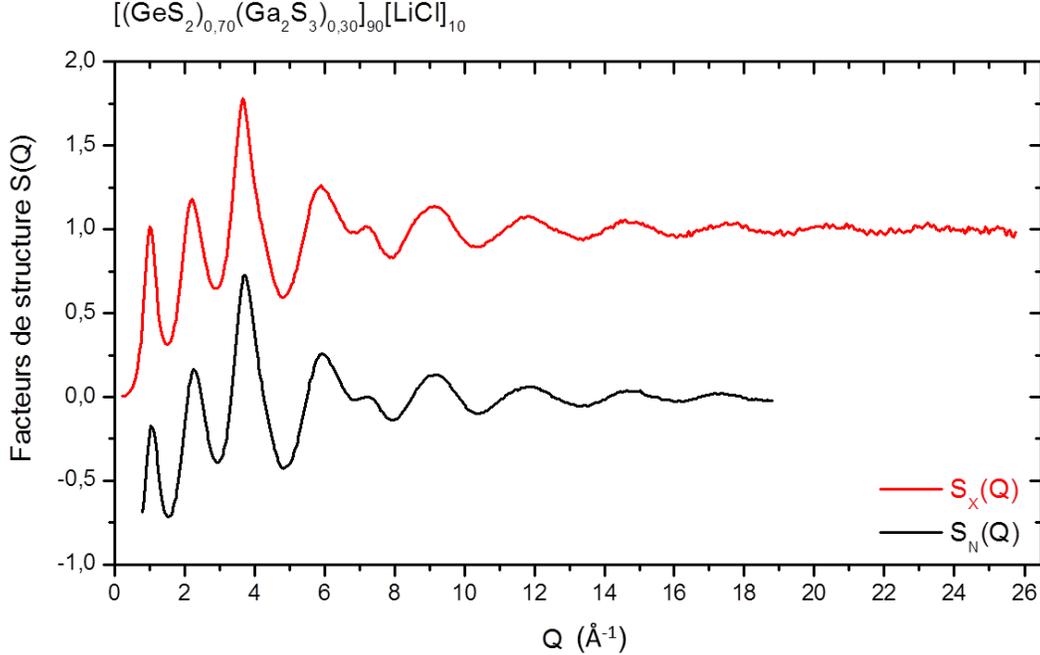


Figure 19 : Facteurs de structure $S(Q)$ types, obtenus par HEXRD $S_X(Q)$ et par diffusion neutronique $S_N(Q)$ -1 pour une même composition, caractéristique du système étudié.

3.1.4. Détermination de la fonction de corrélation totale $T(r)$ – HEXRD et ND

Le passage de l'espace réciproque à l'espace réel se fait à l'aide d'une transformée de Fourier. Ainsi, en appliquant la relation ci-dessous, il est possible de remonter à la fonction de distribution de paires $g(r)$ selon :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_{ato}} \int_0^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (3.18)$$

où ρ_{ato} est la densité atomique moyenne, calculée à partir des valeurs de masses volumiques expérimentales ρ (mesurées dans le **chapitre 1** par la méthode d'Archimède) et de la composition atomique théorique. Les données étant limitées en Q , elles ne peuvent pas être intégrées jusqu'à l'infini. La fonction de modification $M(Q)$ (généralement de type Lorch) permet d'en tenir compte et évite l'apparition de phénomènes parasites dans l'espace réel.

La fonction de corrélation totale $T(r)$ est ensuite obtenue à l'aide de la relation :

$$T(r) = 4\pi r \rho_{ato} g(r) \quad (3.19)$$

On obtient une fonction permettant de décrire les distances de corrélations interatomiques dans l'espace réel. En général, c'est plutôt la fonction de corrélation totale qui est utilisée, celle-ci permettant de calculer les coordinences de chaque corrélation en mesurant l'aire des pics. Les $T(r)$ obtenues par HEXRD $T_X(r)$ et par ND $T_N(r)$ pour la même composition que précédemment sont présentées à la **Figure 20**.

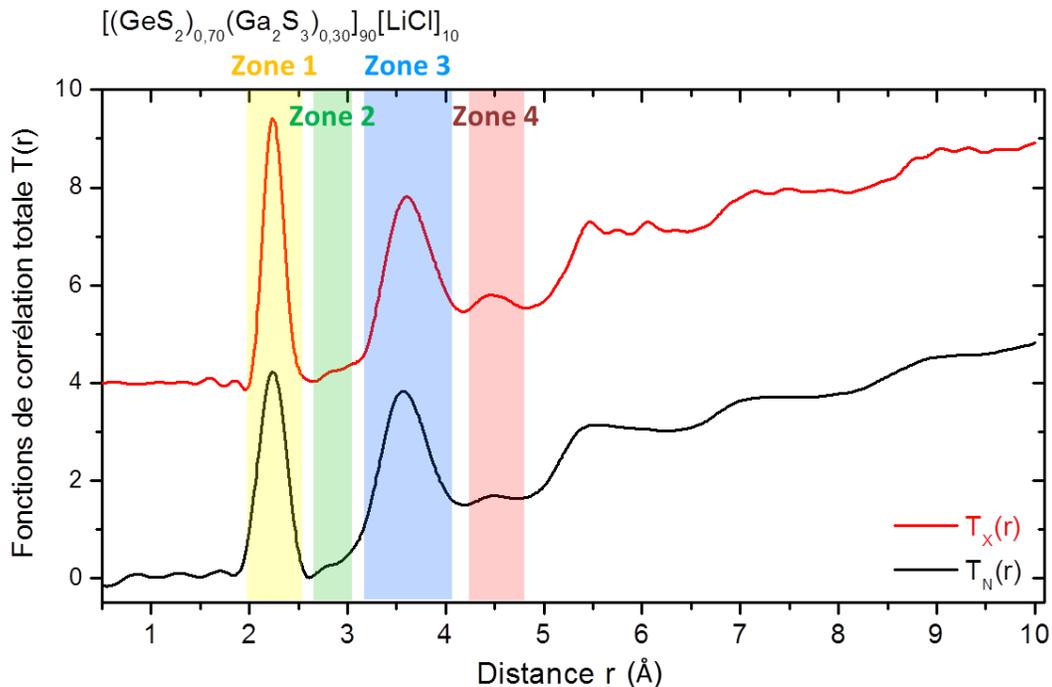


Figure 20 : Fonctions de corrélation totale $T(r)$ types, obtenues par HEXRD $T_X(r)$ et par diffusion neutronique $T_N(r)$ pour une même composition, caractéristique du système étudié.

Les fonctions de corrélation totale permettent de distinguer différentes corrélations réparties dans 4 zones : la première étant centrée autour de 2,24 Å, la seconde autour de 2,85 Å, la troisième autour de 3,6 Å et la quatrième autour de 4,5 Å. Les différentes distances de corrélations entrant en jeu dans l'ordre local du système étudié sont reportées d'après la littérature dans le **Tableau 5**. Chaque zone résulte de la contribution de plusieurs corrélations interatomiques et peut être décrite comme :

- **Zone 1** : le premier pic rassemble l'ensemble des corrélations entre premiers voisins.
 - Il résulte principalement des contributions des liaisons **Ge-S** et **Ga-S** composant les tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ et $[\text{GaS}_{4/2}]$. D'après l'analyse EXAFS, ces distances sont respectivement de $2,23 \pm 0,01$ Å et $2,28 \pm 0,01$ Å (ce qui est cohérent avec les valeurs issues de la littérature).
 - Dans le cas de matériaux présentant des liaisons **S-S** isolées ou des chaînes S_n , un pré-pic apparaît aux alentours de 2,0 Å. S'il est difficile de conclure sur la présence de liaisons S-S à partir du signal $T_N(r)$, le $T_X(r)$ obtenu présente un pic plus fin et ne permet pas de mettre en évidence leur présence. En effet, le $S_X(Q)$ étant obtenu sur un plus grand domaine de Q que le $S_M(Q)$, sa résolution à bas r est plus haute.
 - Un léger épaulement, associé aux liaisons homopolaires **Ge-Ge** ou **Ga-Ga** ou aux liaisons hétéropolaires **Ge-Ga** dans les entités ETH, peut apparaître autour de 2,44 Å selon la composition étudiée.
 - Enfin, des liaisons **Ga-Cl** peuvent également apparaître en présence de LiCl. Il en résulte une corrélation autour de 2,25 Å.

- **Zone 2 :** le second pic, de faible intensité et moins bien défini résulte de corrélations **Ge-Ge** et **Ga-Ga** dans la seconde sphère de corrélation.
Ces corrélations concernent deux Ge (ou deux Ga) non liés, dans une entité composée de deux tétraèdres partagés par les arêtes (**ES**). Les distances de corrélation Ge-Ge et Ga-Ga sont alors respectivement d'environ 2,89 à 2,95 Å et 2,80 à 2,90 Å.
- **Zone 3 :** le troisième pic, plus intense et plus large, résulte également de corrélations Ge-Ge, Ga-Ga, et S-S dans la seconde sphère de corrélation.
 - Les corrélations **Ge-Ge** et **Ga-Ga** concernent toujours deux Ge (ou deux Ga) non liés, mais dans une entité composée de deux tétraèdres cette fois-ci partagés par le sommet (**CS**). Les distances de corrélation Ge-Ge et Ga-Ga sont alors respectivement d'environ 3,4 à 3,6 Å et 3,7 Å.
 - Les corrélations **S-S** concernent deux atomes de soufre non liés, constitutifs d'un même tétraèdre, leur distance de corrélation est d'environ 3,65 Å. Quand un tétraèdre est partagé par son arête, il est distordu, et les atomes de soufre d'un même tétraèdre sont alors distants d'environ 3,3 Å, voire moins.
- **Zone 4 :** le quatrième pic, moins bien défini et étendu, résulte de corrélations **S-S** dans les troisièmes et quatrièmes sphères de coordination. Les atomes de soufre sont alors séparés d'environ respectivement 4,5 et 4,7 Å. Ces corrélations dans les troisièmes et quatrièmes sphères de coordination ne seront pas étudiées ici.

On peut noter que des différences d'intensité des zones 1 et 4 entre $T_N(r)$ et $T_X(r)$. Le calcul des facteurs W_{ij} , représentatifs des poids de chacun des facteurs de structure partiels permet d'expliquer ces différences. Soit W_{ij} , le poids de la corrélation entre les atomes i et j , on a :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (3. 20)$$

Si l'on calcule les valeurs de W_{ij} dans le cas de l'HEXRD et de la ND (en remplaçant les $f_i(Q)$ par b_i dans la relation (3. 20)), on obtient pour la série A lorsque $x = 20$:

Pour l'HEXRD : W_{Ge-S} et W_{Ga-S} (0,11 et 0,09) $>$ W_{S-S} (0,09) $>$ W_{Ge-Ge} et W_{Ga-Ga} (0,03 et 0,06).

Pour les ND : W_{Ge-S} et W_{Ga-S} (0,05 et 0,04) $>$ W_{S-S} (0,03) $>$ W_{Ge-Ge} et W_{Ga-Ga} (0,02 et 0,01).

Les corrélations Ge-S, Ga-S ayant un poids plus important par rapport aux corrélations Ge-Ge et Ga-Ga en HEXRD qu'en ND (où toutes les contributions considérées ont environ le même poids), l'intensité du premier pic est plus importante dans le cas de $T_X(r)$ par rapport à $T_N(r)$. Le même raisonnement permet d'expliquer la plus forte intensité du pic correspondant aux corrélations S-S dans la zone 4 dans le cas de $T_X(r)$ par rapport à $T_N(r)$.

Nota Bene : On constate que comme expliqué lors de la simulation d'une deuxième contribution en analyse EXAFS, la présence de la liaison Ga-Ga autour de 2,68 Å n'est pas cohérente avec les signaux de $T_N(r)$ et $T_X(r)$ obtenus. En effet, aucune corrélation n'est observée à cette distance. On se référera à la distance de 2,44 Å, reportée pour un composé cristallin et par Hannon et Aitken dans un système similaire [41, 42].

Tableau 5 : Distances de corrélation entre 1^{ers} et 2^{nds} voisins autour du Ge et du Ga, et distances de corrélation S-S entre 1^{ers} à 4^{èmes} voisins. Les valeurs sont issues de références relatives à l'étude ND, HEXRD ou EXAFS de systèmes similaires.

VOISINAGE DU GERMANIUM				VOISINAGE DU GALLIUM		
	Liaison	Distance (Å)	Références	Liaison	Distance (Å)	Références
1 ^{er} voisins	Ge-S (CS et ES)	2,22-2,23	[30-32]	Ga-S (CS et ES)	2,27-2,28	[32-34]
	Ge-Ge (ETH)	2,42-2,44	[14, 30]	Ga-Ga (ETH)	2,44 -2,45	[41, 42]
2 nd voisins	Ge-Ge (ES)	2,89-2,95	[14, 30, 31, 56]	Ga-Ga (ES)	2,8-2,9	[33]
	Ge-Ge (CS)	3,4-3,6	[14, 30, 31, 56]	Ga-Ga (CS)	3,7	[33]

VOISINAGE DU SOUFRE

	Liaison	Distance (Å)	Références
1 ^{er} voisins	(2 S)	1,89	[57]
	S-S chaîne	2,04-2,06	[57] [58]
2 nd voisins	(ES)	3,30	[41]
	S-S (CS)	3,64-3,67	[14, 30]
3 ^{ème} voisins	S-S	4,5	[57]
4 ^{ème} voisins	S-S	4,7	[57]

3.2. Influence du taux d'incorporation de LiCl (ND)

Afin d'étudier l'influence du taux d'incorporation de LiCl (x) sur l'ordre local dans la matrice vitreuse, cinq compositions de la série A ont été analysées : $[(GeS_2)_{0,70}(Ga_2S_3)_{0,30}]_{100-x}[LiCl]_x$, avec $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 . Les échantillons ont ici été préparés en double dans le but d'examiner l'environnement du Li par substitution isotopique (voir **partie 3.4** de ce chapitre) : une première série D-6, préparée avec du lithium enrichi à 95% en isotope 6, et une série D-7, préparée avec du lithium enrichi à 99% en isotope 7. La duplicité des résultats permet alors également de vérifier si les variations, pouvant être de faible amplitude, sont identiques pour les deux séries, et donc confirmées ou non.

3.2.1. Facteurs de structure $S(Q)$

Les facteurs de structure obtenus pour les séries A-6 et A-7 à $0,58 \text{ \AA}$ sont présentés **Figure 21**. Les oscillations restent assez prononcées à grands Q et de même amplitude quelle que soit la composition, ce qui est cohérent puisque les facteurs de poids W_{i-j} ne varient que légèrement d'une composition à l'autre. Néanmoins, on peut tout de même constater que l'intensité du FSDP varie avec le taux d'incorporation en LiCl, et ce à la fois pour la série A-6 et la série A-7.

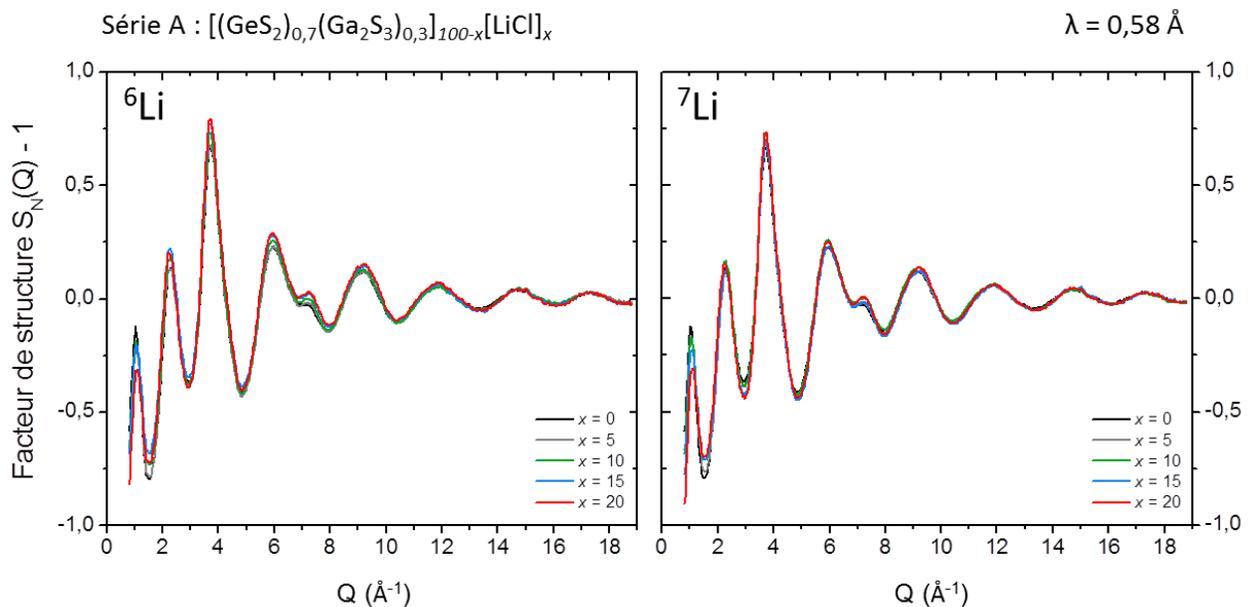


Figure 21 : Facteurs de structure $S_N(Q)-1$ obtenus par diffusion neutronique à $0,58 \text{ \AA}$ pour les séries A-6 et A-7, pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 .

Aucun changement significatif n'étant observé à grands Q , la **Figure 22** permet d'observer plus précisément la variation du FSDP en fonction de x . On constate que celui-ci semble diminuer et se décaler vers de plus grands Q lorsque la teneur en LiCl augmente. Dans la littérature, une diminution du FSDP est généralement reportée lors de l'ajout de métaux [59, 60] ou d'alcalins [61] dans les verres de chalcogénures et est révélatrice d'un changement de l'ordre intermédiaire dans la matrice vitreuse. Néanmoins il est ici difficile de discuter de la variation de l'aire du FSDP puisque la ligne de base du signal diminue également d'intensité avec x .

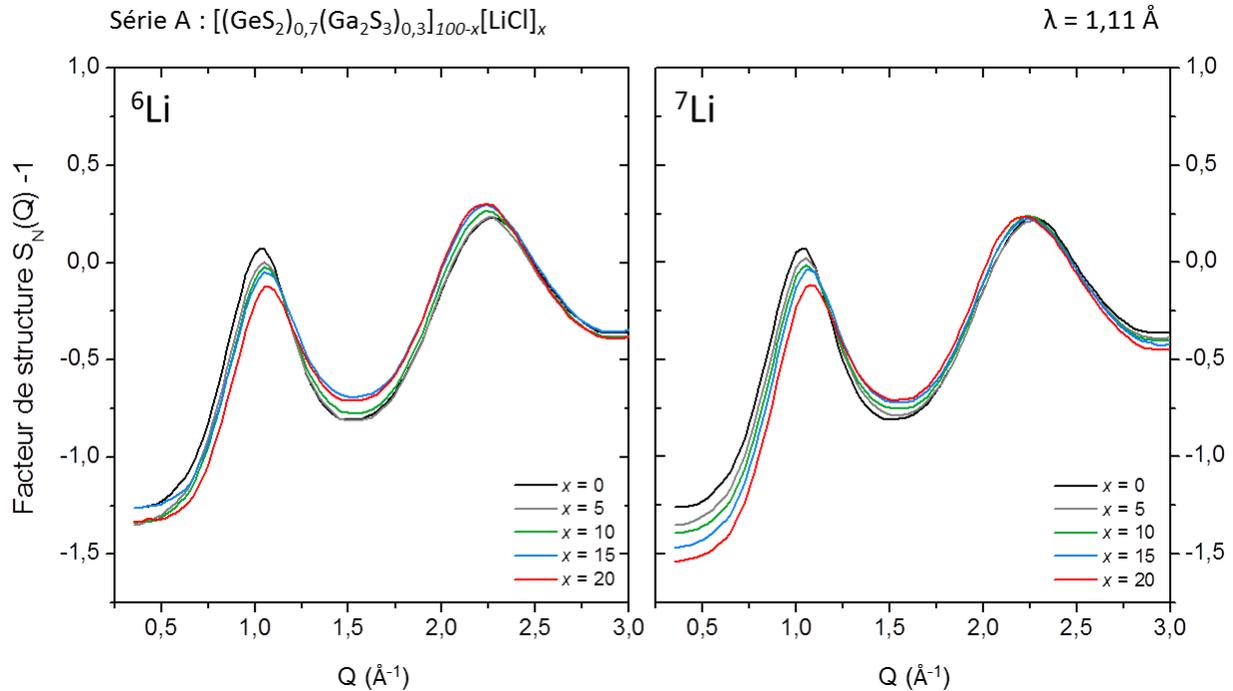


Figure 22 : Facteurs de structure $S_N(Q)-1$ obtenus par diffusion neutronique à $1,11 \text{ \AA}$ pour les séries A-6 et A-7, pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 .

Afin d'évaluer plus précisément la variation de la position Q_1 et de l'aire du FSDP en fonction de la composition, la ligne de base du signal (simulée par une fonction de Boltzmann) est soustraite au FSDP, puis l'aire du FSDP ainsi que sa position exacte sont extraites par simulation avec une fonction Gaussienne, comme illustré à la **Figure 23**. Ce traitement sera opéré systématiquement lors de l'étude du FSDP. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les graphiques représentés **Figure 24**.

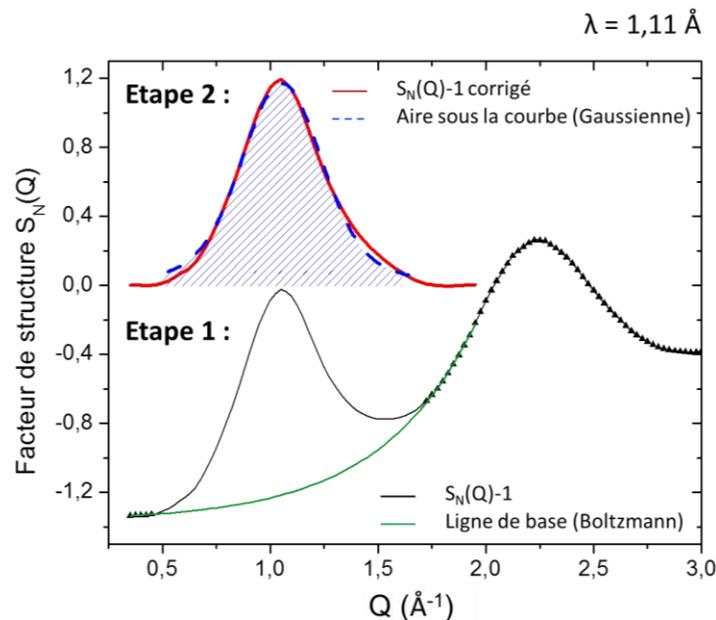


Figure 23 : Détermination de la position et de l'aire du FSDP par une fonction Gaussienne après soustraction de la ligne de base de type Boltzmann au $S_N(Q)-1$.

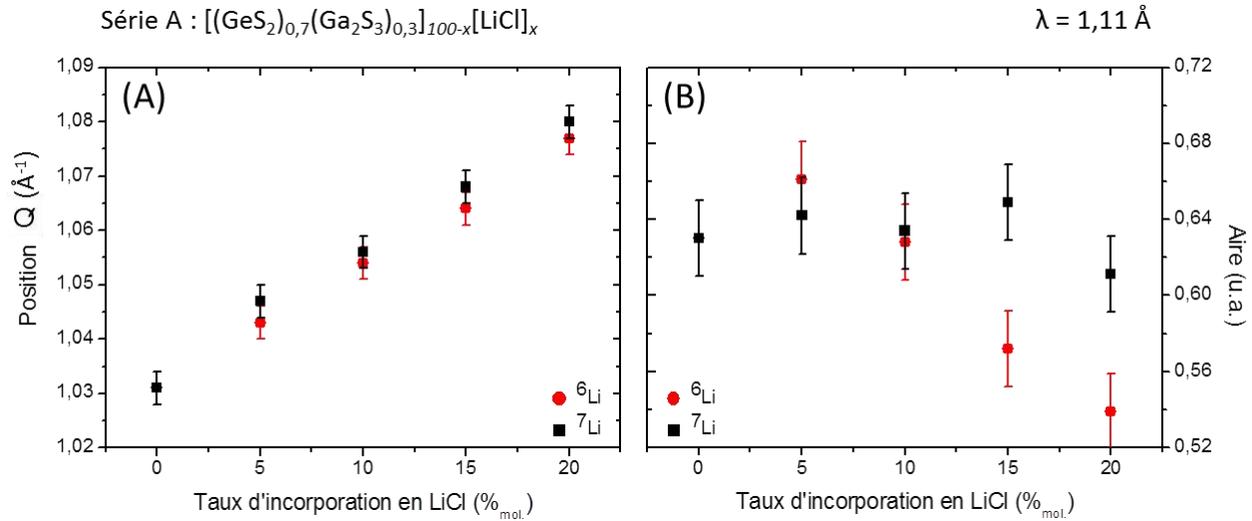


Figure 24 : Evolution de la position Q_1 (A) et de l'aire (B) du FSDP en fonction de x pour les séries A-6 et A-7 (FSDP obtenus par diffusion neutronique à $1,11 \text{ \AA}$).

On constate **Figure 24-A** que, conformément aux premières observations faites sur le FSDP, l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse est accompagnée par son décalage vers de plus grands Q . La simulation par une fonction Gaussienne permet de mettre en évidence que ce décalage augmente linéairement d'une valeur de $Q_1 = 1,03$ à $1,08 \text{ \AA}^{-1}$ avec x , ce qui correspond à des corrélations à moyenne distance d'environ $6,10$ à $5,85 \text{ \AA}$ dans l'espace réel ($\approx 2\pi/Q_1$). La même tendance est observée à la fois pour la série A-6 et A-7 à l'incertitude près. Dans le cas de la **Figure 24-B**, on constate pour les séries A-6 une légère diminution de l'aire du FSDP entre $x = 5$ et $x = 20$ (diminution de l'ordre de 15 %). Pour la série A-7, aucune forte variation n'est observée et les valeurs de l'aire oscillent autour de $0,63$. Néanmoins, en considérant l'incertitude sur la mesure, les résultats ne sont pas incompatibles avec la très légère diminution observée pour l'autre série. Les variations de composition sont ici trop faibles pour induire de grandes variations du FSDP mais si on se réfère à la littérature, on constate que des comportements similaires et plus intenses ont pu être observés avec l'incorporation de LiCl : en effet, dans le système $(LiCl)_x(LiO-2B_2O_3)_{1-x}$, lorsque le taux d'incorporation de LiCl varie de $x = 0$ à $0,6$, un décalage du FSDP est également observé, de $1,55 \text{ \AA}$ à $1,90 \text{ \AA}$. Ce décalage conséquent du FSDP est également accompagné d'une diminution de son aire, le tout étant associé à une fluctuation de densités à plus faibles distances dans l'espace réel [62].

3.2.2. Fonctions de corrélation totale $T(r)$

Les fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ obtenues par transformée de Fourier des $S_N(Q)-1$ décrits précédemment sont illustrées **Figure 25** pour l'ensemble du domaine de r : $0,5 \leq r \leq 10 \text{ \AA}$ et **Figure 26** pour un domaine de r restreint, où seules les corrélations de premiers et seconds voisins sont visibles : $1,5 \leq r \leq 4,2 \text{ \AA}$.

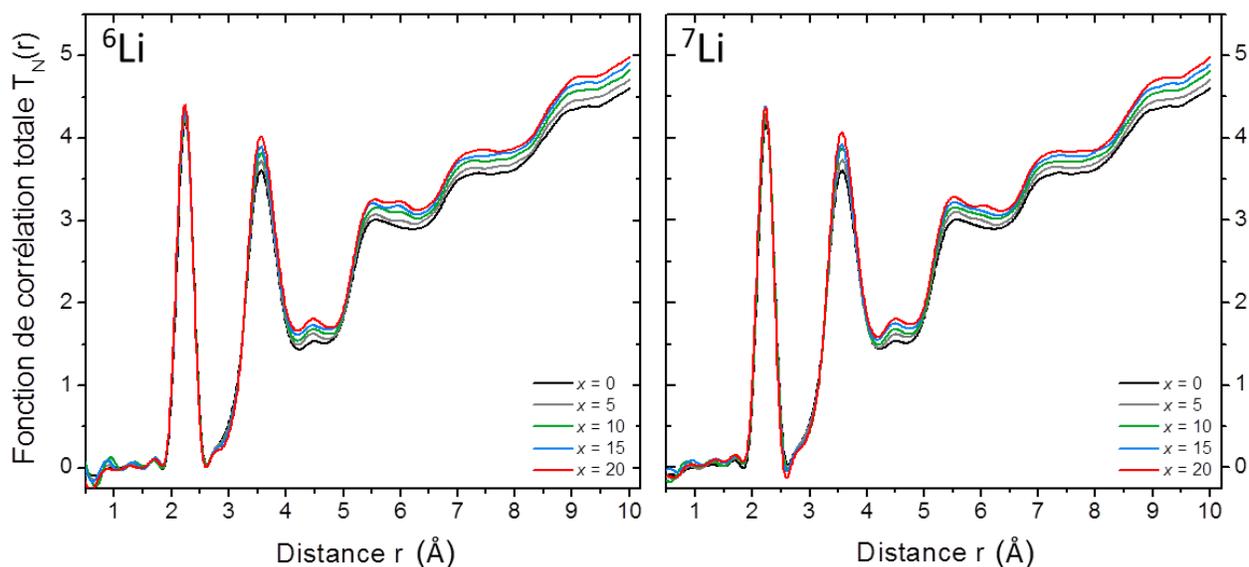
Série A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$


Figure 25 : Fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ obtenues par diffusion neutronique à $0,58 \text{ \AA}$ pour les séries A-6 et A-7, pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 .

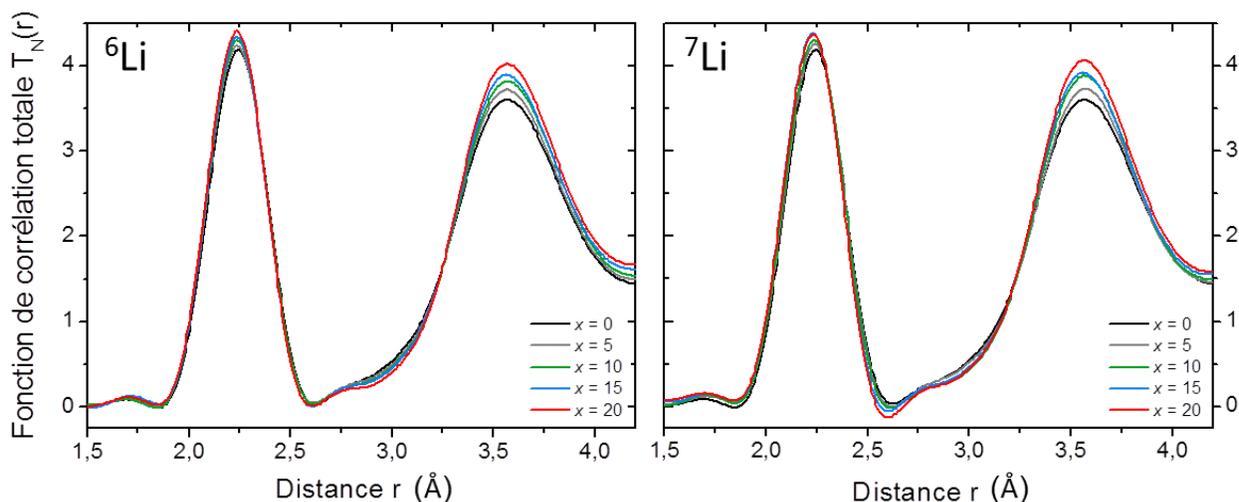
 Série A : $[(\text{GeS}_2)_{0,7}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,3}]_{100-x}[\text{LiCl}]_x$


Figure 26 : Fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ de $1,5$ à $4,2 \text{ \AA}$ obtenues par diffusion neutronique à $0,58 \text{ \AA}$ pour les séries A-6 et A-7, pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 .

- Corrélations dans la première sphère de coordination

Le premier pic observable autour de $r = 2,25 \text{ \AA}$ dans les fonctions de corrélation totale résulte à la fois des liaisons Ge-S, Ga-S et Ga-Cl. Les liaisons Ga-Ga, Ge-Ge ou Ge-Ga, des ETH contribuent quant à elles autour de $2,44 \text{ \AA}$. Les $T_N(r)$ obtenus ne montrent pas de variation autour de $2,44 \text{ \AA}$ et la diminution de la base du pic autour de $2,55 \text{ \AA}$ dans le cas du ^7Li est à attribuer à la contribution négative du ^7Li et sera discutée dans la **partie 3.4**. Ainsi, si l'analyse par spectroscopie Raman des échantillons (**partie 1**) met en

évidence une légère diminution de la contribution des ETH (et donc des liaisons Ga-Ga, Ge-Ge ou Ga-Ge) avec l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse, aucune variation n'est clairement détectée autour de 2,44 Å. En revanche, ce premier pic augmente légèrement en intensité et est déplacé vers de plus basses valeurs de r lorsque la teneur en LiCl augmente. Ces variations sont très faibles mais sont progressives et proportionnelles à x . De plus, elles sont observées à la fois pour les séries A-6 et A-7.

- Corrélations dans la deuxième sphère de coordination

Le second pic, situé autour de 2,80 Å, résultant à la fois des corrélations Ge-Ge et Ga-Ga de second ordre dans le cas de tétraèdres partagés par une arête, est de faible intensité. Son évolution en fonction de la composition est également faible mais on peut néanmoins observer la diminution progressive de son intensité lorsque LiCl est incorporé à la matrice. A l'inverse, une augmentation notable du troisième pic autour de 3,6 Å, résultant à la fois des corrélations Ge-Ge, Ga-Ga, voire Ge-Ga de second ordre dans le cas de tétraèdres partagés par les sommets, est observée avec l'augmentation de x . Contrairement au premier pic, aucun déplacement en r n'est constaté, ni pour le second, ni pour le troisième pic.

- Discussion

Si on considère les résultats obtenus en spectroscopie Raman, on sait que l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse pour la série A s'accompagne d'une légère diminution de la contribution ETH, qui est attribuée à la formation de tétraèdres $[GaS_{3/2}Cl]$ [18, 22], où l'atome de chlore, en remplaçant un atome de soufre au sommet des tétraèdres compense le déficit en soufre du système et atténue donc la formation d'ETH. Cependant, la diminution des contributions Ga-Ga, Ge-Ge ou Ga-Ge autour de 2,44 Å n'est pas constatée ici. Des difficultés à mettre en évidence ces liaisons homopolaires ont déjà été rencontrées dans le cas de Ge_xS_{100-x} où la formation d'ETH est mise en évidence par spectroscopie Raman [63] mais ne sont visibles ni en ND [64, 65], ni en HEXRD [65], ce qui est attribué à leur trop faible teneur. De plus, leur facteur de poids W_{i-j} lorsque $x = 20$ ($W_{Ga-Ga} = 0,012$, $W_{Ge-Ge} = 0,020$ et $W_{Ga-Ge} = 0,031$) est relativement faible par rapport à celui des liaisons Ge-S et Ga-S, contribuant majoritairement au premier pic ($W_{Ge-S} = 0,047$ et $W_{Ga-S} = 0,036$). Ainsi, la faible teneur attendue en liaisons Ga-Ga, Ge-Ge ou Ga-Ge par rapport au Ge-S et Ga-S ainsi que les facteurs de poids, peuvent expliquer qu'aucune variation ne soit visible. L'augmentation de l'intensité du premier pic peut quant à elle probablement être attribuée à la formation de liaisons Ga-Cl dans la matrice vitreuse. Ici, le facteur de poids des liaisons Ga-Cl ($W_{Ga-Cl} = 0,130$), beaucoup plus important que celui des liaisons autour de 2,44 Å (d'un facteur 4 à 10), peut justifier que cette augmentation (également associée à la diminution d'ETH) soit visible quand aucune diminution d'ETH ne peut être décelée autour de 2,44 Å. Le décalage du premier pic vers de plus basses valeurs de r , infime, mais proportionnel à x peut alors également être mis en relation à la formation de liaisons Ga-Cl, reportées vers 2,25 Å [33] et légèrement plus courtes que les Ga-S à 2,28 Å.

La comparaison des résultats obtenus en ND avec les variations de fonctions de corrélation totale $T_x(r)$ obtenues par HEXRD permet ici d'appuyer cette interprétation. En effet, dans le cas de l'HEXRD, le facteur de poids de la liaison Ga-Cl ($W_{Ga-Cl} = 0,108$) est du même ordre de grandeur que ceux des liaisons Ge-S et Ga-S ($W_{Ge-S} = 0,113$ et $W_{Ga-S} = 0,093$). Si l'hypothèse précédente est correcte, on s'attend donc à une variation d'intensité du premier pic moins importante avec x . C'est ce qui est observé **Figure 27** : que ce soit dans le cas de la série A ou de la série B, l'incorporation de 10 %_{mol.} de LiCl à la matrice vitreuse ne

permet pas de mettre en évidence de changement d'intensité ou de décalage du premier pic. Cette observation appuie alors l'attribution de la variation du premier pic en ND à la formation de liaisons Ga-Cl. Par ailleurs, on peut noter que comme dans les cas des ND, aucune évolution autour de 2,44 Å n'est mise en évidence avec l'incorporation de LiCl, ce qui est cohérent avec l'observation faite en ND puisque les facteurs de poids des liaisons Ga-Ga, Ge-Ge ou Ga-Ge ($W_{Ga-Ga} = 0,024$, $W_{Ge-Ge} = 0,034$ et $W_{Ga-Ge} = 0,057$), sont encore plus faible que ceux de Ge-S et Ga-S.

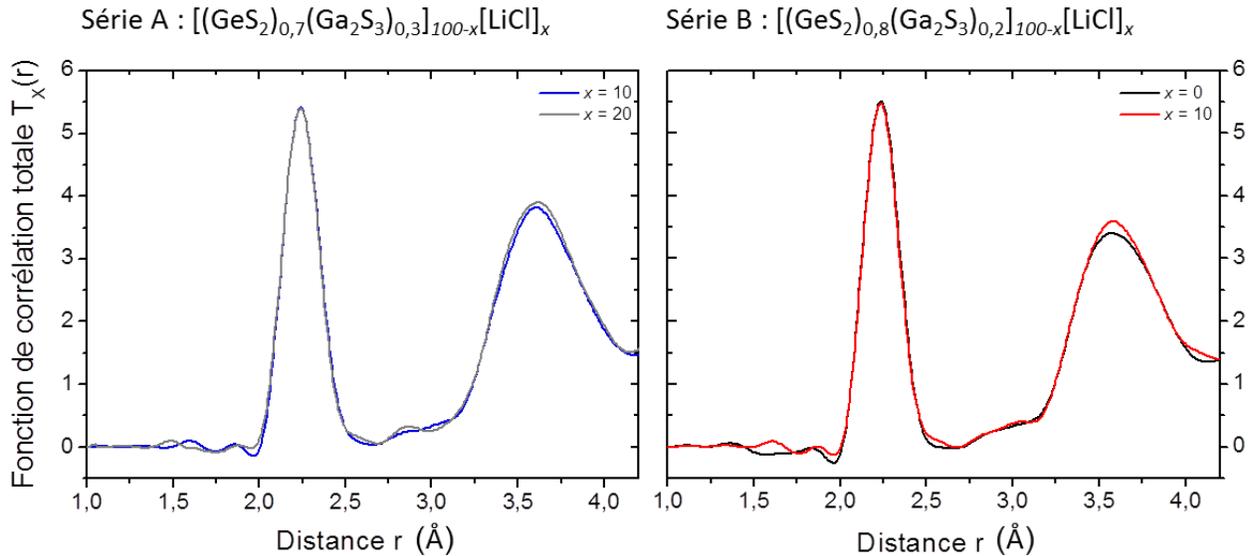


Figure 27 : Fonctions de corrélation totale $T_x(r)$ de 1,0 à 4,2 Å obtenues par HEXRD pour la série A lorsque $x = 10$ et 20, et pour la série B lorsque $x = 0$ et 10 (lithium naturel).

L'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse conduit donc probablement à la formation de liaisons Ga-Cl. Le chlore étant en position terminale, il y a donc déréticulation du réseau, comme en atteste d'ailleurs la diminution des températures de transition vitreuse des verres préparés avec x dans les trois séries A, B et C au **chapitre 1**. De plus, ne pouvant être lié qu'à un seul atome de Ge ou Ga, le partage de tétraèdres par les arêtes (nécessitant deux atomes de sulfures présents autour de Ge ou Ga) devient alors moins probable que leur partage par le sommet (seulement un atome S autour du Ge ou Ga impliqué). C'est effectivement ce qui est observé **Figure 26** où la contribution des ES à environ 3,6 Å diminue très légèrement avec x quand celle des CS augmente de manière plus conséquente. Les tendances observées en HEXRD sont compatibles avec un tel comportement puisqu'on constate **Figure 27** que malgré la moindre importance des variations (imputables aux faibles facteurs de poids des corrélations Ge(Ga)-Ge(Ga) comparativement aux Ge(Ga)-S), l'incorporation de LiCl entraîne une augmentation de la contribution des CS. En revanche, la diminution des ES, déjà faible en ND n'est plus observée.

3.3. Influence du taux de substitution $GeS_2 - Ga_2S_3$ (ND)

Tout comme dans le cas de la série D, les échantillons ont à la fois été préparés avec l'isotope 6 et l'isotope 7 du lithium pour la série A : $[(GeS_2)_{0,7}(Ga_2S_3)_{0,3}]_{100-x}[LiCl]_x$, pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 . S'il existe plusieurs références concernant l'étude par diffusion neutronique ou diffraction des rayons-X à haute énergie des systèmes basés sur GeS_2 [30, 57, 65-67], très peu d'études de ce type ont été reportées pour Ga_2S_3 [33] ou des systèmes vitreux contenant à la fois GeS_2 et Ga_2S_3 [41, 68]. Il sera donc nécessaire de s'appuyer sur les études par spectroscopie Raman, plus répandues et déjà présentées pour ce système dans la **partie 1** de ce chapitre.

3.3.1. Facteurs de structure $S(Q)$

La **Figure 28** présente les facteurs de structure obtenus pour les séries D-6 et D-7 pour chacune des trois compositions étudiées. On constate que, tout comme dans le cas de l'incorporation de $LiCl$ à la matrice vitreuse, les oscillations à grands Q restent similaires. Aussi, une variation du FSDP intervient lorsque y augmente pour les deux séries.

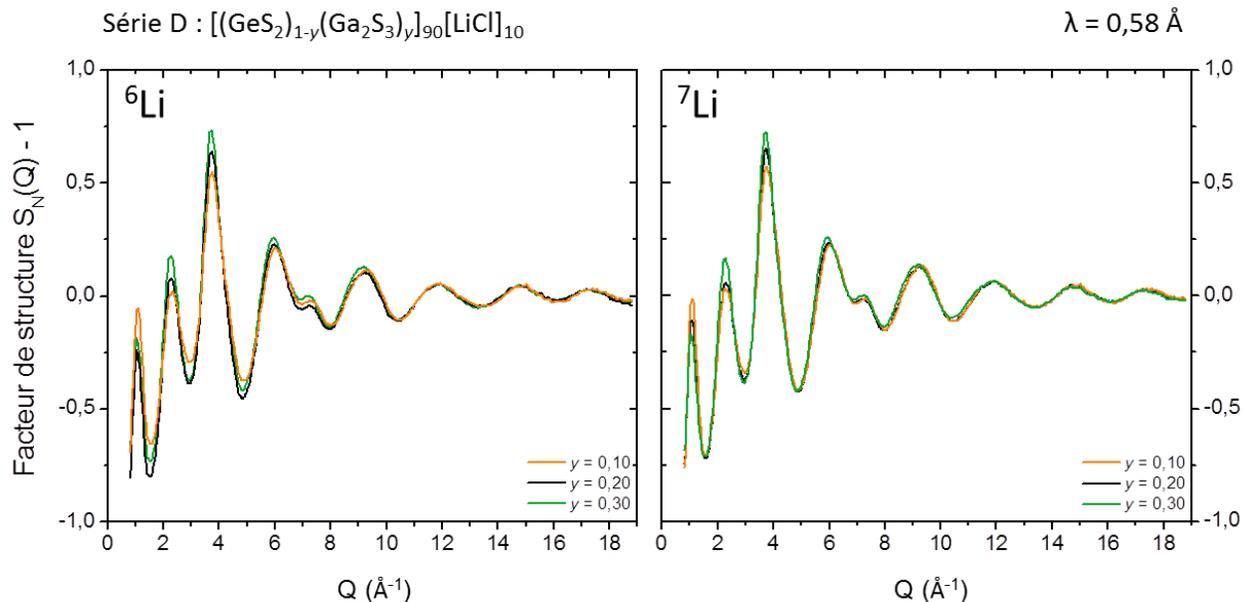


Figure 28 : Facteurs de structure $S_N(Q)-1$ obtenus par diffusion neutronique à $0,58 \text{ \AA}$ pour les séries D-7 et D-6, pour $y = 0,10, 0,20$ et $0,30$.

La **Figure 29** permet d'apprécier la variation du FSDP en fonction de la composition avec plus de précision. On constate dans le cas de la série D-7 que le FSDP diminue et se décale vers de plus faibles valeurs de Q lorsque GeS_2 est substitué par Ga_2S_3 . Dans le cas de la série D-6, cette variation est moins marquée. Les positions Q_1 et aires des FSDP ont été extraites par la même méthode que pour les séries A-6 et A-7 et la **Figure 30** permet de visualiser leurs évolutions en fonction du taux de Ga_2S_3 .

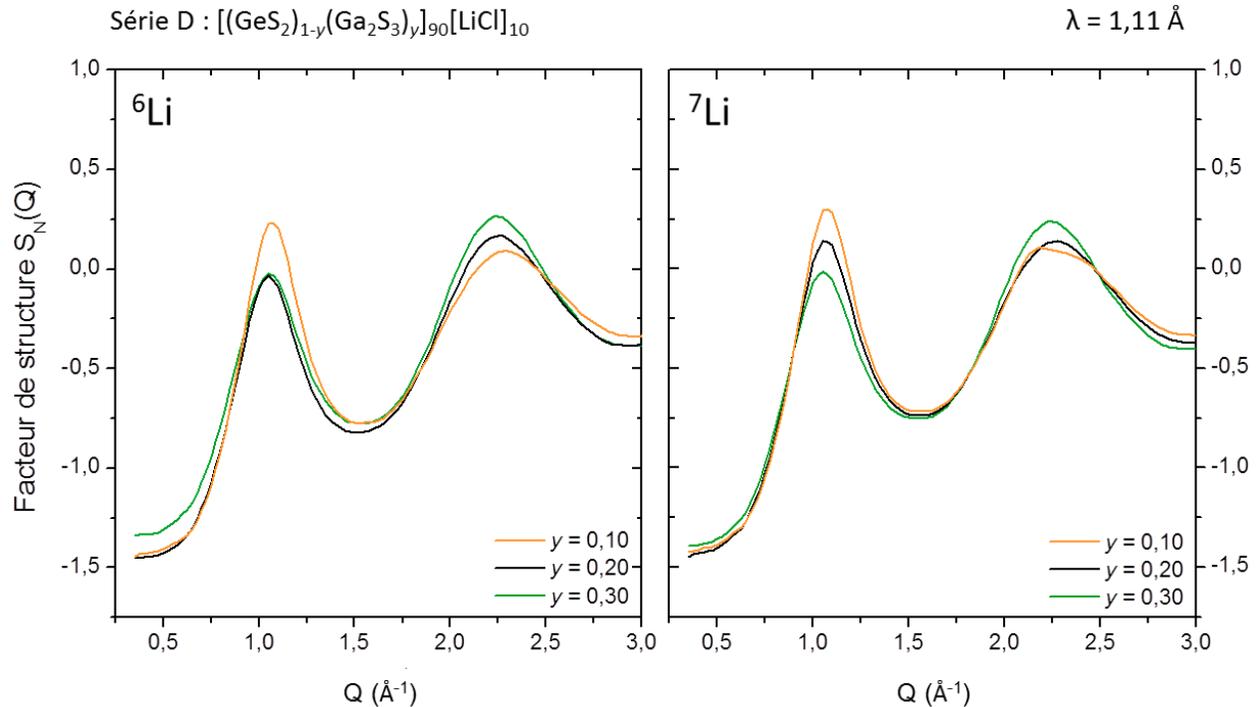


Figure 29 : Facteurs de structure $S_N(Q)-1$ obtenus par diffusion neutronique à $1,11 \text{ \AA}$ pour les séries D-7 et D-6, pour $y = 0,10$, $0,20$ et $0,30$.

Ainsi, on constate un très faible décalage du FSDP vers de plus basses valeurs de Q (décalage de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$) ainsi que la légère diminution de son aire lorsque GeS_2 est substitué par Ga_2S_3 . Ces variations étant infimes, il est alors possible de supposer que pour cette gamme de compositions, le Ga_2S_3 s'incorpore plutôt facilement à la matrice GeS_2 en n'induisant que de faibles modifications dans l'ordre à moyenne distance. C'est également ce qu'observent Hannon et Aitken en faisant varier le taux de Ga_2S_3 dans le système $\text{Ge}_{25}(\text{As,Ga})_{10}\text{S}_{65}$ [41]. Si l'on se réfère à l'étude Raman du système **partie 1** de ce chapitre, ces petites fluctuations de densité à l'échelle des moyennes distances pourraient être corrélées à la formation d'entités de type-éthane plutôt que de tétraèdres GeS_4 ou GaS_4 .

Un écart à la tendance générale est observée pour la série D-6 lorsque $y = 0,20$. L'isotope 6 du lithium absorbant plus fortement les neutrons que l'isotope 7 (sections efficaces d'absorption σ_a de $70,5$ barn dans le cas du ${}^6\text{Li}$ et de $0,0454$ barn dans le cas du ${}^7\text{Li}$) les signaux obtenus dans le cas du ${}^6\text{Li}$ peuvent être plus difficiles à traiter. C'est ce qui, étant donné les très fines variations, peut expliquer ce décrochement.

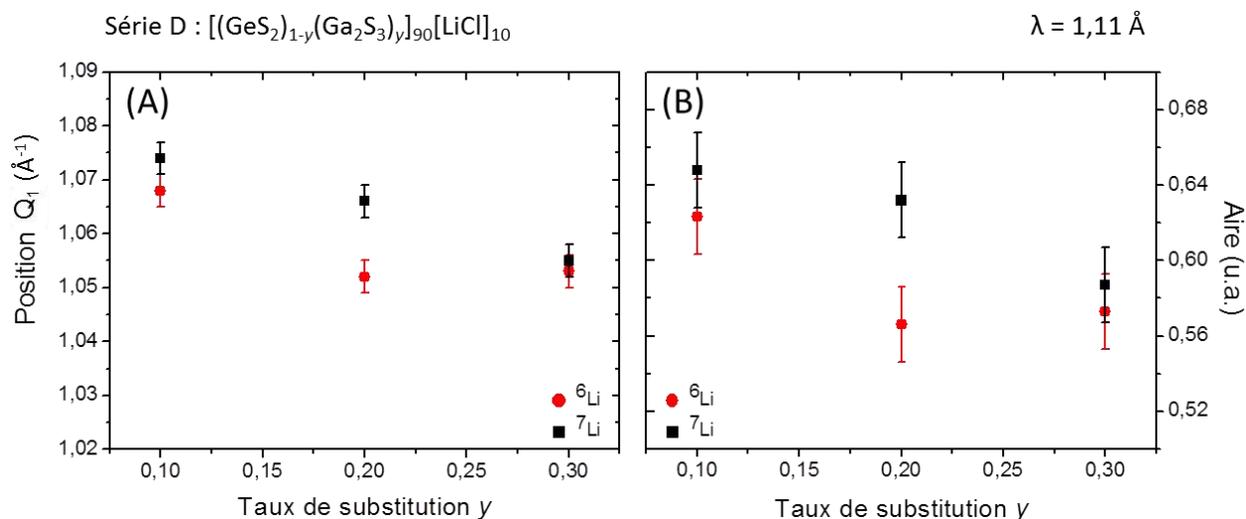


Figure 30 : Evolution de la position (A) et de l'aire (B) du FSDP en fonction de y pour les séries D-6 et D-7 (FSDP obtenus par diffusion neutronique à $1,11 \text{ \AA}$).

3.3.2. Fonctions de corrélation totale $T(r)$

De manière analogue à l'étude de la série A, les fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ obtenues par transformée de Fourier des $S_N(Q)$ -1 décrits précédemment sont illustrées **Figure 31** pour l'ensemble de domaine de r : $0,5 \leq r \leq 10 \text{ \AA}$ et **Figure 32** pour le domaine de r où les corrélations entre premiers et seconds voisins sont visibles : $1,5 \leq r \leq 4,2 \text{ \AA}$.

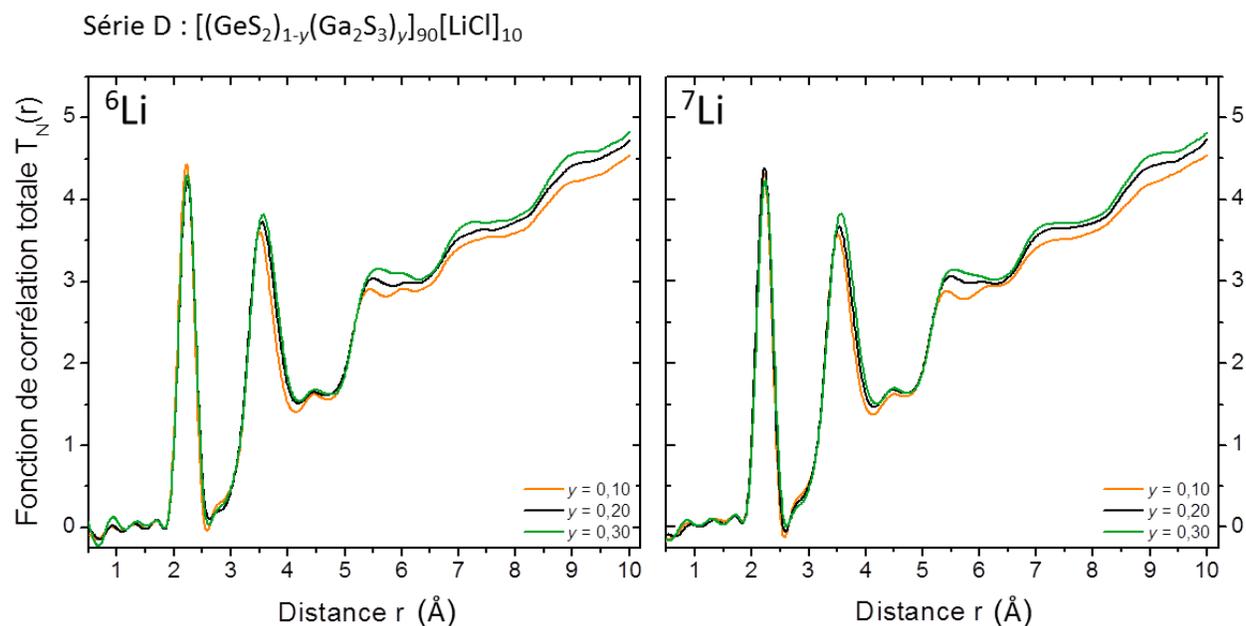


Figure 31 : Fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ obtenues par diffusion neutronique à $0,58 \text{ \AA}$ pour les séries D-6 et D-7, pour $y = 0,1, 0,2$ et $0,3$.

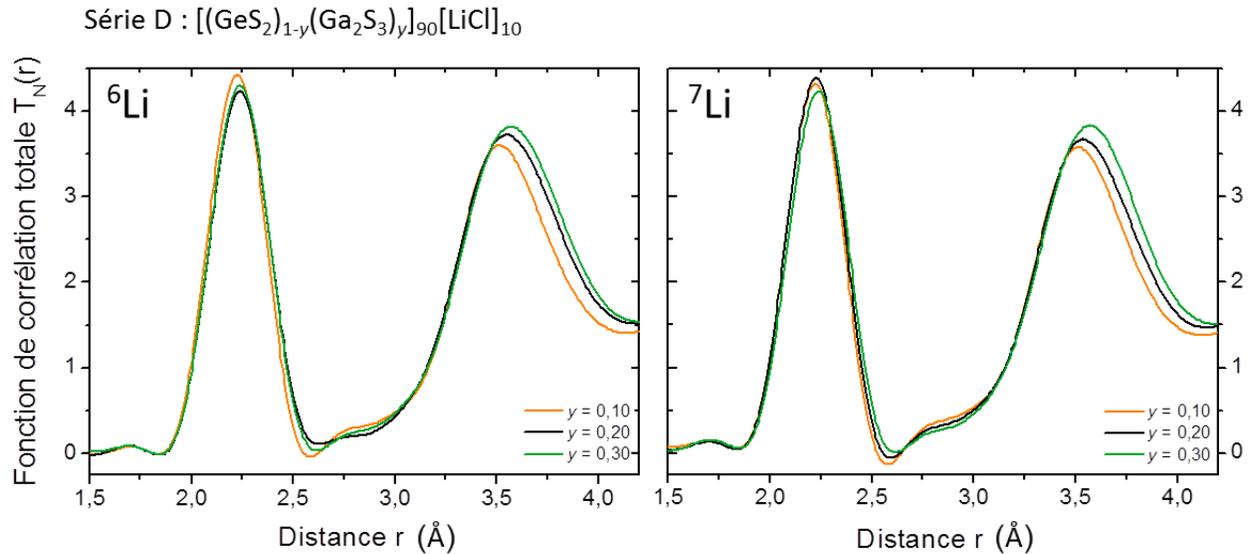


Figure 32 : Fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ de 1,5 à 4,2 Å obtenues par diffusion neutronique à 0,58 Å pour les séries D-6 et D-7, pour $y = 0,1, 0,2$ et $0,3$.

- Corrélations dans la première sphère de coordination

Pour le premier pic, contrairement aux séries A, on peut constater une variation de sa base autour de 2,44 Å, ce qui peut donc être attribué à la formation de liaisons Ga-Ga, Ge-Ge ou Ga-Ge. L'augmentation de cette contribution est plus nette et progressive dans le cas de la série D-7. Un profil légèrement différent ayant déjà été observé pour les $S_N(Q)$ de la série D-6 lorsque $y = 0,20$, on se focalisera ici sur les 2 autres signaux. Cette légère augmentation de l'épaule autour de 2,44 Å est également observée par Hannon et Aitken lors de la substitution de Ga_2S_3 à GeS_2 et celui-ci est attribué à la formation de liaison X-X (avec $X = \text{Ga}$ ou Ge) [41].

L'intensité du premier pic varie avec y mais de manière non monotone, toute interprétation à ce niveau est donc délicate. Pour avoir une idée plus claire, de l'évolution de l'intensité du pic et déterminer si le comportement non monotone est lié à la composition ou au traitement des données, des compositions intermédiaires pourraient être sondées pour $y = 0,15$ et $y = 0,25$. L'intérêt serait alors d'établir si l'évolution de l'intensité du premier pic autour de $y = 20$ peut donner des éléments de réponse au comportement particulier déjà observé autour de $y = 0,15$ et $0,20$ dans le cas des caractérisations macroscopiques (**chapitre 1**) et électriques (**chapitre 2**) de la série D.

Enfin, on observe un décalage progressif du sommet du premier pic vers de plus grandes valeurs de r lorsque GeS_2 est substitué par Ga_2S_3 .

- Corrélations dans la seconde sphère de coordination

Le second pic, toujours de faible intensité, est visible autour de 2,80 Å et on observe pour la série D-7 sa légère diminution, progressive, avec l'augmentation de y . Cependant, cette tendance n'est pas vérifiée pour la série D-6. Pour le troisième pic, autour de 3,60 Å, il correspond aux corrélations entre seconds voisins Ge-Ge et Ga-Ga dans le cas de tétraèdres partagés par les sommets (CS). On constate que lorsque

GeS_2 est substitué par Ga_2S_3 , l'intensité et la largeur du pic augmentent et sa position est décalée vers de plus grandes distances.

- Discussion

Si on considère de manière simple la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 , il doit y avoir diminution des contributions liées au germanium et augmentation de celles liées au gallium. C'est ce qui se manifeste par le décalage du premier et du troisième pic vers de plus grandes distance r . En effet, dans le cas du premier pic, les longueurs de liaisons Ge-S sont d'environ 2,23 Å quand les Ga-S sont de 2,28 Å, ce qui est cohérent avec le décalage. La même explication est valable pour le troisième pic, où les corrélations de second ordre Ge-Ge ont une distance de 3,4 à 3,6 Å et les Ga-Ga autour de 3,7 Å.

Grâce aux résultats obtenus en spectroscopie Raman, on sait que la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 mène à la formation progressive d'ETH. Pour rappel, celle-ci est attribuée au déficit en soufre du système, ne permettant pas la formation de tétraèdres $[\text{GaS}_{4/2}]$. Afin de maintenir la contribution tétraédrique du Ga, il y a alors formation de liaisons homopolaires Ga-Ga ou Ge-Ge ou hétéropolaires Ga-Ge (on suppose principalement des liaisons Ga-Ga). Ici, cette hypothèse est validée puisque d'une part, la base du premier pic autour de 2,00 Å (où contribuent les liaisons S-S) reste inchangée, il n'y a donc pas utilisation de sulfures excédentaires présents dans la matrice pour former des tétraèdres $[\text{GaS}_{4/2}]$ lorsque Ga_2S_3 est substitué à GeS_2 . D'autre part, on observe une variation de l'épaule autour de 2,44 Å, qui augmente progressivement avec y dans le cas de la série D-7. La même observation est faite par Hannon et Aitken concernant la contribution S-S inchangée et l'augmentation de l'épaule lorsque la teneur en Ga augmente [41].

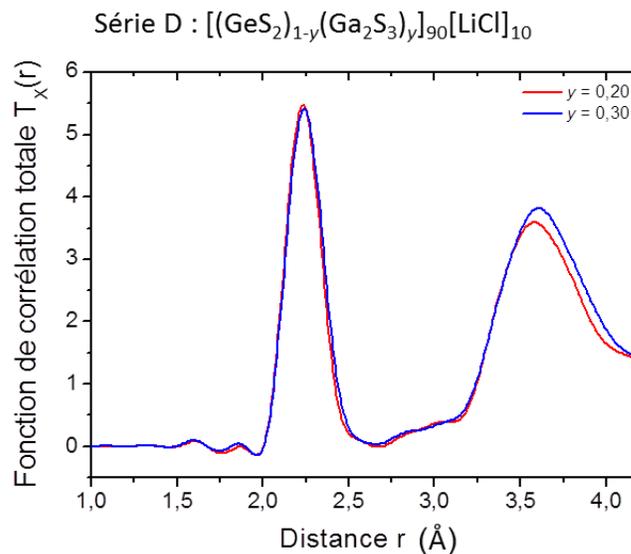


Figure 33 : Fonctions de corrélation totale $T_x(r)$ de 1,0 à 4,2 Å obtenues par HEXRD pour la série D lorsque $y = 0,20$ et $0,30$ (lithium naturel).

De façon analogue en HEXRD, on ne constate **Figure 33** aucune variation à la base du premier pic autour de 2,0 Å, ne mettant pas en évidence l'utilisation de soufre excédentaire pour retenir la coordinence 4 autour du gallium. Par ailleurs, en HEXRD, les contributions Li (numéro atomique = 3) sont

très peu visibles autour de 2,55 Å. On observe néanmoins toujours l'augmentation de l'épaule autour de 2,44 Å avec y . Cette évolution peut donc bien être considérée indépendamment de la contribution du Li au signal $T_x(r)$.

Pour le deuxième pic autour de 2,80 Å, la tendance observée pour la série D-7 n'est pas confirmée par l'évolution du pic dans la série D-6. Le **Figure 33** ne mettant pas non plus en évidence d'évolution de ce pic lorsque y augmente en HEXRD, il est donc délicat de donner une interprétation sur la contribution des corrélations Ge-Ge et Ga-Ga pour les tétraèdres partagés par les arêtes.

Pour le troisième pic, la même observation est faite en HEXRD et ND. Son décalage et l'augmentation de son intensité sont en accord avec la formation d'entités centrées sur le gallium qui, lorsque y augmente, induisant l'augmentation des corrélations, $r_{Ga-Ga} \approx 3,7$ Å ou r_{Ge-Ga} , au dépend des corrélations $r_{Ge-Ge} = 3,4$ à 3,6 Å, plus courtes. De plus, si on considère deux gaussiennes modélisant pour l'une les corrélations Ge-Ge, et pour l'autre les corrélations Ga-Ga ou Ga-Ge, l'incorporation de Ga_2S_3 entraîne l'augmentation d'intensité de la seconde gaussienne, et donc l'élargissement du pic global vers les plus grande distances et l'augmentation de son intensité entre 3,4 à 3,6 et 3,7 Å.

3.4. Diffusion Neutronique et substitution isotopique

3.4.1. Principe

Pour les matériaux polyatomiques, les facteurs de structure ainsi que les fonctions de corrélation correspondent à la sommes de tous les facteurs de structure partiel $S_{i-j}(Q)$, ou de toutes les fonctions de corrélations partielles $T_{i-j}(r)$, en tenant compte des facteurs de poids W_{i-j} de chaque contributions entre les atomes de type i et de type j . Selon le formalisme de Faber-Ziman, on a [54] :

$$S(Q) = \sum_{ij} w_{i-j} S_{i-j}(Q) \quad (3. 21)$$

$$T(r) = 4\pi r \rho_{ato} \sum_{ij} w_{i-j} g_{i-j}(r) \quad 3. 22$$

où w_{i-j} est le facteur de poids de la corrélation entre les atomes i et j , qui est ici définie comme :

$$w_{i-j} = c_i c_j b_i b_j \quad (3. 23)$$

avec c_i et c_j , les fractions atomiques des atomes de types i et j , et b_i et b_j leurs longueurs de diffusion cohérente.

Ainsi, la mesure de la diffusion du faisceau de neutrons à la fois par un échantillon préparé à partir de l'isotope 6, puis par un second (de même composition et synthétisé dans les mêmes conditions) obtenu avec l'isotope 7 du lithium, diffère seulement par le poids des corrélations impliquant le lithium (car leurs longueurs de diffusion cohérente sont différentes). La différence entre les facteurs de structure $S_N(Q)^6Li - S_N(Q)^7Li$, ou les fonctions de corrélation totale $T_N(r)^6Li - T_N(r)^7Li$ permet alors d'obtenir un signal impliquant obligatoirement le lithium dans l'espace réciproque ou dans l'espace réel. Des explications

détaillées sur la méthode à employer ainsi que la nature des signaux extraits sont données par Cormier *et al.* [55].

3.4.2. Facteurs de structure $S(Q)$

Les facteurs de structure $S_N(Q)^{6Li}$, $S_N(Q)^{7Li}$ ainsi que leur différence $\Delta S_N(Q) = S_N(Q)^{6Li} - S_N(Q)^{7Li}$ pour la série A, lorsque $x = 5$ et 20 sont représentés **Figure 34**. On constate que l'incorporation de lithium à la matrice vitreuse n'implique pas de modification du FSDP ou des oscillations à grands Q . Lors de l'étude de la substitution isotopique du lithium 6 et 7 dans $Li_2S-2B_2O_3$, Majérous *et al.*, observent quant à eux une forte différence entre les FSDP entre le $S_N(Q)$ du 6Li et du 7Li pour $Li_2O-2B_2O_3$ (soit 15,38 %_{ato.} de Li incorporé). Ils attribuent cette différence à une contribution du lithium à moyenne distance, en antiphase avec le réseau vitreux B-O, l'hypothèse étant alors que le réseau vitreux est constitué d'alternance de clusters centrés sur le lithium et d'unités centrées sur le bore [69]. Ce phénomène n'est néanmoins pas observé ici pour la gamme de compositions considérée (1,42 à 6,10 %_{ato.} de Li incorporé). Elliott observe également une forte variation de FSDP entre le 6Li et le lithium naturel pour $(Li_2S)(SiS_2)$ [70]. Il apparaît donc que, contrairement à Elliott et Majérous *et al.*, dans le système étudié ici, le lithium n'induit pas de changements significatifs de l'ordre à moyenne distance ou de fluctuations de densités. Par ailleurs, on peut noter que la variation de FSDP observée précédemment lors de l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse pour la série 6 est donc bien à attribuer à l'effet du chlore sur l'ordre à moyenne distance. On note toutefois une différence entre les deux facteurs de structure pour $2,5 \leq Q \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui laisse présager une différence dans les fonctions de corrélation totale obtenues pour chaque isotope, notamment lorsque $x = 20$.

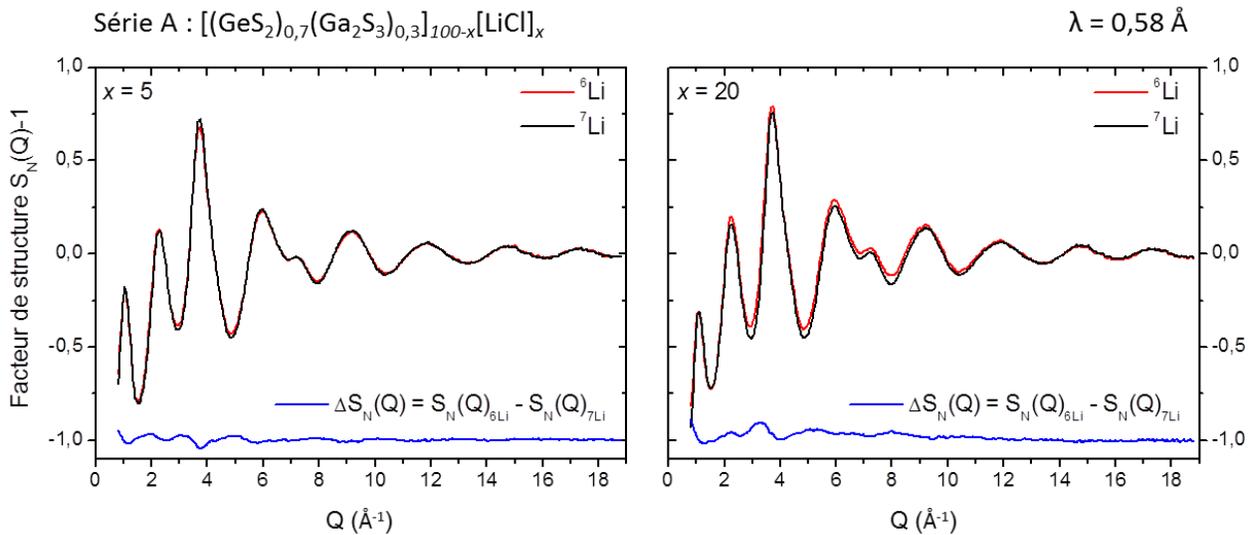


Figure 34 : Facteurs de structure $S_N(Q)-1$ pour les échantillons préparés avec du 6Li ou du 7Li et différence $\Delta S_N(Q) = S_N(Q)^{6Li} - S_N(Q)^{7Li}$ obtenus à $0,58 \text{ \AA}$ dans la série A lorsque $x = 5$ et 20 .

3.4.3. Fonctions de corrélation totale $T(r)$

Les fonctions de corrélation totale $T_N(r)^{6Li}$ et $T_N(r)^{7Li}$ sont obtenues par transformées de Fourier des $S_N(Q)-1$ comme décrit précédemment, et sont illustrées **Figure 35** pour l'ensemble de domaine de r :

$0,5 \leq r \leq 10 \text{ \AA}$. La différence entre ces deux fonctions de corrélation totale $\Delta T_N(r)$ est calculée afin de pouvoir déterminer quelles sont les distances de corrélation impliquant le lithium dans l'espace réel. Pour une meilleure visibilité, la différence a été multipliée par deux.

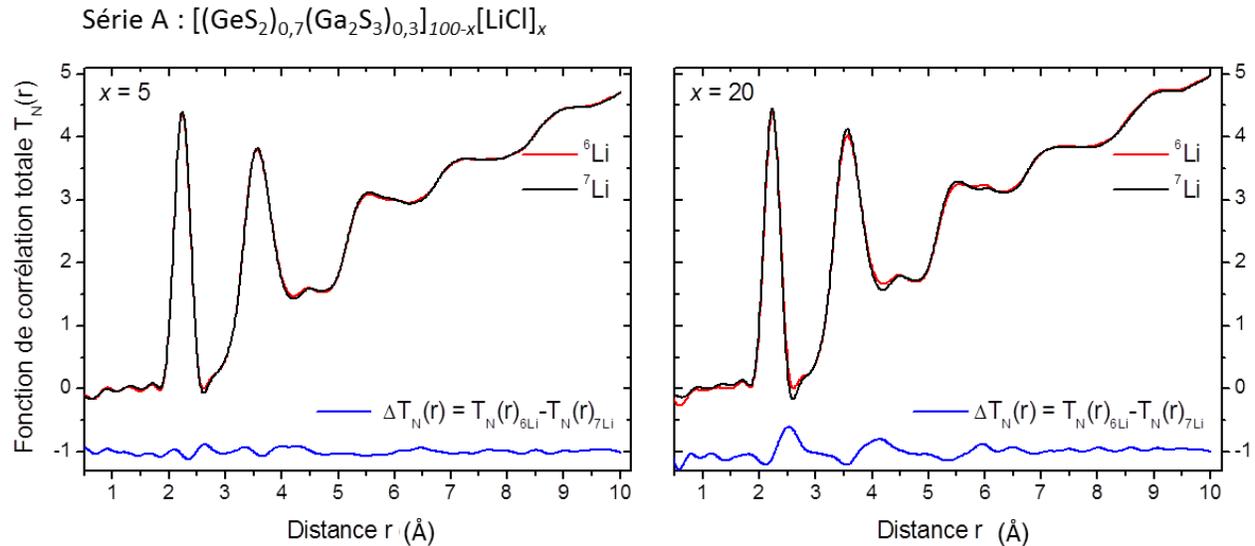


Figure 35 : Fonctions de corrélation totale $T_N(r)$ pour les échantillons préparés avec du ^6Li ou du ^7Li et différence $T_N(r)_{^6\text{Li}} - T_N(r)_{^7\text{Li}}$ (multipliée par 2) obtenus à $0,58 \text{ \AA}$ dans la série A lorsque $x = 5$ et $x = 20$.

Sachant que le lithium est incorporé sous forme de LiCl et que les sites de conduction sont situés près des atomes de soufre, on s'attend principalement à des corrélations Li-Cl ou Li-S en premiers voisins. D'après les références cristallographiques, les distances Li-Cl pour le LiCl de structure type NaCl sont de l'ordre de $2,54 \text{ \AA}$ [71]. Les distances Li-S pour le Li_2S de structure type fluorite sont quant à elles de $2,47 \text{ \AA}$ [72] à $2,49 \text{ \AA}$ [73]. On constate **Figure 25** que les fonctions de corrélation totale obtenues dans le cas où $x = 5$ sont très similaires quel que soit l'isotope concerné, même si une très légère contribution négative du ^7Li semble se détacher par rapport au signal du ^6Li autour de $2,5 \text{ \AA}$, ce qui est attribué à sa longueur de diffusion cohérente négative. En revanche, lorsque $x = 20$, des différences plus significatives apparaissent autour de $2,52 \text{ \AA}$ et $4,15 \text{ \AA}$, ce qui confirme l'observation faite pour $x = 5$. Les fonctions $\Delta T_N(r)$, multipliées par deux, mettent en évidence et amplifient ces variations pour les 2 compositions, même si l'effet reste faible lorsque $x = 5$.

La contribution négative du lithium naturel est également observée par Elliott ainsi que Lee *et al.* autour de $2,5 \text{ \AA}$ pour $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{SiS}_2)_{50}$ [70, 74] et par Itoh *et al.* dans $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Li}_2\text{S})_x$ [66]. Celle-ci est attribuée aux corrélations Li-S premiers voisins. Mori *et al.* font le même constat pour le cas du système $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Li}_2\text{S})_x$, où la modélisation par Reverse Monte Carlo permet de donner précisément les valeurs des premières corrélations Li-S (^7Li) à des distances de $2,56$, $2,53$ et $2,52 \text{ \AA}$ lorsque $x = 40$, 50 ou 60 [75].

A ce stade, il est difficile de conclure sur l'attribution du premier pic observé autour de $2,5 \text{ \AA}$ entre une corrélation entre premiers voisins de type Li-S ou de type Li-Cl. Afin de déterminer si une corrélation entre premiers voisins Li-Cl contribue autour de $2,5 \text{ \AA}$, une étude par substitution isotopique du chlore pourrait être menée. En effet, les isotopes 35 et 37 du chlore présentent un contraste important pour envisager positivement des études de diffusion neutronique par substitution isotopique : le chlore 35 a

une longueur de diffusion cohérente de 11,65 fm et une forte section efficace d'absorption de 44,1 barns quand le chlore 37 présente une longueur de diffusion cohérente nettement plus courte de 3,08 fm et une faible section efficace d'absorption de 0,433 barn. L'étude complémentaire sur l'attribution de cette corrélation pourrait alors permettre de déterminer si le lithium se positionne préférentiellement dans des sites interstitiels proches de S, ou s'il se positionne plutôt dans un environnement proche du Cl. Idéalement, on peut également imaginer que pour un pourcentage relativement faible en LiCl, le Li se retrouve très majoritairement proche d'un S alors que si ce pourcentage augmente, la probabilité qu'un Cl soit dans son environnement proche augmente. Aussi, si on se place dans le modèle de l'électrolyte faible (**chapitre 2**), la matrice vitreuse agit comme un solvant dans lequel le modificateur de réseau ou sel dopant introduit n'est que partiellement dissocié. En d'autres termes, une corrélation Li-Cl importante autour de 2,5 Å pourrait alors signifier que tous les Li incorporé au réseau ne sont pas nécessairement mobiles.

L'attribution du second pic est d'autant plus difficile qu'aucune corrélation impliquant le lithium n'est reportée autour de 4,15 Å dans $(Li_2S)_{50}(SiS_2)_{50}$ ou $(GeS_2)_{100-x}(Li_2S)_x$ [66, 70, 74, 75]. Plusieurs hypothèses sont alors possibles : la corrélation pourrait être de type Li-S ou Li-Cl (comme dans le cas du premier pic), mais cette fois-ci entre second voisins. La substitution isotopique du chlore permettrait alors également d'obtenir plus de précisions sur la nature de la corrélation. Cette corrélation pourrait également être du type Li-Li. Dans ce cas, elle reflèterait alors de la répartition du lithium dans la matrice vitreuse et sa distance devrait donc théoriquement diminuer avec l'incorporation de Li, les atomes étant statistiquement de plus en plus proches les uns des autres. Dans le cas de la série A, le taux d'incorporation de lithium est trop faible pour pouvoir observer de telles variations.

4. RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES

Dans le **chapitre 1**, on reportait une diminution linéaire de la température de transition vitreuse T_g pour les séries A, B et C avec l'incorporation de LiCl. Le calcul du nombre de coordination moyen Z permettait d'émettre l'hypothèse que, Z diminuant, la tendance observée était probablement à corrélérer avec une diminution de connectivité du réseau. Ici, l'analyse structurale menée par spectroscopie Raman, et par HEXRD et ND, permet de confirmer cette hypothèse. En effet, l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse s'accompagne de la formation de liaisons Ga-Cl, ce qui implique effectivement une légère diminution de la connectivité du réseau.

Pour la série D, on observait une évolution non monotone de la T_g avec une valeur minimale pour $y = 0,15$. Le calcul de Z ne permettait pas d'expliquer cette variation. En effet, celui-ci augmentant, on attend une augmentation linéaire de la T_g avec y . Cependant, si on considère les résultats obtenus par

spectroscopie Raman, on constate que la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 entraîne la formation d'autres types d'entités structurales que des tétraèdres GeS_4 ou GaS_4 : des entités type-éthane (ETH) et tricluster (TRI) (la formation d'ETH étant également observée par ND et HEXRD). Le calcul de Z ne tenant pas compte de ces modifications structurales, il ne permet pas d'expliquer la variation non monotone de la T_g . L'analyse structurale permet de formuler une hypothèse pour expliquer l'évolution particulière de la T_g . Si l'on considère à la fois la formation d'ETH et de TRI lorsque y augmente, deux phénomènes pourraient agir de manière synergique sur la T_g : pour $y \leq 0,15$, l'effet prépondérant est la formation d'ETH, permettant de conserver la coordinence 4 du gallium. Il en résulte donc la formation de liaisons homopolaires Ga-Ga, ou Ge-Ge ou hétéropolaires Ge-Ga énergétiquement plus faibles que les liaisons Ge-S ou Ga-S, entraînant donc la diminution de T_g . Pour $y \geq 0,15$, la formation d'unités ETH ne suffit plus à compenser le déficit en soufre. Certains soufres, de coordinence 2 passent en coordinence 3 pour permettre la formation de TRI (en faible quantité), ce qui implique une augmentation de réticulation du réseau. Cet effet agissant de manière synergique avec la formation d'ETH, ceci se manifeste au niveau des propriétés thermiques par la stabilisation de la T_g lorsque $y \geq 0,15$.

Dans le **chapitre 2**, les propriétés électriques des verres préparées ont été étudiées. Contrairement à ce qui pouvait être attendu d'après la littérature, où la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 dans la matrice s'accompagne généralement d'une augmentation de conductivité ionique, alors qu'ici, une légère diminution est observée pour la série D. Dans la littérature, l'augmentation de conductivité ionique est attribuée à la diminution de NBS, permettant de maintenir la coordinence 4 autour du gallium. L'analyse structurale permet de comprendre pourquoi le comportement est différent ici : les liaisons S-S ne peuvent pas être observées et sont donc considérées comme minoritaires, de plus la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 entraîne la formation d'ETH et de TRI. L'introduction de Ga_2S_3 ne se caractérisant pas par une diminution de NBS, la conductivité ionique n'augmente donc pas et seule une faible diminution est observée (en accord avec la variation de teneur atomique en lithium).

On reportait également une rupture à la tendance à la fois dans l'évolution de l'énergie d'activation E_a et celle du facteur pré-exponentiel σ_0 dans la série D pour $y = 0,20$. Patil *et al.* reportent pour le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ qu'une séparation de phase prendrait place lorsque le taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 passe 10 à 15 %, ce qui s'accompagne d'une diminution de conductivité, qui réaugmente ensuite [76]. Ici, aucune diminution de conductivité n'est observée et seuls E_a et σ_0 présente un comportement particulier pour $y = 0,20$. De plus, l'analyse de cette série par spectroscopie Raman met bien en évidence une modification dans l'ordre local qui pourrait avoir un impact sur les propriétés électriques (comme par exemple la connectivité du réseau). Néanmoins cette modification est progressive et ne permet donc pas d'expliquer cette rupture à la tendance. A ce stade il est donc toujours difficile d'expliquer ce phénomène. Néanmoins, les résultats obtenus en ND révèle également une évolution particulière du pic contenant les corrélations entre premiers voisins lorsque $y = 0,20$. L'analyse des compositions intermédiaires pour $y = 0,15$ et $0,25$ présente alors un réel intérêt, de manière à déterminer si cette évolution est liée au traitement des données (la variation étant faible) ou si une réelle tendance, changeant autour de $y = 0,20$ peut être dégagée.

CONCLUSION

Les propriétés structurales du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ ont été étudiées par spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption X (plus précisément l'EXAFS), diffusion neutronique et diffraction des rayons-X à haute énergie.

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence que le réseau vitreux est, comme attendu, principalement formé de tétraèdres GeS_4 et GaS_4 , partagés soit par les sommets soit par les arêtes. De plus, l'introduction de Ga_2S_3 entraîne la formation d'entités de type-éthane et de triclusters, permettant au gallium de conserver une configuration tétraédrique malgré le déficit en soufre du système. L'introduction de LiCl à la matrice ne révèle quant à elle pas de changements aussi importants dans la répartition des contributions des entités structurales constitutives du réseau. Seule une légère diminution de la contribution des entités type-éthane est observée.

L'analyse EXAFS a rendu possible la détermination précise des longueurs de liaisons Ge-S et Ga-S dans les tétraèdres GeS_4 et GaS_4 par simulation à partir des données expérimentales. En revanche, la simulation d'une seconde contribution, dans le but de déterminer laquelle des liaisons Ga-Ga ou Ge-Ge ou Ge-Ga composait les entités type-éthane ne s'est pas avérée concluante.

L'étude menée par diffusion neutronique (et appuyée par les résultats de diffraction des rayons-X à haute énergie) a permis de confirmer la formation d'entités type-éthane avec la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 . Lors de l'incorporation de LiCl, la formation de liaisons Ga-Cl a pu être mise en évidence (par complémentarité avec les rayons-X). La formation de liaisons Ga-Ga, Ga-Ge ou Ge-Ge n'étant pas visible, c'est cette fois-ci la complémentarité avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman qui permet de mettre en évidence que c'est l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse, et la formation de liaisons Ga-Cl plutôt que Ga-S qui entraîne la légère diminution de la contribution relative des entités de type éthane (visible en Raman), grâce à une compensation partielle du déficit en soufre.

Un des objectifs initial était également de calculer les nombres de coordination pour chaque corrélation. Néanmoins, le système étant complexe ($n = 5$ éléments), $15 \left(= \frac{n(n+1)}{2} \right)$ facteurs de structure partiels et fonctions de corrélation partielles doivent être séparées. Cependant, celles-ci se recouvrent de manière importante dans l'espace réel. Il est donc très difficile de procéder à leur dessommation : quatre corrélations contribuent au premier pic, deux contributions au deuxième pic (chevauchant le troisième pic) et trois corrélations pour le troisième pic. La méthode de Reverse Monte Carlo (RMC), pourrait s'avérer très utile pour résoudre encore mieux cette structure. En effet, elle permet par calcul de simuler un modèle structural à partir de plusieurs données expérimentales (HEXRD, ND, EXAFS...). Il

faut cependant rester critique et vigilant sur les résultats obtenus, le modèle obtenu, le plus en adéquation possible avec les données expérimentales utilisées, pouvant présenter des aberrations physiques. La RMC a par exemple été utilisée dans le cas du système GeS_2-Li_2S par Mori *et al.* [75] et par Itoh *et al.* [67] et permis de séparer les contributions partielles et générer un modèle structural. Le nombre élevé de contributions partielles à séparer restera cependant également une difficulté pour la mise en œuvre de la simulation par RMC.

Enfin, la substitution isotopique du lithium en diffusion neutronique a permis de mettre en évidence des corrélations entre premiers voisins Li-Cl ou Li-S autour de 2,5 Å. Le second pic, autour de 4,15 Å n'est pas attribué. Des mesures complémentaires de diffusion neutronique, en exploitant cette fois-ci le contraste en substitution isotopique du ^{35}Cl et du ^{37}Cl devrait permettre de préciser l'attribution des corrélations observées.

BIBLIOGRAPHIE

1. Elliott, S.R., *Medium-range structural order in covalent amorphous solids*. Nature, 1991. **354**(6353): p. 445-452.
2. McAfee, L., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry; Part B: Application in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 5th Edition (Nakamoto, Kazuo)*. Journal of Chemical Education, 2000. **77**(9): p. 1122.
3. Cotton, F.A., *Chemical applications of group theory, 3rd edition*. 2008, New York: Wiley India. 480.
4. Jackson, K., et al., *Raman-active modes of $\alpha\text{-GeSe}_2$ and $\alpha\text{-GeS}_2$: A first-principles study*. Physical Review B, 1999. **60**(22): p. R14985-R14989.
5. Guo, H., et al., *Structure and properties of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ chalcogenide glasses*. Materials Science and Engineering: B, 2007. **138**(3): p. 235-240.
6. Miyauchi, K., et al., *Structural study of GeS_2 glasses permanently densified under high pressures up to 9 GPa*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **279**(2-3): p. 186-195.
7. Lucovsky, G., et al., *Structural interpretation of infrared and raman-spectra of glasses in ally system $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$* . Physical Review B, 1974. **10**(12): p. 5134-5146.
8. Inoue, K., O. Matsuda, and K. Murase, *Raman-spectra of tetrahedral vibrations in crystallin germanium dichalcogenides, GeS_2 and GeSe_2 high and low-temperature forms*. Solid State Communications, 1991. **79**(11): p. 905-910.
9. Heo, J., J.M. Yoon, and S.Y. Ryou, *Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **238**(1-2): p. 115-123.
10. Sugai, S., *Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses*. Physical Review B, 1987. **35**(3): p. 1345-1361.
11. Griffiths, J.E., et al., *Assignment of the companion- A_{1c} line in $\text{Ge}_x(\text{S,Se})_{1-x}$ glasses*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 1984. **122**(1): p. K11-K15.
12. Bridenbaugh, P.M., et al., *Microscopic origin of the companion A_1 raman line in glassy $\text{Ge}(\text{S,Se})_2$* . Physical Review B, 1979. **20**(10): p. 4140-4144.
13. Boolchand, P., et al., *Structure of GeS_2 glass - Spectroscopic evidence for broken chemical order*. Physical Review B, 1986. **33**(8): p. 5421-5434.
14. Blaineau, S. and P. Jund, *Vibrational signature of broken chemical order in a GeS_2 glass: A molecular dynamics simulation*. Physical Review B, 2004. **69**(6): p. 7.
15. Haizheng, T., et al., *Raman scattering studies of the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glassy system*. Solid State Communications, 2005. **133**(5): p. 327-332.
16. Cuisset, A., et al., *Structural analysis of $x\text{CsCl}(1-x)\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses by means of DFT calculations and Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**(9): p. 1050-1058.
17. Masselin, P., et al., *Spatially resolved Raman analysis of laser induced refractive index variation in chalcogenide glass*. Optical Materials Express, 2012. **2**(12): p. 1768-1775.
18. Tverjanovich, A., Y.S. Tveryanovich, and S. Loheider, *Raman spectra of gallium sulfide based glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **208**(1-2): p. 49-55.
19. Lin, C., et al., *Evidence of network demixing in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses: A phase transformation study*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(3): p. 584-588.
20. Boolchand, P., et al., *Structure of GeS_2 glass - Spectroscopy evidence for broken chemical order*. Physical Review B, 1986. **33**(8): p. 5421-5434.
21. Ibanez, A., et al., *Structural properties of sulphur-enriched GeS_x binary glasses by neutron scattering*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **202**(3): p. 248-252.
22. Tver'yanovich, Y.S., et al., *Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256-257**: p. 237-241.

23. Masselin, P., et al., *CsCl effect on the optical properties of the $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ base glass*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2012. **106**(3): p. 697-702.
24. Barnier, S., et al., *Vibrational-spectra of the vitreous $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ system*. Solid State Ionics, 1990. **44**(1-2): p. 81-86.
25. Fontana, M.P., et al., *Raman-scattering in Ge-S-Ga glasses*. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, 1987. **56**(4): p. 507-514.
26. Stern, E.A., *Theory of the extended x-ray-absorption fine structure*. Physical Review B, 1974. **10**(8): p. 3027-3037.
27. Koningsberger, D.C. and R. Prins, *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. 1988, New York: Wiley.
28. Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**: p. 537-541.
29. Newville, M., *IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting*. Journal of Synchrotron Radiation, 2001. **8**: p. 322-324.
30. Bytchkov, A., et al., *Unraveling the atomic structure of Ge-rich sulfide glasses*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(22): p. 8487-8494.
31. Nagata, Y., et al., *Short-Range Order in Amorphous $\text{Ge}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$* . Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **169**(1-2): p. 104-110.
32. Song, J.H., Y.G. Choi, and J. Heo, *Ge and Ga K-edge EXAFS analyses on the structure of Ge-Ga-S-CsBr glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(5): p. 423-428.
33. Hindle, F., et al., *Structural analysis of $x\text{CsCl}(1-x)\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 134-137.
34. Pethes, I., et al., *Local motifs in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **673**: p. 149-157.
35. Dittmar, G. and H. Schafer, *Crystal structure of low-temperature GeS_2* . Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1976. **32**(APR15): p. 1188-1192.
36. Tomas, A., et al., *Determination des structures des formes α et β de Ga_2S_3 structural determination of α and β Ga_2S_3* . Materials Research Bulletin, 1987. **22**(11): p. 1549-1554.
37. Newville, M., J.J. Kas, and J.J. Rehr, *Improvements in modeling EXAFS with many-pole self-energy and FEFF 8.5*, in *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure*, A. DiCicco and A. Filipponi, Editors. 2009, Iop Publishing Ltd: Bristol.
38. Brown, I., *The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding*. Structure and bonding in crystals, 1981. **2**: p. 1-30.
39. Brese, N.E. and M. O'Keefe, *Bond-Valence Parameters for Solids*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1991. **47**: p. 192-197.
40. Baker, J.F.C. and M. Hart, *Absolute measurement of germanium using multiple-beam X-ray diffractometry*. Acta Crystallographica Section A, 1975. **A 31**(MAY1): p. 364-367.
41. Hannon, A.C. and B.G. Aitken, *Neutron diffraction studies of the structure of Ge-based multicomponent sulphide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256**: p. 73-77.
42. Bradley, A.J., *The crystal structure of gallium*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1935. **91**(3/4): p. 302-316.
43. Chieux, P. and H. Dachs, *Neutron Diffraction*. 1978: Springer-Verlag.
44. Waseda, Y., *The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids*. 1980: McGraw-Hill International Book Co.
45. Ambroise, J.P., M.C. Bellissentfunel, and R. Bellissent, *Neutron-scattering determination of local order in amorphous and liquid-systems using a position-sensitive detector*. Revue De Physique Appliquee, 1984. **19**(9): p. 731-734.

46. Paalman, H.H. and C.J. Pings, *Numerical evaluation of X-ray absorption factors for cylindrical samples and annular sample cells*. Journal of Applied Physics, 1962. **33**(8): p. 2635-&.
47. Blech, I.A. and B.L. Averbach, *Multiple scattering of neutrons in vanadium and copper*. Physical Review, 1965. **137**(4A): p. 1113-&.
48. Placzek, G. and L. Vanhove, *Crystal dynamics and inelastic scattering of neutrons*. Physical Review, 1954. **93**(6): p. 1207-1214.
49. Sears, V.F., *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron News, 1992. **3**(3): p. 26-37.
50. Isshiki, M., et al., *High-energy X-ray diffraction beamline: BLO4B2 at SPring-8*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2001. **467-468, Part 1**: p. 663-666.
51. Warren, B.E. and R.L. Mozzi, *Multiple scattering of X-rays by amorphous samples*. Acta Crystallographica, 1966. **21**: p. 459-&.
52. Warren, B.E. and R.L. Mozzi, *Corrections for intensity measurements from glass samples*. Journal of Applied Crystallography, 1970. **3**: p. 59-&.
53. Balyuzi, H.H.M., *Analytic approximations to incoherently scattered X-ray intensities*. Acta Crystallographica Section A, 1975. **31**(SEP1): p. 600-602.
54. Faber, T.E. and J.M. Ziman, *A theory of the electrical properties of liquid metals*. Philosophical Magazine, 1965. **11**(109): p. 153-173.
55. Cormier, L., G. Calas, and P.H. Gaskell, *Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution*. Chemical Geology, 2001. **174**(1-3): p. 349-363.
56. Armand, P., et al., *Local and Medium Range Order in Germanium Chalcogenide Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **150**(1-3): p. 371-375.
57. Bychkov, E., et al., *Short, intermediate and mesoscopic range order in sulfur-rich binary glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(1): p. 63-70.
58. Meyer, B., *Elemental sulfur*. Chemical Reviews, 1976. **76**(3): p. 367-388.
59. Dejus, R.J., et al., *Structure of vitreous Ag-Ge-Se*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **143**(2-3): p. 162-180.
60. Lee, J.H., et al., *Structure determination of Ag-Ge-S glasses using neutron diffraction*. Physical Review B, 1996. **54**(6): p. 3895-3909.
61. Yao, W.L., S.W. Martin, and V. Petkov, *Structure determination of low-alkali-content $\text{Na}_2\text{S}+\text{B}_2\text{S}_3$ glasses using neutron and synchrotron X-ray diffraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(24-26): p. 1995-2002.
62. Swenson, J., L. Borjesson, and W.S. Howells, *Structure of fast-ion-conducting lithium and sodium borate glasses by neutron diffraction and reverse Monte Carlo simulations*. Physical Review B, 1998. **57**(21): p. 13514-13526.
63. Cai, L.C. and P. Boolchand, *Nanoscale phase separation of GeS_2 glass*. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, 2002. **82**(15): p. 1649-1657.
64. Petri, I. and P.S. Salmon, *A neutron diffraction study of glassy GeS_2* . Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **293**: p. 169-174.
65. Zeidler, A., et al., *Establishing the structure of GeS_2 at high pressures and temperatures: a combined approach using x-ray and neutron diffraction*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2009. **21**(47).
66. Itoh, K., et al., *Structural observation of $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ superionic glasses*. Physica B-Condensed Matter, 2006. **385**: p. 520-522.
67. Itoh, K., et al., *Structural study of $(\text{Li}_2\text{S})_{50}(\text{GeS}_2)_{50}$ glass by X-ray and neutron diffraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 150-154.
68. Ivanova, Z.G., *Local ordering studies of semiconducting $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ga}_x$ glasses*. Journal of Molecular Structure, 1991. **245**(3-4): p. 335-340.

69. Majerus, O., et al., *The lithium environment in lithium diborate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution of Li*. *Physica B-Condensed Matter*, 2004. **350**(1-3): p. 258-261.
70. Elliott, S.R., *Isotopic-substitution neutron diffraction as a probe of the structural environment of cations in superionic glasses*. *Solid State Ionics*, 1998. **105**(1-4): p. 39-45.
71. Cortona, P., *Direct determination of self-consistent total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides*. *Physical Review B*, 1992. **46**(4): p. 2008-2014.
72. Villars, P., L.D. Calvert, and W.B. Pearson, *Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. *Acta Crystallographica Section A*, 1984. **40**: p. C444-C444.
73. Buehrer, W., et al., *Lattice dynamics and the diffuse phase transition of lithium sulphide investigated by coherent neutron scattering*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1991. **3**(9): p. 1055.
74. Lee, J.H., et al., *Structure studies of glassy $(\text{Li}_2\text{S})_{(0.5)}(\text{SiS}_2)_{(0.5)}$ by isotopic-substitution neutron diffraction*. *Physical Review B*, 1997. **56**(17): p. 10934-10941.
75. Mori, K., et al., *Three-dimensional structures and lithium-ion conduction pathways of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ superionic glasses*. *Solid State Ionics*, 2015. **280**: p. 44-50.
76. Deepak S. Patil, M.S.K., Jakub Kolar, Koichi Shimakawa, Vitezslav Zima and Tomas Wagner, *Ionic conductivity study of $\text{LiI-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ chalcogenide glasses using a random-walk approach*. *Pure and Applied Chemistry*, 2014.

CHAPITRE IV

Elaboration d'électrolytes sous forme de couches minces

Sommaire

INTRODUCTION	137
1. DEPOT D'ELECTROLYTES SOUS FORME DE COUCHES MINCES	139
1.1. Elaboration de batteries tout-solide	139
1.2. Méthodes de dépôt d'électrolytes sous forme de couches minces.....	140
1.2.1. Ablation laser pulsée - PLD	140
1.2.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron - RFMS	141
1.3. Dispositif utilisé	143
2. PREPARATION DES MATERIAUX DE CIBLE PAR MECANOSYNTHESE	144
2.1. Principe de la mécanosynthèse par broyage planétaire	144
2.2. Matériel et composés utilisés.....	147
2.3. Propriétés macroscopiques.....	150
2.3.1. Suivi d'amorphisation par diffraction des rayons-X.....	150
2.3.2. Morphologie et mécanisme de réaction.....	151
2.3.3. Analyse thermique.....	152
3. COUCHES MINCES	153
3.1. Dépôt des couches minces	153
3.1.1. Préparation des cibles avant dépôt	153
3.1.2. Substrats et techniques caractérisations.....	153
3.1.3. Paramètres de dépôt	154
3.1.4. Morphologie de couche mince attendue	154
3.2. Couches minces obtenues à partir de poudres pastillées.....	156
3.2.1. Morphologie de surface - Analyse MEB.....	156
3.2.1. Distribution de compositions – microanalyse EDS.....	160
3.2.2. Vitesses de dépôt.....	162
3.3. Couches minces obtenues à partir de cibles élaborées par fusion trempe	163
3.3.1. Préparation des cibles	163
3.3.2. Morphologie de surface - Analyse MEB.....	165

3.3.3. Traitement thermique des couches minces déposées à partir de CF-30	167
3.3.4. Distribution de compositions – microanalyse EDS.....	169
3.3.5. Vitesses de dépôt.....	171
3.3.6. Teneur en Li – Analyse ICP	171
3.4. Perspectives.....	173
4. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES.....	174
4.1. Conception d'un système de mesure adapté.....	174
4.2. Résultats expérimentaux.....	176
4.2.1. Couches minces déposées à partir de CF-17,5.....	176
4.2.1. Couches minces déposées à partir de CF-30.....	176
CONCLUSION.....	180
BIBLIOGRAPHIE.....	181

INTRODUCTION

La caractérisation des propriétés électriques du système étudié au **chapitre 2** a montré les limites des verres préparés en termes de conductivité ionique. En effet, l'étendue du domaine de formation vitreuse pour le mode de synthèse utilisé dans le cadre de cette étude ne permet d'incorporer que 20 %_{mol.} de chlorure de lithium à la matrice vitreuse. La conductivité ionique alors atteinte est de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une teneur en lithium de 6,1 %_{at.}, ce qui est en deçà de l'objectif fixé de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. L'application de tels verres, préparés ici via fusion-trempe, en tant qu'électrolyte sous forme massive est donc limitée.

La solution proposée dans ce chapitre est de déposer les matériaux vitreux sous forme de couches minces. En effet, la préparation d'électrolytes sous forme de couches minces, plutôt que massive, présente divers avantages :

- La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte (de l'ordre du μm) s'accompagne de la diminution de sa résistance dans la batterie. Les valeurs de conductivité ionique requises pour le bon fonctionnement de la batterie sont alors en deçà de celles nécessaires dans le cas d'un matériau massif.
- La préparation d'électrolytes sous forme de couches minces permet de préparer des matériaux amorphes avec une plus haute teneur en cation que les matériaux préparés par fusion-trempe.
- Le dépôt de l'électrolyte directement à la surface de l'anode peut permettre d'améliorer le contact électrolyte-électrode et donc les performances de la batterie.

Le développement d'électrolytes sous forme de couches minces pour les microbatteries présente un intérêt majeur dans le cadre d'une utilisation pour les appareils miniaturisés. Ces microbatteries sont caractérisées par leur petite taille : aire de quelques mm^2 à quelques cm^2 et épaisseur inférieure à 20 μm . Elles constituent une solution de stockage d'énergie pour des systèmes à faible consommation et une alternative aux piles bouton (utilisées pour l'alimentation des horloges internes d'ordinateurs, téléphones, appareils photos, etc.). D'autres applications sont envisagées en tant que source d'énergie dans les systèmes de stockage de données, pour les étiquettes d'identification par radiofréquence RFID (suivi de colis, cartes de transport, badge de télépéage...), pour la sécurisation des cartes à puces, les capteurs autonomes, passeports électroniques ou encore pour des dispositifs médicaux implantables.

A l'heure actuelle, le matériau le plus utilisé dans les microbatteries est le Li-PON, découvert et reporté dans la littérature pour la première fois dans les années 1980 par Larson [1] puis Marchand [2], et déposé sous forme de couche par Bates en 1992 [3]. L'électrolyte, déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, présente une conductivité maximale de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à

température ambiante [4]. Plusieurs start-up commercialisent des microbatteries s'appuyant sur ces travaux. On peut par exemple citer les start-up Front Edge Technology, Cymbet, Oak Ridge Micro-Energy, Infinite Power Solutions aux Etats-Unis mais aussi le CEA-LITEN en partenariat avec la multinationale ST Microelectronics en France. Les microbatteries élaborées offrent alors des capacités surfaciques de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Néanmoins, si la faible conductivité de l'électrolyte est compensée par la finesse de sa couche, l'utilisation d'électrolytes en verre de sulfures plutôt que d'oxydes devrait permettre l'amélioration des performances des microbatteries, notamment à basse température.

Dans la première partie de ce chapitre, le mode d'élaboration d'une microbatterie est succinctement présenté. Différentes techniques permettent de déposer des matériaux sous forme de couches minces. Dans la littérature, deux d'entre elles sont principalement utilisées pour préparer des films à partir du même type de matériaux que ceux étudiés ici, leurs principes sont donc brièvement décrits. Dans la deuxième partie, le principe de la mécanosynthèse, utilisée pour préparer les cibles (matériau à déposer), est également présenté et les matériaux obtenus sont caractérisés. La morphologie et composition des couches minces déposées sont étudiées dans une troisième partie et leurs dépendances vis-à-vis à la fois du mode de préparation de la cible, et des paramètres de dépôt sont examinées. Enfin, dans la dernière partie, les films sont caractérisés électriquement avec un dispositif élaboré spécifiquement pour les couches minces dans le cadre de cette thèse.

1. DEPOT D'ELECTROLYTES SOUS FORME DE COUCHES MINCES

1.1. Elaboration de batteries tout-solide

La conception d'une batterie en couches minces est illustrée **Figure 1**. La microbatterie est composée de la superposition d'une couche mince de cathode, entièrement recouverte d'une couche mince d'électrolyte, elle-même partiellement recouverte d'une couche mince d'anode, le tout sur un substrat. Le substrat peut être de nature variée : silicium, feuillets métalliques, ou encore plastique, en fonction de la flexibilité souhaitée de la batterie [5]. La surface de dépôt spécifique à chaque couche permet d'éviter tout risque de contact, et donc de court-circuit entre les deux électrodes, et ce en dépit de la faible épaisseur de l'électrolyte séparateur. Par ailleurs, une ou plusieurs couches protectrices finalisent la conception de la batterie, ne laissant apparents que les collecteurs de courant de l'anode et de la cathode. Les différents composants de la batterie, et notamment le lithium métallique (particulièrement sensible à l'oxydation) sont ainsi protégés de l'air ambiant. Pour permettre cet empilement successif de couches minces, il est nécessaire d'utiliser les techniques de dépôt adaptées à chaque composant de la couche. Ainsi, la couche de lithium (anode) est généralement déposée par évaporation sous vide (VD – vacuum thermal vapor deposition). Quant aux matériaux d'électrolyte, et de cathode, ils sont généralement déposés via les techniques de pulvérisation, de dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition), d'ablation laser pulsée (PLD – Pulsed Laser Deposition) ou encore par voie sol-gel [6].

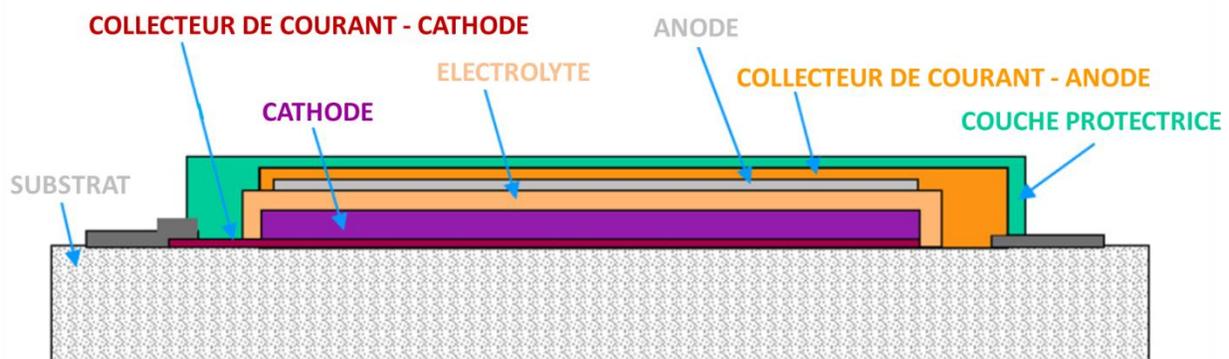


Figure 1: Représentation schématique de la coupe transversale d'une batterie en couches minces [6].

Afin de déposer les couches minces d'électrolytes de sulfures, les deux méthodes le plus souvent utilisées sont la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron (RFMS – Radio Frequency Magnetron Sputtering) et l'ablation laser pulsée (PLD – Pulsed Laser Deposition). En effet, la littérature reporte l'utilisation de la RFMS pour le dépôt de couches minces de systèmes vitreux tels que $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ [7-10], ou encore de $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [11, 12]. La PLD est également utilisée pour la préparation de couches minces de systèmes analogues : $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [13], $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ [14], $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [15-18], ou encore $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$ [19].

La partie suivante décrit brièvement ces deux techniques de dépôt.

1.2. Méthodes de dépôt d'électrolytes sous forme de couches minces

Le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron (RFMS) et par ablation laser pulsée (PLD) sont toutes deux des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD – Physical Vapor Deposition). Les techniques de PVD fonctionnent toutes sur le même principe : elles nécessitent l'utilisation d'un matériau de départ, la cible, fournissant les atomes, molécules ou clusters à déposer. Ces espèces créées sont transportées en phase vapeur dans une enceinte sous vide, depuis la surface de la cible jusqu'à celle d'un substrat (servant de support), où elles viennent se déposer et ainsi former la couche mince. Les principes de la PLD ainsi que de la RFMS sont brièvement décrits ci-après. Une description plus complète est disponible dans des ouvrages de référence pour la PLD : [20], et pour la RFMS : [21, 22].

1.2.1. Ablation laser pulsée - PLD

L'ablation laser pulsée est donc une technique de dépôt physique en phase vapeur où les espèces à déposer sont créées par évaporation thermique. Son principe est représenté **Figure 2**.

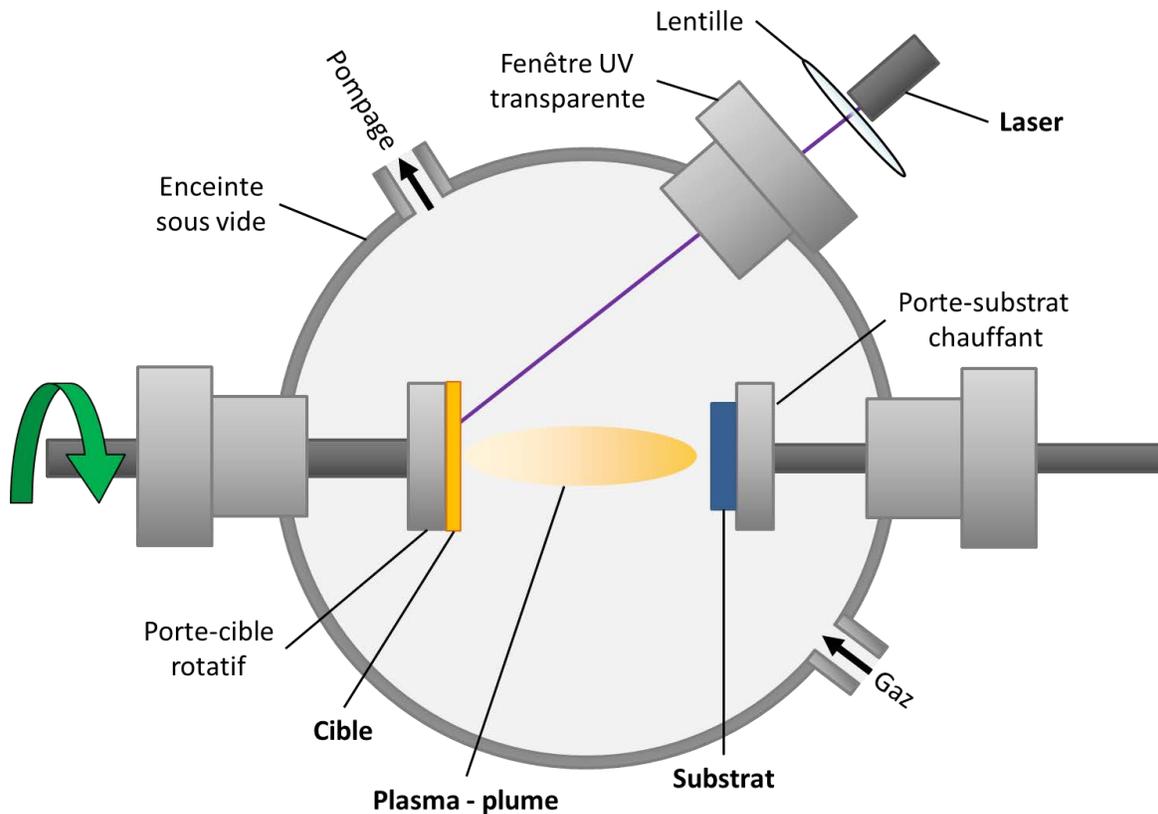


Figure 2: Schéma de principe du dépôt de couche mince par ablation laser pulsée.

La technique consiste à focaliser un faisceau laser (laser excimère par exemple), situé à l'extérieur de l'enceinte à vide, à la surface de la cible. A partir d'un certain seuil de puissance, l'énergie absorbée, redistribuée dans le matériau par couplage électrons-phonons, provoque l'élévation de température au

point d'impact du laser. Il s'ensuit l'éjection de particules qui sont dans un premier temps confinées à la surface de la cible sous forme de vapeur dense. C'est la couche de Knudsen. Celle-ci présente en général les mêmes dimensions que le spot laser (1 à 2 mm²). La combinaison de l'absorption du faisceau laser par la vapeur et du grand nombre de collisions conduit à un processus d'ionisation des atomes neutres dans la couche de Knudsen et l'augmentation du nombre d'électrons de la couche s'ensuit alors de la formation d'un plasma, en forme de plume. L'expansion uni-directionnelle du plasma dans le vide ou dans un gaz très dilué permet alors de déposer des particules à la surface du substrat, placé en vis-à-vis, à quelques centimètres de la cible.

1.2.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron - RFMS

La pulvérisation cathodique RF magnétron est une technique de dépôt physique en phase vapeur où les espèces à déposer sont créées par pulvérisation. Le principe de la technique est représenté **Figure 3**.

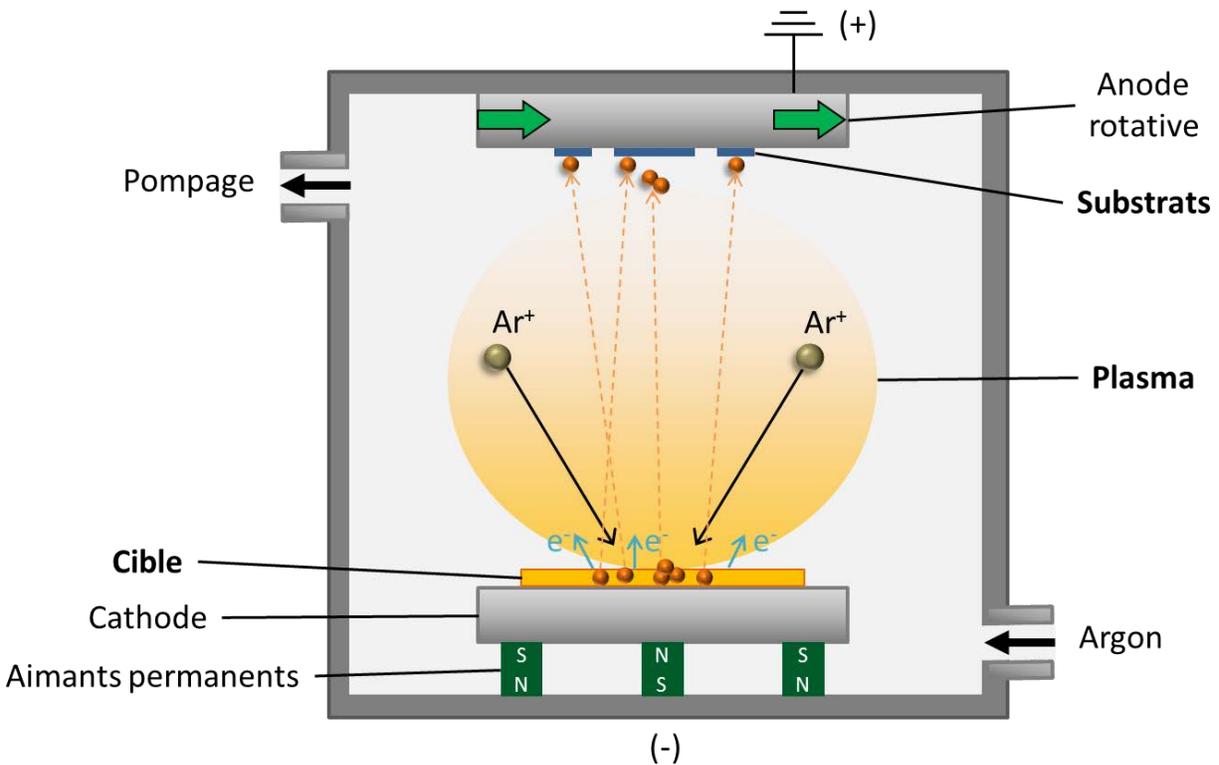


Figure 3: Schéma de principe du dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.

La première étape permettant la pulvérisation est la création d'un plasma, généralement d'argon puisque son énergie d'ionisation est faible (ce qui facilite l'amorçage du plasma), tout comme sa réactivité chimique. L'application d'une différence de potentiel entre la cathode (cible) et l'anode (substrat) dans l'enceinte permet de créer une décharge électrique. Celle-ci permet alors l'ionisation du gaz et la formation d'un plasma, composé d'ions, de photons et d'espèces neutres. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma sont attirées vers la cathode. La cible est alors soumise au bombardement d'ions Ar⁺, dont une partie est réfléchi, mais dont la plupart transfèrent leur énergie au

matériau cible. Cette énergie de collision, suffisante pour rompre les liaisons chimiques, permet d'éjecter des atomes ou clusters d'atomes hors de la surface du matériau cible par transfert de quantité de mouvement. Ils traversent alors le plasma, pour aller se condenser à la surface du substrat, placé à quelques centimètres en vis-à-vis de la cible. Par ailleurs, lors du bombardement de la cible, des électrons secondaires sont également créés, ce qui permet d'entretenir la décharge électrique, le transfert partiel de leur énergie cinétique aux atomes d'argon permettant leur ionisation : le plasma est maintenu.

Dans le cas de matériaux diélectriques, comme c'est le cas ici, la pulvérisation de la cible en mode radiofréquence plutôt qu'en courant continu (DC) est nécessaire. En effet, le mode DC est adapté au dépôt de matériaux conducteurs. Dans le cas de matériaux diélectriques, les charges positives viennent s'accumuler à la surface de la cible et ne peuvent être évacuées. En mode RF, la variation de polarisation anode-cathode permet de compenser la charge à la surface de la cible. La fréquence est telle (généralement 13,56 MHz) que les ions, de masse non négligeables n'ont pas le temps de suivre les variations et restent au final très peu sensibles à ces variations de polarisation. A l'inverse, les électrons sont très sensibles aux variations de polarisation et l'inversion des polarités permet d'en déplacer une quantité supérieure à celle des charges positives à la surface de la cible. Ainsi, la charge positive est compensée et une charge statique est créée, générant ainsi un potentiel continu négatif (= potentiel d'autopolarisation). Le champ continu permet l'accélération des Ar^+ , et la pulvérisation de la cible. Les atomes, ou clusters d'atomes éjectés de la cible sont quant à eux insensibles à ces variations de polarité.

Enfin, l'effet magnétron est utilisé pour piéger les électrons au voisinage de la cible et y augmenter la densité ionique, ce qui permet d'améliorer le rendement de pulvérisation (= nombre d'atomes pulvérisés par ion incident). Le dispositif, placé sous la cathode, est composé d'aimants permanents, dont les polarités sont inversées. Des lignes de champ se forment alors à la surface de la cible. Les électrons secondaires éjectés lors du bombardement de la cible y sont piégés, s'enroulant autour de ces lignes de champ. La probabilité de collision entre électrons et atomes d'argon au voisinage de la cible devient alors plus importante. En conséquence, la densité du plasma au voisinage de la cible est augmentée, ce qui permet d'atteindre de plus grandes vitesses de pulvérisation et donc de dépôt. En outre, les dépôts peuvent alors être effectués à des pressions plus basses tout en assurant l'entretien de la décharge, ce qui permet généralement d'améliorer la qualité des couches déposées.

La littérature reporte les dépôts de couches minces à partir de matériaux cible de type Li_2S-GeS_2 à la fois par PLD et par RFMS :

- Par PDL : Ito *et al.* rapportent le dépôt de couches minces avec une conductivité ionique maximale de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, pour une composition de 78 %_{mol.} de Li_2S et 22 %_{mol.} de GeS_2 , c'est-à-dire 52 %_{ato.} de lithium [14].
- Par RFMS : I. Seo et S. W. Martin rapportent quant à eux une conductivité maximale de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante pour les couches minces de Li_6GeS_5 , c'est-à-dire 50 %_{ato.} de lithium [8].

Ainsi, pour un système similaire, le dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron permet de préparer des couches minces d'électrolytes de conductivité ionique supérieure à celles préparées par ablation laser pulsée. C'est pourquoi nous avons opté pour l'utilisation de la première technique.

La partie suivante présente les spécificités du système de pulvérisation cathodique RF magnétron utilisé au laboratoire.

1.3. Dispositif utilisé

Le dispositif de pulvérisation cathodique RF magnétron utilisé (**Figure 4-A**) est piloté par ordinateur. Il est depuis peu équipé d'un système de contrôle optique en réflexion, permettant le suivi en temps réel de la croissance de la couche. Comme il est équipé de trois cathodes de 2 pouces en positions confocales, il est possible de procéder à la co-pulvérisation de plusieurs cibles à la fois et/ou au dépôt de multicouches sans nécessiter l'ouverture de l'enceinte (**Figure 4-B**).

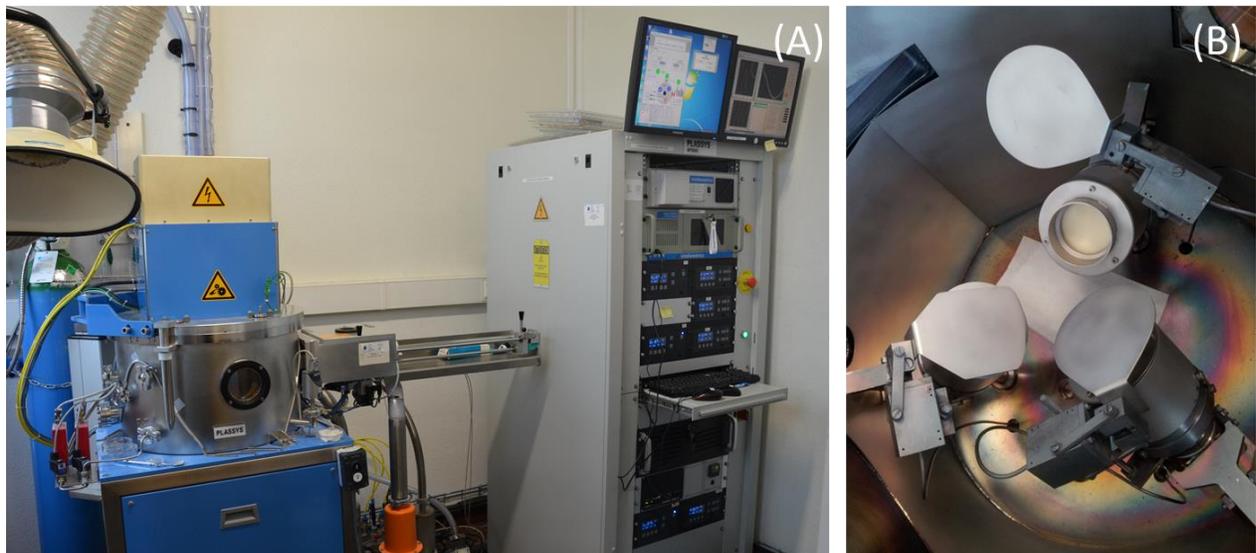


Figure 4 : Dispositif de pulvérisation cathodique RF magnétron (A) et son bâti de co-pulvérisation (B), utilisés pour le dépôt de couches minces d'électrolyte.

Dans le cadre de cette étude, les cathodes n'ont été utilisées qu'une par une. Mais leur multiplicité est avantageuse et pourra être exploitée ultérieurement dans différents cas de figure :

- **En co-pulvérisation** : l'utilisation simultanée de plusieurs cibles pourra être exploitée dans deux cas de figure. Dans les cas de cibles de même composition, il sera alors possible d'augmenter les vitesses de dépôt. Dans le cas de cibles de compositions différentes, des couches minces de compositions intermédiaires pourront être préparées tout en limitant le nombre de cibles de compositions différentes nécessaires.
- **En dépôt de multicouches** : comme nous l'avons vu précédemment, les batteries en couches minces peuvent être préparées par dépôt successif de collecteurs de courants, d'électrolyte, de cathode et de couche protectrice (l'évaporation sous vide

étant préférée pour le dépôt de lithium métallique). La possibilité d'utiliser trois cibles de nature différente de manière successive est donc un avantage certain pour la préparation de batteries tout-solide, surtout lorsque certaines couches peuvent se détériorer au contact de l'air.

2. PREPARATION DES MATERIAUX DE CIBLE PAR MECANOSYNTHESE

Comme cela a été reporté dans le **chapitre 2**, la préparation par fusion trempe a permis de préparer des échantillons vitreux ne contenant que jusqu'à 6,1 %_{ato.} de lithium, pour une conductivité ionique maximale associée de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Afin de préparer des couches minces vitreuses de conductivité ionique supérieure à celle des verres de fusion-trempe, des matériaux de cibles contenant davantage de lithium doivent être élaborés. Si le dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron n'exclue pas l'utilisation de cibles partiellement cristallisées (donc hors domaine de formation vitreuse), la technique de fusion trempe n'est pas adaptée ici. En effet, pour de fortes teneurs en lithium, sa diffusion dans l'ampoule de silice la fragilise et peut mener à sa rupture lors de l'étape d'homogénéisation du mélange à haute température. De plus, la préparation de grosses quantités de verres de sulfures peut présenter des risques d'explosion avec la tension de vapeur élevée du soufre.

La mécanosynthèse apparaît alors comme une technique adaptée pour la préparation des cibles. En effet, elle permet d'obtenir des mélanges de poudres homogènes par broyage mécanique à partir de différents types de composés. De la même manière que l'énergie thermique dans le cas de la fusion-trempe, c'est ici l'énergie mécanique qui permet la préparation de matériaux vitreux (sinon amorphes), et ce, à température ambiante. Afin de préparer des cibles contenant un maximum de lithium, le sulfure de lithium (Li_2S) est ici préféré au chlorure de lithium (LiCl). Le système étudié est donc le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$.

2.1. Principe de la mécanosynthèse par broyage planétaire

Le principe de la technique est décrit succinctement ci-dessous, une description plus complète est disponible dans l'ouvrage de référence écrit par Suryanarayana [23].

Le broyage planétaire tient son nom du mouvement de ses bols de broyage. Il est constitué d'un ou plusieurs bols de broyage (ou planète(s)), placé(s) sur un support circulaire (ou roue solaire). Lors du broyage, le support de broyage tourne à une vitesse de révolution Ω . Le bol de broyage, fixé sur ce dernier, tourne sur son propre axe à une vitesse de rotation ω , comme illustré **Figure 5**. Les billes de broyage et les composés à broyer contenus dans le bol de broyage, sont alors soumis à la fois à la force centrifuge et à la force de Coriolis, chacune agissant en sens inverse, ce qui procure au système une

grande énergie de broyage. Deux effets permettent de broyer les composés du bol. D'une part, les billes de broyages entrent en rotation et tournent le long de la paroi interne du bol de broyage, suivies par le matériau, qui est broyé par effet de friction. D'autre part, l'effet simultané des deux forces provoque le décollage des billes de broyage de la paroi du bol, qui le traversent pour aller heurter la paroi opposée, le matériau est alors broyé sous l'effet de l'impact. En théorie, plus la vitesse de broyage est importante, et plus l'énergie de broyage est élevée. Cependant, différents régimes de broyage sont observés en fonction de la vitesse : glissement, cataracte puis centrifugation [24] et on observe qu'au-delà d'une vitesse critique de rotation, les billes sont en centrifugation et tournent le long de la paroi, ne pouvant plus s'en décoller. L'effet d'impact n'intervenant plus, l'efficacité du broyage diminue.

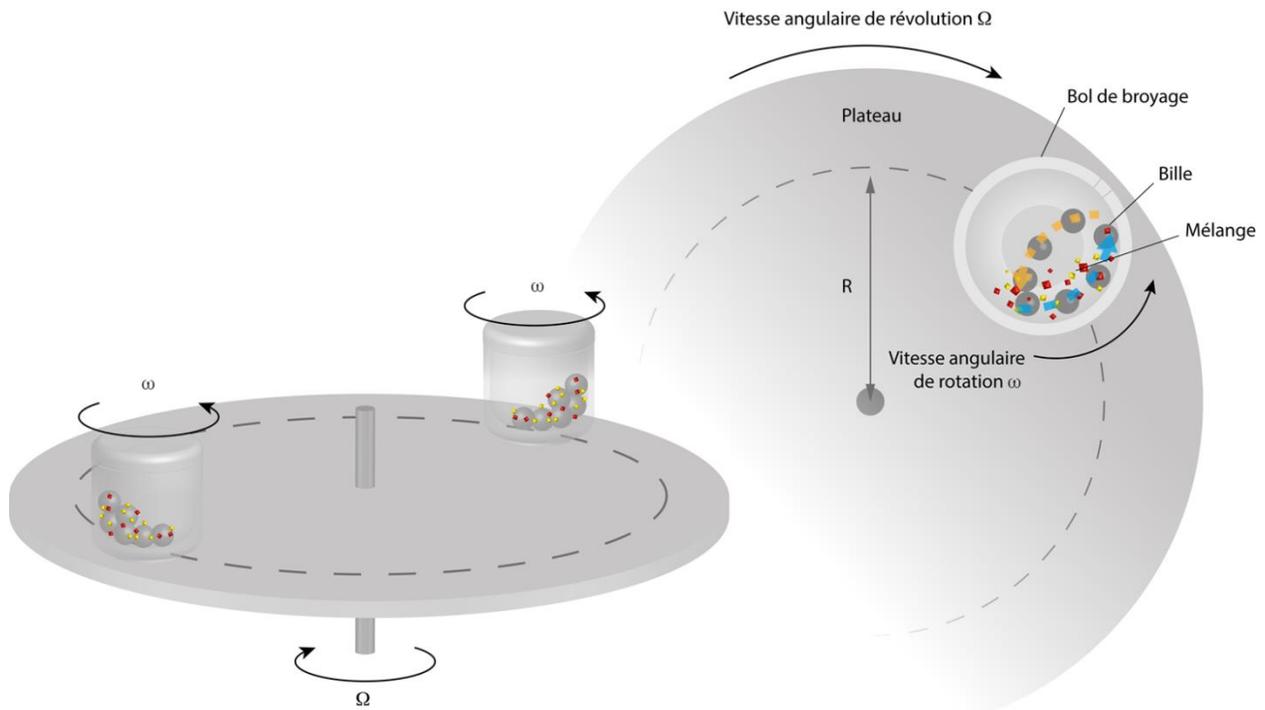


Figure 5: Schéma de principe du broyage planétaire.

Un des effets les plus évidents du broyage mécanique est la diminution de granulométrie des poudres avec le temps de broyage, comme illustré **Figure 6** dans le cas de l'amorphisation de $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{20}$ par Hubert [25]. Selon son intensité, le broyage peut aussi entraîner à la fois des transitions de phase ou l'amorphisation des matériaux à l'état solide : la mécanosynthèse est développée à partir des années 1960 initialement dans le but de permettre la production industrielle de superalliages ou d'alliages binaires, ou ternaires, leur production pouvant se révéler difficile à mettre en œuvre lors de grandes différences de températures de fusion entre les éléments. On reporte ainsi la production par mécanosynthèse de superalliages de Ni dès les années 1970 [26], ou de l'alliage binaire Al-Ta, très difficile à obtenir par fusion [27]. Le phénomène d'amorphisation est reporté pour la première fois par Koch en 1983, lors de la préparation d'un alliage $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ [28]. Par la suite, un grand intérêt sera porté sur l'amorphisation d'alliages par mécanosynthèse, mais aussi de composés moléculaires, ou encore de systèmes composés d'éléments chalcogènes. La mécanosynthèse est alors utilisée pour l'amorphisation

de systèmes analogues à celui étudié ici. On reporte ainsi l'amorphisation de $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [29] et d'autres sulfures contenant du lithium : $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ [30], $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ [31, 32], $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [33-35], $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ [36]...

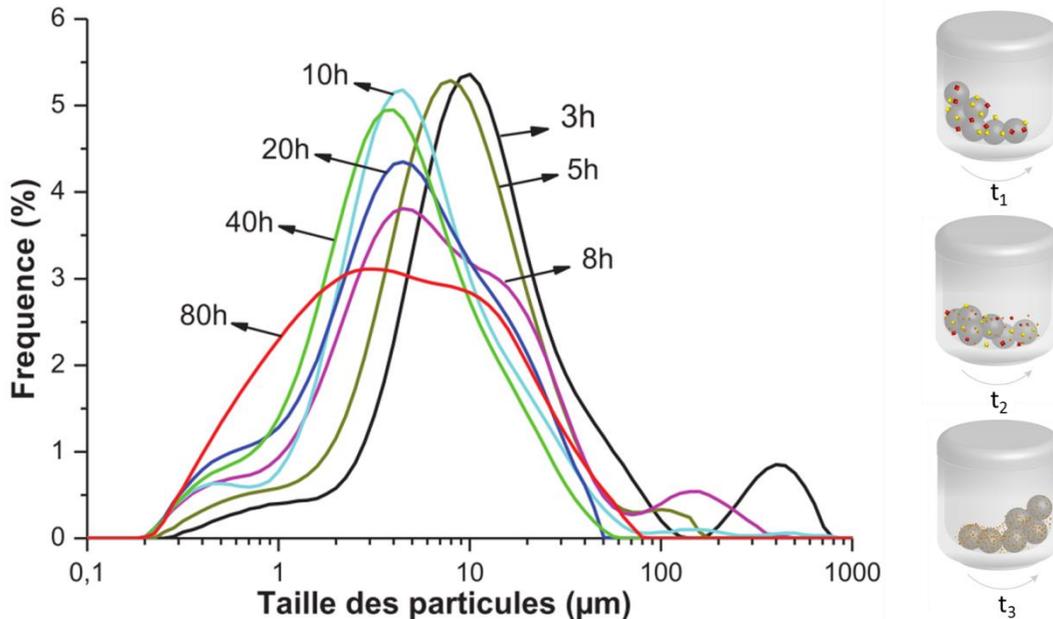


Figure 6 : Influence du temps de broyage t sur la taille des particules dans le cas de l'amorphisation de $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{20}$ par mécanosynthèse [25].

L'ensemble des phénomènes entrant en jeu dans ces transformations est encore mal compris et plusieurs théories existent, sans que l'une d'entre elles ne soit communément admise. Néanmoins, deux types de mécanismes permettant l'amorphisation sont mis en évidence : la réaction chimique à l'état solide et la fusion-trempe locale :

- **Réaction chimique à l'état solide :**

Selon Benjamin [26], lors du broyage, les particules se fracturent et se ressoldent à plusieurs reprises, formant des structures lamellaires de plus en plus fines. Des poudres fines et de composition homogène à l'échelle macroscopique sont finalement obtenues, favorisant les réactions à l'état solide. Selon Fecht, l'augmentation de la densité des défauts, introduits suite au grand nombre de déformations plastiques lors du broyage (chocs mécaniques, fractures, cisaillements, dislocations...) entraîne la déstabilisation de la structure cristalline et l'obtention d'une structure métastable très déformée [37]. Par ailleurs, lorsque les rayons atomiques des éléments broyés sont très différents, leur diffusion pourrait également entraîner une réaction à l'état solide. Soni rapporte que des différences de vitesses de diffusion entre les éléments broyés favoriseraient la formation d'un matériau amorphe plutôt que cristallin [38].

- **Fusion trempe localisée :**

Lors du broyage, la collision des billes contre les parois du bol ou encore les frottements des poudres contre les éléments de broyage, peuvent entraîner un

échauffement local important par transformation de l'énergie mécanique en énergie thermique. Si l'élévation locale de la température est suffisante, il s'ensuit une fusion locale du composé broyé. Cette élévation de température étant très brève, le composé en fusion est alors trempé thermiquement et un composé amorphe est obtenu. Différentes théories suggèrent que la réduction de taille de grain (effet Gibbs-Thomson [39]), et/ou l'introduction de défauts (critère de Lindemann [40], théorie de Fecht [37]) permet de diminuer la température de fusion du composé broyé, favorisant alors l'amorphisation locale par fusion-trempe.

2.2. Matériel et composés utilisés

- Matériel de broyage

Dans le cadre de cette étude, le broyage a été effectué avec un broyeur planétaire PM 100 (Resch - **Figure 7-A**) en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. Les composés broyés sont ainsi protégés de l'humidité ($H_2O < 10$ ppm), ce qui est très important compte tenu de la forte hygroscopicité du sulfure de lithium. L'agglomération ultérieure des poudres, qui pourrait affecter la qualité du broyage, est également limitée. Enfin, le très faible taux en oxygène ($O_2 < 5$ ppm) permet d'éviter la formation d'oxydes durant le broyage.

Différents bols et billes de broyage sont disponibles au laboratoire, le matériel à utiliser est sélectionné en fonction de la dureté des éléments à broyer, en se référant à l'échelle de Mohs. Celle-ci permet de classer les matériaux selon leur dureté et leur capacité à résister à l'abrasion. Les matériaux sont ainsi classés sur une échelle de 1 (les plus doux) à 10 (le plus durs). Cette échelle est relative, pas proportionnelle. Elle informe donc sur la capacité d'un composé à rayer l'autre et les duretés de Mohs sont déterminées par comparaison à celles de 10 minéraux de référence. La connaissance des duretés relatives des composés à broyer permet de savoir si la nature des billes et du bol permet un broyage efficace. Le **Tableau 1** rassemble les duretés des éléments à broyer dans le système $GeS_2-Ga_2S_3-Li_2S$. Le germanium est le composé à broyer dont la dureté est la plus élevée, on constate ici que l'utilisation du dispositif de broyage en acier trempé serait moins efficace et induirait beaucoup plus de pollutions [41] qu'un dispositif de broyage en agate, ZrO_2 ou WC, dont la dureté, plus élevée, permet de conférer au système de plus hautes énergies de broyage (source : Retsch).

Tableau 1 : Dureté de Mohs des matériaux de broyage et des éléments à broyer.

Matériaux de broyage	Dureté de Mohs	Composés à broyer	Dureté de Mohs
Acier trempé	6	Ga	1,5
Agate	7	S	1,5-2
Oxyde de zirconium	8,5	Ge	6,25
Carbure de tungstène	9		

Au cours du broyage, les poudres deviennent de plus en plus fines, et le risque de contamination de celles-ci par le bol et les billes devient de plus en plus important. C'est pourquoi le carbure de tungstène, présentant à la fois une plus grande inertie chimique et une plus grande dureté, a été sélectionné pour la préparation du mélange amorphe de poudres qui permettra l'élaboration de cibles pour la RFMS. Le dispositif se compose d'un bol de 125mL et de 6 billes de 20mm de diamètre (**Figure 7**).



Figure 7 : Appareil de broyage PM100 (A) et bol et billes de broyage en carbure de tungstène (B) utilisés pour la préparation des poudres amorphes.

- Diminution du temps de broyage

Dans la partie précédente nous avons constaté que le germanium est l'élément à broyer dont la dureté est la plus importante, et ce de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle du soufre et du gallium. Le germanium a donc une grande influence sur le temps de broyage nécessaire à l'obtention de mélange de poudres homogènes et amorphes [42]. Or, plus le temps de broyage est long et plus le risque de contamination des poudres par le bol et les billes augmente. Afin de minimiser le temps de broyage ainsi que le risque de contamination des poudres par le bol et les billes, le germanium a été introduit au broyage sous forme de verre de GeS_2 , beaucoup moins dur. En effet, la dureté Vickers du verre $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}$, très proche, est reportée à 210 Hv [43], soit une dureté de 3 à 3,5 sur l'échelle de Mohs, quand celle du germanium métallique est de 6,25.

Le verre de GeS_2 est préparé de manière analogue aux verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$, à la différence que, celui-ci étant préparé en grosse quantité (30g), un montage similaire à celui de la purification du soufre est utilisé (voir **chapitre 1**). Ici, plutôt que d'introduire tous les éléments directement dans un tube droit, le soufre (préalablement purifié) est introduit dans un tube filtre afin de le purifier à nouveau. Le germanium est quant à lui directement introduit dans le tube droit via une patte, qui sera scellée dès la mise sous vide du montage. Une fois le vide secondaire atteint, le soufre est porté à ébullition à plusieurs reprises, puis le montage est scellé au-dessus du tube filtre. Enfin, le soufre est

distillé de la même manière que lors de sa purification, et se condense dans le tube droit, comme illustré **Figure 8**. On constate sur la photo que, bien que le soufre ait déjà été préalablement purifié, des traces de carbone sont visibles sur la paroi du tube filtre, ce qui justifie cette étape supplémentaire de distillation. Le tube droit est ensuite scellé en dessous de la patte et est introduit dans un four tubulaire, où les éléments seront chauffés graduellement jusqu'à 900°C pendant plusieurs heures afin d'obtenir un bain fondu homogène, qui sera rapidement trempé dans l'eau pour former le verre de GeS_2 .

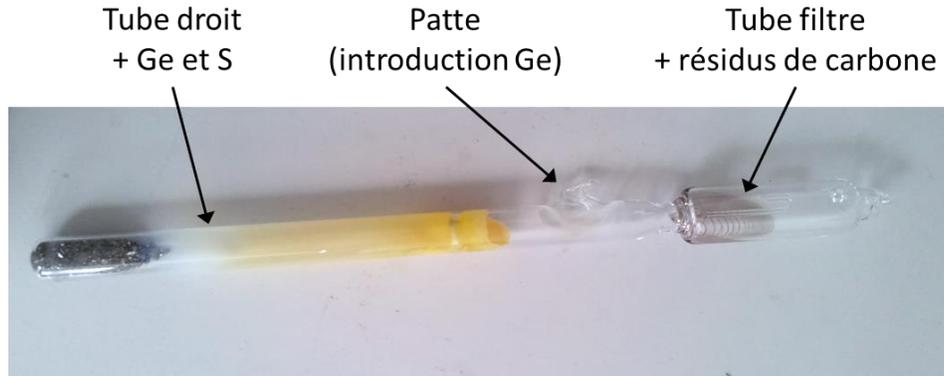


Figure 8 : Montage de silice utilisé pour la préparation du verre de GeS_2 après l'étape de distillation du soufre.

- Composés utilisés et paramètres de broyage

Les éléments et composés utilisés pour la préparation des poudres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ ainsi que leurs pureté et fournisseur sont rassemblés **Tableau 2**. Ils sont introduits en boîte à gant dans le bol de broyage en quantités stœchiométriques, de manière à occuper 1/3 du volume du bol de broyage, 1/3 du bol étant déjà occupé par les billes de broyage et le dernier 1/3 restant vide afin de permettre la bonne rotation des billes. Si nécessaire, les produits sont préalablement broyés dans un mortier en agate afin de débiter le broyage avec des morceaux de taille inférieure à 3 mm.

Tableau 2 : Fournisseur et pureté des produits utilisés pour la préparation des mélanges de poudres.

Composé	S	Ge	GeS_2	Ga	Li_2S
Fournisseur	Strem Chemicals (Purifié au laboratoire)	Umicore (Préparation GeS_2)	Verre préparé au laboratoire	Materion	Alfa Aesar
Pureté	5N	5N		5N	3N

Le broyage est effectué avec une vitesse de rotation des billes de 300 tours par minute. Or, comme expliqué précédemment, la collision des billes contre la paroi du bol de broyage entraîne un échauffement local, mais également global du bol de broyage et de son contenu. Afin de limiter l'échauffement global, des étapes de refroidissement sont imposées : chaque étape de broyage (de 3 minutes) est suivie d'une étape de refroidissement de 3 minutes durant laquelle le dispositif de broyage est à l'arrêt. Chaque étape de broyage successive s'effectue en sens de rotation inverse par rapport à la précédente.

2.3. Propriétés macroscopiques

2.3.1. Suivi d'amorphisation par diffraction des rayons-X

Afin de déterminer le temps optimal de broyage, et suivre l'amorphisation du mélange, des analyses par Diffraction des Rayons-X (DRX) sont effectuées à intervalle de temps régulier (ici 3 heures). Les poudres devenant de plus en plus fines avec le temps de broyage, leur surface de contact est de plus en plus importante et le phénomène d'hydratation au contact de l'humidité de l'air est encore plus critique que pour les échantillons massifs. C'est pourquoi, afin de les protéger avant et pendant la mesure, les échantillons sont préparés en boîte à gants en vue de leur analyse : les poudres sont étalées de manière uniforme et plane au centre du porte-échantillon, puis recouvertes par du Kapton adhésif, amorphe aux rayons-X. L'échantillon est alors protégé, et ce sans que le revêtement protecteur ait une influence sur l'analyse DRX. Le suivi du broyage par DRX ainsi que par colorimétrie est présenté sur la **Figure 9** :

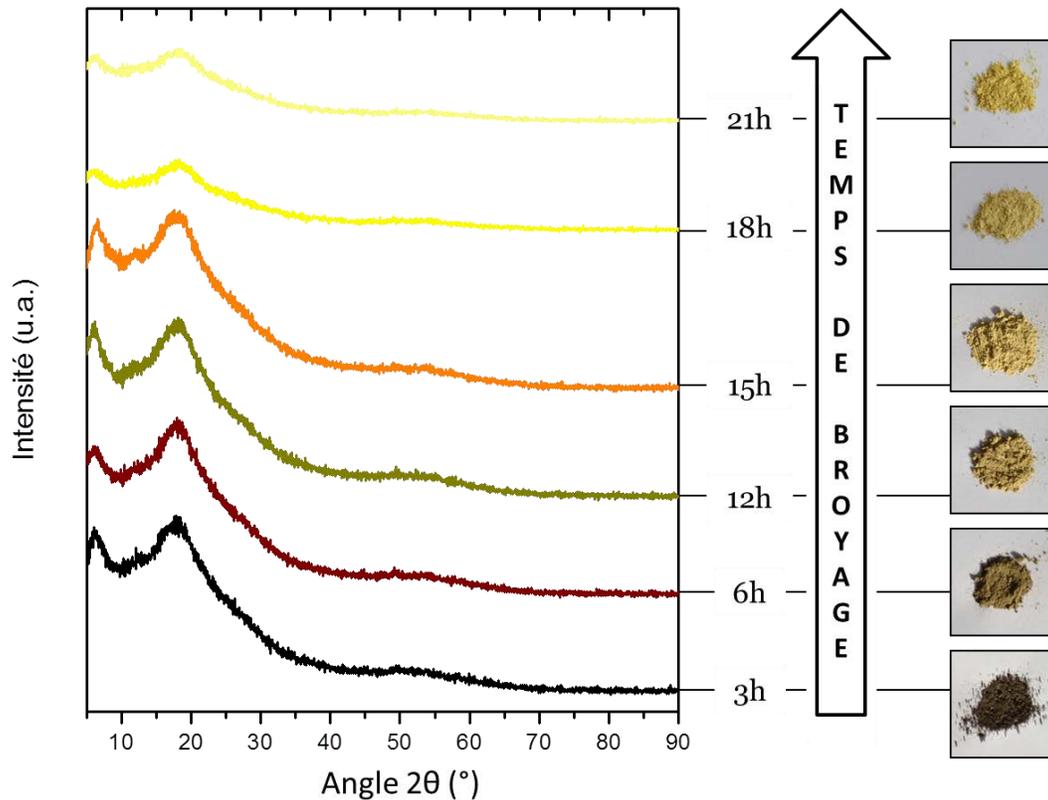


Figure 9 : Suivi de l'amorphisation des poudres par DRX et colorimétrie en fonction du temps de broyage pour une composition caractéristique du système étudié, ici $z = 30$: $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{70}[\text{Li}_2\text{S}]_{30}$.

On constate que l'amorphisation des poudres est très rapide puisqu'après 3 heures de broyage, le diffractogramme de rayons-X ne présente déjà plus de pics de diffraction et a une allure caractéristique d'un composé amorphe. Néanmoins, on observe une évolution de la couleur des poudres, de noire (3h) à marron (6h-12h) et finalement ocre (15h-21h). Ce changement peut être à la fois associé à la diminution de la taille de grains, mais aussi à la réaction des poudres entre elles. La même évolution est observée pour toutes les compositions préparées du système $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-z}[\text{Li}_2\text{S}]_z$ (où $5 < z < 50$). Les

poudres ne changeant plus d'aspect après 18h de broyage (une légère décoloration est observée entre 15h et 18h de broyage), tous les mélanges de poudres ont été préparés par 30 heures de broyage, afin de s'assurer de la bonne amorphisation du mélange.

Le **Tableau 3** dresse un récapitulatif des paramètres utilisés pour la préparation des différents mélanges de poudres du système $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-z}[\text{Li}_2\text{S}]_z$ ($5 < z < 50$).

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des paramètres de broyage utilisés.

Bol et billes de broyage	Temps de broyage	Vitesse de broyage	Intervalle de rotation	Masse broyée
WC	30 h	300 tr.min ⁻¹	3 min	30 g

2.3.2. Morphologie et mécanisme de réaction

L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB permet d'observer la morphologie de poudres obtenues après broyage. Sur la **Figure 10**, on constate que pour un broyage de 20h, les tailles de grain obtenues pour $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{70}[\text{Li}_2\text{S}]_{30}$ sont dispersées. Leur distribution est répartie entre des tailles de l'ordre du micromètre de large jusqu'à des grosseurs de grain de l'ordre de dizaines de micromètres. Des joints de grains sont également observés et sont attribués à la formation d'agglomérats en surface lors du pastillage des poudres (les poudres sont préalablement pastillées afin de limiter l'adsorption de l'humidité). La taille de grain est donc plutôt fine, ce qui assure l'homogénéité de composition des poudres préparées à l'échelle macroscopique. Cette homogénéité est d'ailleurs confirmée par la microanalyse EDS (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) du mélange final pour plusieurs zones, la composition étant identique à l'erreur de mesure près (environ 2 %_{ato.}) en tous points. Les proportions relatives en Ge, Ga et S sont d'ailleurs en accord avec la composition théorique. Néanmoins, d'après la dispersion de tailles de grains, des fluctuations pourraient apparaître à l'échelle microscopique.

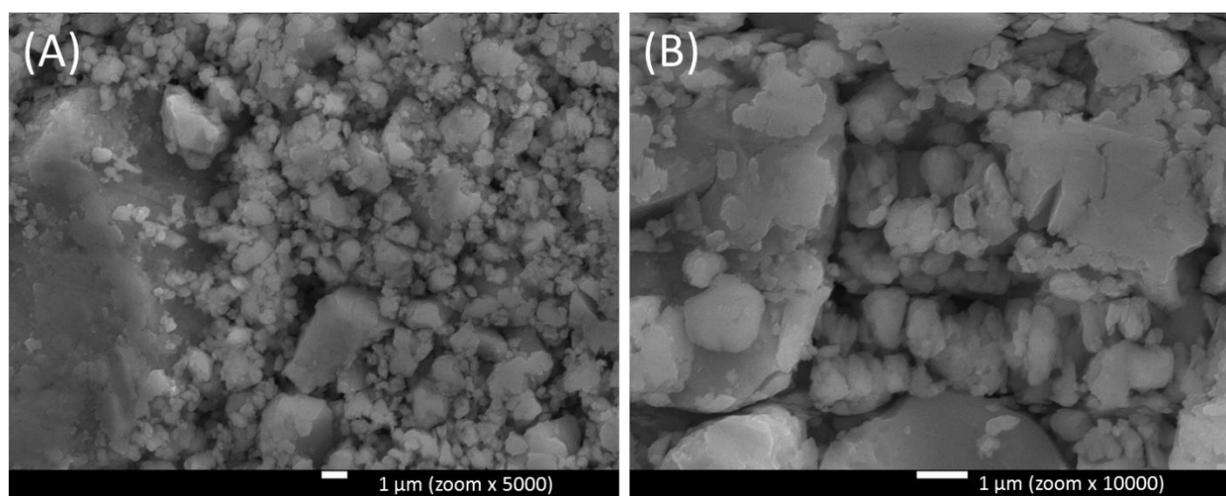


Figure 10 : Observation MEB de la morphologie des poudres obtenues par mécanosynthèse après 20 h de broyage à différents grossissements : x 5000 (A) et x 10000 (B) pour la composition $z = 30$: $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{70}[\text{Li}_2\text{S}]_{30}$.

2.3.3. Analyse thermique

L'analyse thermique des poudres obtenues par mécanosynthèse est effectuée pour des masses inférieures à 10 mg, les capsules de mesures sont scellées en boîte à gant afin d'éviter tout contact à l'air. Les échantillons sont analysés de température ambiante à 450 ou 500°C selon les compositions avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous flux d'argon. On constate **Figure 11** que, mis à part les températures de début de cristallisation $T_x = 362^{\circ}\text{C}$ et de cristallisation $T_c = 382^{\circ}\text{C}$ qui ont pu être relevées, les phénomènes thermiques mis en évidence sont multiples mais de faible ampleur, rendant leur identification difficile (transition de phase, transition vitreuse, cristallisation de phase minoritaire...). C'est pourquoi seules les températures de cristallisation ont été relevées et pour la série étudiée $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-z}[\text{Li}_2\text{S}]_z$ ($5 < z < 50$) on a $333^{\circ}\text{C} \leq T_x \leq 363^{\circ}\text{C}$. Excepté pour $z = 50$, où un phénomène de fusion semble suivre la cristallisation à $T_f = 380^{\circ}\text{C}$, l'analyse thermique des poudres préparées par mécanosynthèse ne révèle pas de phénomène de fusion dans la gamme de températures analysée (jusqu'à $T = 450^{\circ}\text{C}$), on considère donc que pour $z < 50$, $T_f > 450^{\circ}\text{C}$. La présence d'autant de phénomènes thermiques suggère l'inhomogénéité locale des poudres préparées, pouvant présenter des agrégats de compositions différentes, ce qui est en accord avec les observations faites suite à l'analyse MEB de la morphologie des poudres préparées.

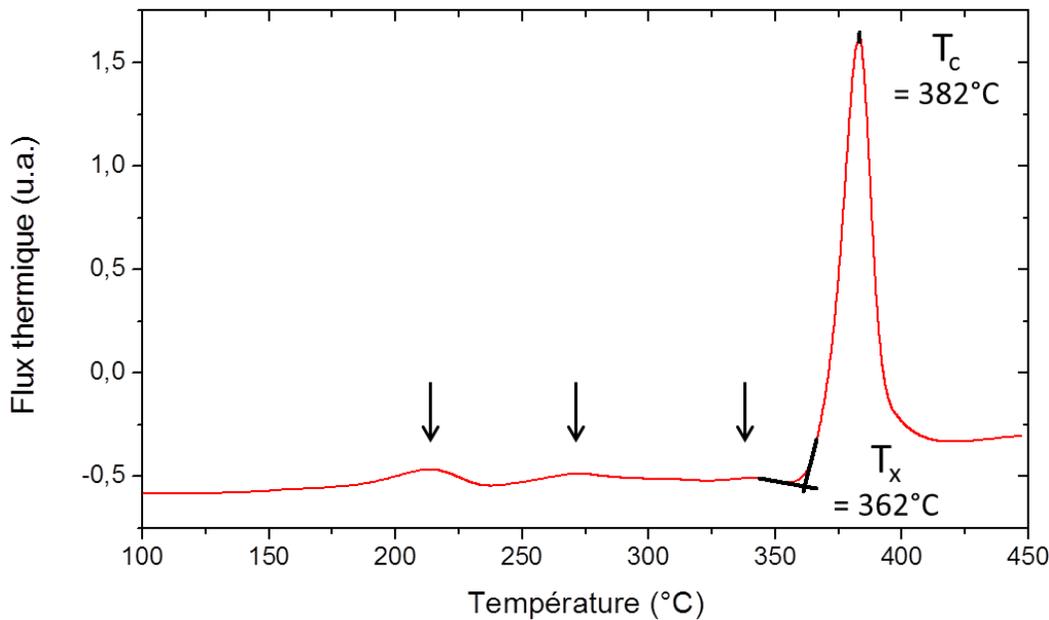


Figure 11 : Analyse DSC des poudres préparées par mécanosynthèse pour une composition caractéristique du système étudié, ici $z = 30$: $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{70}[\text{Li}_2\text{S}]_{30}$.

Caron *et al.* ont montré que la réaction à l'état solide n'intervient que quand la température T_g du matériau final est inférieure à la température de broyage [44]. Aucun phénomène thermique n'étant observé par DSC avant 200°C , l'amorphisation par fusion trempe est donc peu probable dans le cas du système étudié ici et la réaction a probablement lieu à l'état solide.

3. COUCHES MINCES

3.1. Dépôt des couches minces

3.1.1. Préparation des cibles avant dépôt

Afin d'effectuer les dépôts par RFMS, des cibles de 2 pouces de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur doivent être préparées. Les matériaux de cible étant isolants, ils sont disposés sur un porte-cible : ici, un disque de laiton de 2 pouces de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Les porte-cibles permettent à la fois de faciliter la manipulation des cibles, pouvant être fragiles mais aussi de dissiper la charge au niveau de la cathode lors du dépôt. En assurant un bon contact thermique, ils évacuent aussi la chaleur vers le circuit de refroidissement de la cathode et évitent ainsi la formation de points chauds au niveau de la cible, pouvant être à l'origine de son endommagement. Une pâte d'argent est appliquée entre la cible et le porte-cible afin d'assurer leur bon contact électrique et thermique.

Les cibles sont ensuite installées dans l'enceinte de pulvérisation sur les cathodes et après plusieurs heures de pompage, un vide de 10^{-7} mbar est atteint. Les dépôts peuvent commencer : de l'argon est introduit dans l'enceinte à une pression de 0,080 mbar et une différence de potentiel entre l'anode et la cathode permet de créer une décharge et ainsi d'initier le plasma. Lors de leur première utilisation, les cibles sont systématiquement pré-pulvérisées pendant 15 minutes à une puissance de 14 W, à une pression d'argon de 0,020 mbar de manière à décaper leur surface, pouvant être polluée. Avant de débiter les dépôts à la surface du substrat, la puissance est augmentée de manière progressive afin d'éviter un changement brutal de température, susceptible d'engendrer la fissuration de la cible et donc limiter sa longévité. Lorsque les paramètres de dépôt souhaités sont atteints, le cache confinant le plasma à la surface de la cible est enlevé et la croissance à la surface du substrat débute.

3.1.2. Substrats et techniques caractérisations

Selon le type de caractérisation envisagé suite au dépôt, différents types de substrats peuvent être employés et tous sont préalablement nettoyés à l'acétone et séchés par flux d'azote. Les différentes techniques de caractérisations ayant été utilisées pour étudier les couches minces déposées sont :

- Analyse de la composition :
 - Microanalyse EDS (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) : substrat silicium.
 - Plasma Couplé par Induction (ICP – Inductively Coupled Plasma) : substrat silicium.

- Microstructure :
 - Observation de la topographie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et estimation de l'épaisseur de la couche mince : substrat silicium.

- Caractérisation électrique :
 - Spectroscopie d'impédance (voir partie 4) : substrat de verre + revêtement ITO.

3.1.3. Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt, conditionnant la qualité des couches minces obtenues sont nombreux :

- Température du substrat
- Nature du gaz
- Pression de dépôt
- Puissance de dépôt
- Géométrie de l'appareil
- Distance entre substrat et source...

Ici, tous les dépôts sont effectués dans les mêmes conditions, la pression d'argon est maintenue basse, à 5.10^{-3} mbar, de manière à atteindre de plus fortes vitesses de dépôts et une meilleure uniformité des couches minces. Seule l'influence de la puissance de dépôt est étudiée, celle-ci étant comprise entre 16 et 36 W, soit des densités de puissance comprises entre 0,79 et $1,78 \text{ W.cm}^{-2}$. Les substrats ne sont pas chauffés volontairement et leur température est toujours inférieure à 50°C.

3.1.4. Morphologie de couche mince attendue

En 1975, Thornton propose un modèle présentant les diverses microstructures de couche mince pouvant être obtenues en fonction des paramètres de dépôt (pression en gaz, température du substrat T_s) et de la nature du matériau à déposer (température de fusion T_f de la cible) [45]. Ce modèle, reposant sur des observations faites sur des couches métalliques déposées par pulvérisation, est également applicable à d'autres types de matériaux. Il fait suite au modèle de structure de zone, proposé par Movchan et Demchishin en 1969 [46]. Thornton en propose une classification schématique plus complète, tenant compte de l'influence de la pression de dépôt sur la microstructure des matériaux déposés. Cette classification, illustrée **Figure 12** est qualitative : en effet, selon le procédé de dépôt utilisé, l'énergie des espèces arrivant à la surface du substrat et la nature du matériau déposé, les limites de zones peuvent fluctuer. Sur le diagramme, la dépendance en température traduit l'influence des phénomènes de diffusion de surface ou de volume quand la dépendance en pression de dépôt traduit l'énergie des atomes arrivant à la surface du substrat. Si la classification est schématique, elle donne néanmoins une idée de la morphologie attendue des couches minces en fonction des paramètres de dépôt choisis. On distingue 4 types de microstructures :

- **Zone 1** : à faible température, la mobilité de surface des adatoms est limitée. La microstructure est colonnaire, ce qui se manifeste par une topographie de surface composée de dômes et d'un aspect rugueux (les dômes recevant plus de matière que les creux par effet d'ombrage). Les colonnes pouvant être séparées les unes des autres de quelques centaines d'angströms, la structure est poreuse. De plus, la couche présente une forte densité de dislocations, et un haut niveau de stress résiduel.
- **Zone T** : avec l'augmentation de T_s , la mobilité de surface augmente et la croissance s'effectue sous forme de fibres bien rapprochées avec un joint de

grain faible ou sous forme vitreuse. L'effet d'ombrage étant minimisé, la surface est relativement lisse.

- **Zone 2** : la diffusion des adatoms domine, et les colonnes sont organisées de manière dense avec un joint de grain bien défini. La structure présente moins de défauts et la topographie de surface est plus angulaire.
- **Zone 3** : la diffusion dans la masse de la couche est prépondérante et la recristallisation engendre la formation de cristallites équiaxes.

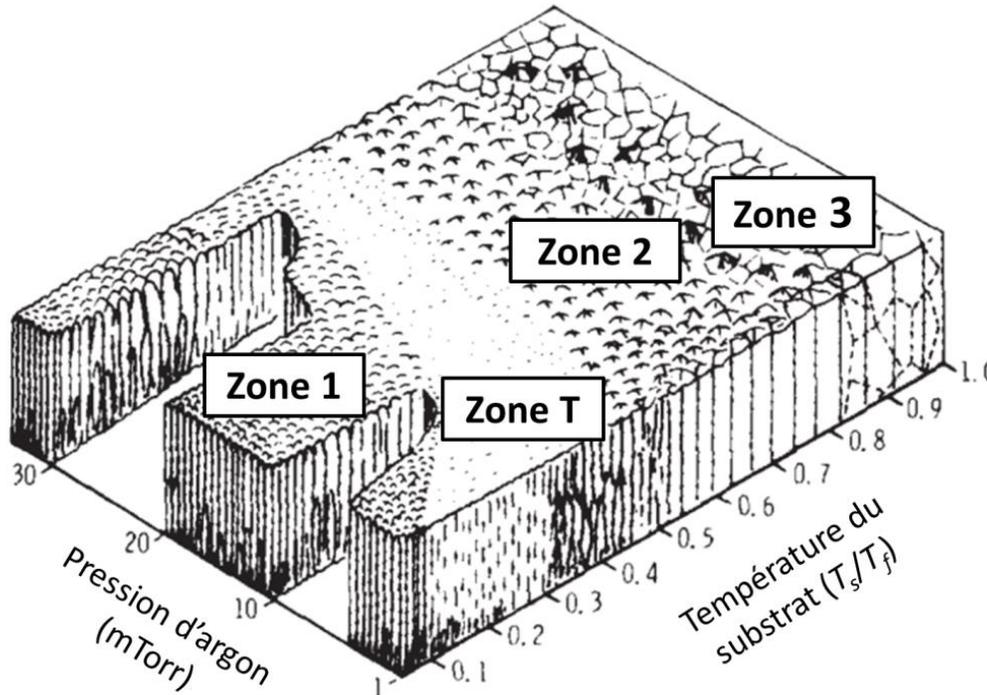


Figure 12 : Représentation schématique des structures de zones des couches minces en fonction des paramètres de dépôt d'après le modèle de Thornton [45].

L'analyse thermique des poudres préparées par mécanosynthèse a permis de montrer que les températures de fusion des matériaux étaient d'environ 380°C pour $z = 50$ et supérieures à 450°C pour $z \leq 40$. Ainsi, la température des substrats lors du dépôt étant toujours inférieure à 50°C, on détermine que $\frac{T_s}{T_f} \leq 0,49 \left(= \frac{323}{653} \right)$. C'est pourquoi, d'après le modèle de Thornton, la pression de dépôt étant de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar (soit environ 3,8 mTorr), les couches minces préparées devraient présenter une microstructure colonnaire plus ou moins dense, caractéristique de la zone T.

Pour une étude plus détaillée, il est également possible de se référer au modèle du diagramme de structures de zone proposé par Anders en 2010 [47], qui tient compte de davantage de paramètres de dépôt pouvant avoir une influence sur la microstructure des films déposés.

3.2. Couches minces obtenues à partir de poudres pastillées

Afin de mettre en forme et densifier les poudres amorphes obtenues par mécanosynthèse, les cibles ont été préparées par pressage uniaxial sous une pression d'environ 7 MPa pendant 5 minutes en boîte à gants. Des cibles, de 2 pouces de diamètre et de masse $8 < m_{cible} < 13$ g, de 3 compositions ont été préparées : $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-z}[\text{Li}_2\text{S}]_z$ pour $z = 5, 30$ et 50 . L'épaisseur des cibles obtenues est comprise entre 3 et 5 mm. Elles doivent être manipulées avec précaution car elles sont très friables et se cassent facilement. Le pressage des cibles sous plus forte pression n'est pas concluant, celles-ci se fendant alors systématiquement lors du démoulage. Afin de simplifier la désignation des différentes cibles préparées, les cibles pressées à froid CP seront désignées CP-05, CP-30 et CP-50, respectivement lorsque $z = 5, 30$ et 50 .

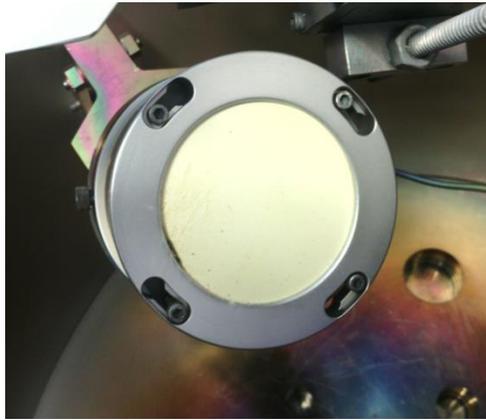


Figure 13 : Cible de pulvérisation préparée par pastillage des poudres de mécanosynthèse.

3.2.1. Morphologie de surface - Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'analyser la morphologie de surface des couches minces préparées. Afin d'éviter les effets de charge, une fine couche d'or-palladium est déposée par pulvérisation à la surface des échantillons avant l'analyse. La plupart des échantillons ayant été analysés, il est possible d'étudier l'influence notamment de la puissance de dépôt sur la topographie de surface des couches minces déposées à partir des cibles CP-05, CP-30 et CP-50. De plus, l'épaisseur de la couche mince peut être estimée par observation transversale après clivage du substrat de silicium.

- Couches minces déposées à partir de la cible CP-05

On constate **Figure 14-A&B** que la surface de la couche est composée de dômes, leur diamètre étant variable, de l'ordre du 100 nm à 1 μm de diamètre. De plus, l'aspect rugueux de surface, d'autant plus visible sur la coupe transversale (**Figure 14-C**), est caractéristique des couches minces de microstructure de la zone 1 d'après le modèle des structures de zones de Thornton. La couche est donc poreuse et on s'attend à un haut niveau de stress résiduel. L'analyse EDS ne montre pas de différence de composition notable entre la surface des dômes plus brillants et le reste de la surface. De manière générale, toutes les couches déposées à partir de CP-05 à une puissance de dépôt comprise entre 24 et 28 W présentent ce type de topographie de surface.

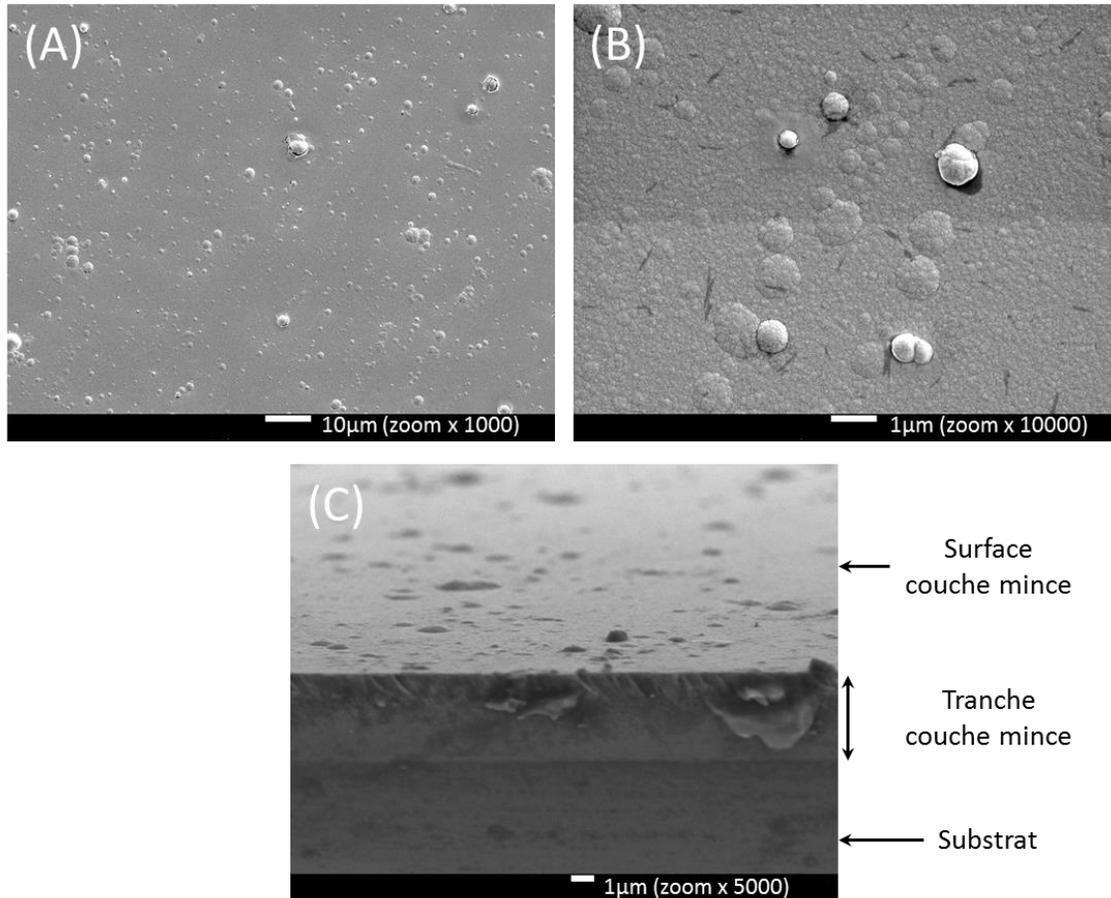


Figure 14 : Observation MEB de la topographie de surface (A et B) et de la coupe transversale (C) d'une couche mince déposée à 24 W à partir de CP-05.

Les couches minces ont également été déposées pour des puissances de dépôt plus élevées. La **Figure 15**, représente la topographie d'une couche mince déposée à partir de CP-05 mais cette fois-ci pour une puissance de 32 W (les couches minces déposées à 34 W présentent le même aspect).

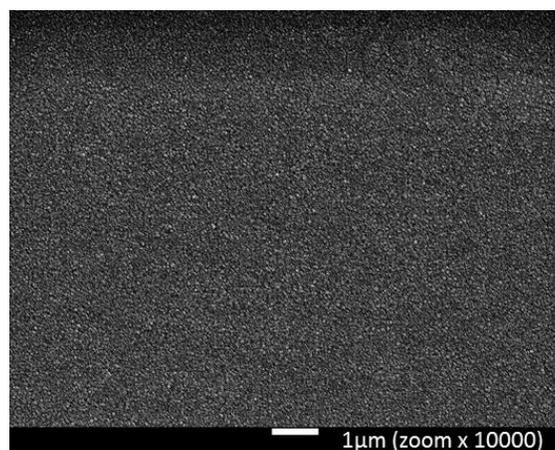


Figure 15 : Observation MEB de la topographie de surface d'une couche mince déposée à 32 W à partir de CP-05.

Comme précédemment, la surface est composée de dômes, mais cette fois-ci avec des têtes de colonnes plus petites, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et dont la distribution de tailles est beaucoup plus homogène que dans le cas de dépôts à une puissance de 24 à 28W. Ainsi, avec l'augmentation de la puissance de dépôt, la morphologie des couches minces semble évoluer d'une microstructure poreuse et colonnaire vers une microstructure toujours colonnaire mais plus dense.

- Couches minces déposées à partir de la cible CP-30

On constate ici que pour une puissance de dépôt de 24 W, la couche mince déposée à partir de CP-30 (davantage chargée en lithium) est hydratée en surface, comme le montre la présence d'ilots caractéristiques de couleur plus foncée [48] (**Figure 16**). La morphologie observée est similaire pour toutes les couches minces déposées à 24 et 26 W. La microstructure, toujours colonnaire présente des tailles de têtes de colonnes de l'ordre de 100 nm et semble davantage densifiée que celle des couches obtenue par dépôt à partir de CP-05 à des puissances similaires. Cependant, cette densification, toujours relativement faible ne permet pas d'éviter l'adsorption de l'humidité atmosphérique, ayant certainement eu lieu lors du transfert de l'échantillon de l'enceinte de pulvérisation vers la boîte à gants, ou lors de sa préparation pour l'analyse MEB. Dans tous les cas, le temps d'exposition à l'air ne dépasse pas les quelques minutes et l'adsorption d'humidité est donc très rapide, voire immédiate.

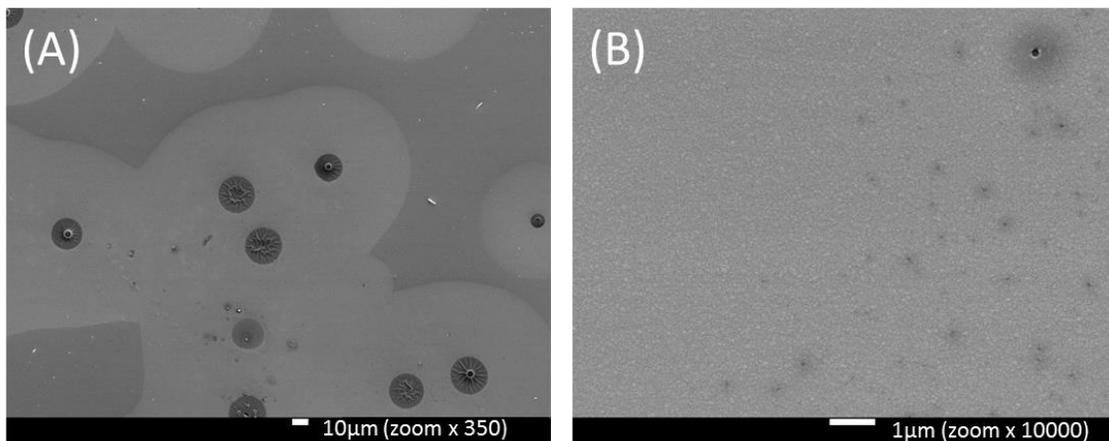


Figure 16 : Observation MEB de la topographie de surface d'une couche mince déposée à 24 W à partir de CP-30.

D'après les premières observations faites sur les films préparés à partir de CP-05, les dépôts à une puissance plus élevée permettent d'obtenir des couches minces de microstructure plus densifiée. Une plus haute densification pouvant permettre de limiter l'hydratation des couches minces, d'autres dépôts ont été effectués à partir de CP-30 avec des puissances plus élevées, de 34 ou 36 W. Cependant, les couches déposées étant vraisemblablement sous tension, l'analyse MEB a montré qu'elles étaient toutes sans exceptions cassées en petits morceaux de taille de l'ordre de la dizaine de μm de large et concaves. L'observation de la topographie de surface ne révèle cependant pas d'ilots d'hydratation, contrairement aux couches déposées à de plus faibles puissances.

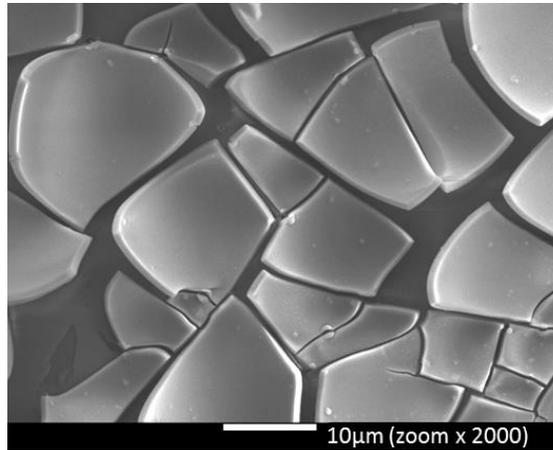


Figure 17 : Observation MEB de la topographie de surface d'une couche mince déposée à 34 W à partir de CP-30.

- Couches minces déposées à partir de la cible CP-50

Dans le cas du dépôt de couches minces à partir de CP-50, cible la plus chargée en lithium, l'aspect de surface est assez différent. En effet, dans le cas d'un dépôt à 16 W, la **Figure 18-A** montre une surface assez hétérogène, composée de dômes de tailles différentes, et d'ilots d'origine non expliquée, autour desquels semblent se dessiner une zone dépourvue de dômes de plus grosse taille, pourtant répartis de manière assez régulière sur le reste de la surface. La **Figure 18-B** met quant à elle en évidence la présence de cristaux de forme dendritique, dont l'analyse EDS ne montre pas de différence de composition.

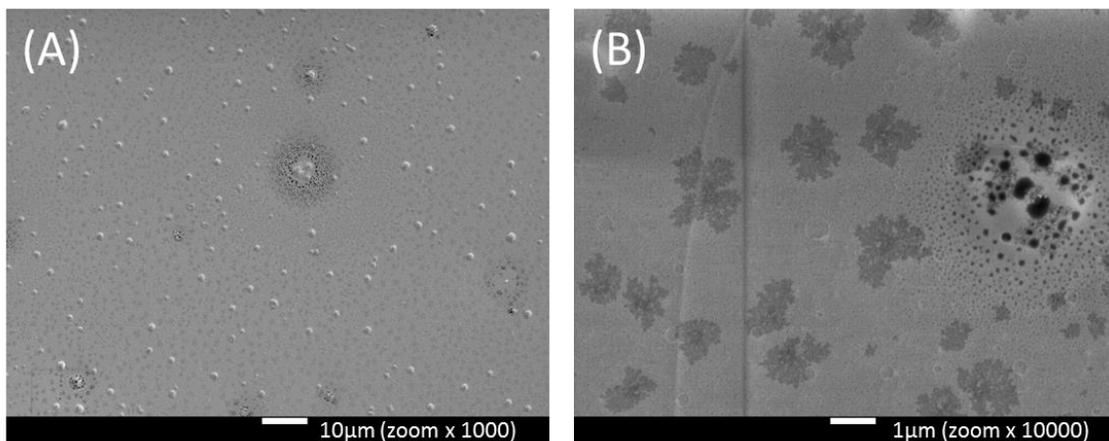


Figure 18 : Observation MEB de la topographie de surface d'une couche mince déposée à 16 W à partir de CP-50.

L'utilisation de puissances de dépôts plus élevées permet de limiter l'effet de cristallisation puisque pour une puissance de dépôt de 24 W, la **Figure 19** révèle une topographie de surface relativement différente, sans cristaux. On note la présence de dômes, ou bulles, de l'ordre de plusieurs micromètres de diamètre, ne semblant cette fois-ci pas être liée à la microstructure colonnaire de la couche comme dans les cas précédents. Lors de l'observation MEB, la taille de ces dômes ou bulles augmente de

seconde en seconde, ce qui traduit probablement une perte de soufre, très volatile, rendue possible par la forte instabilité de la couche mince déposée.

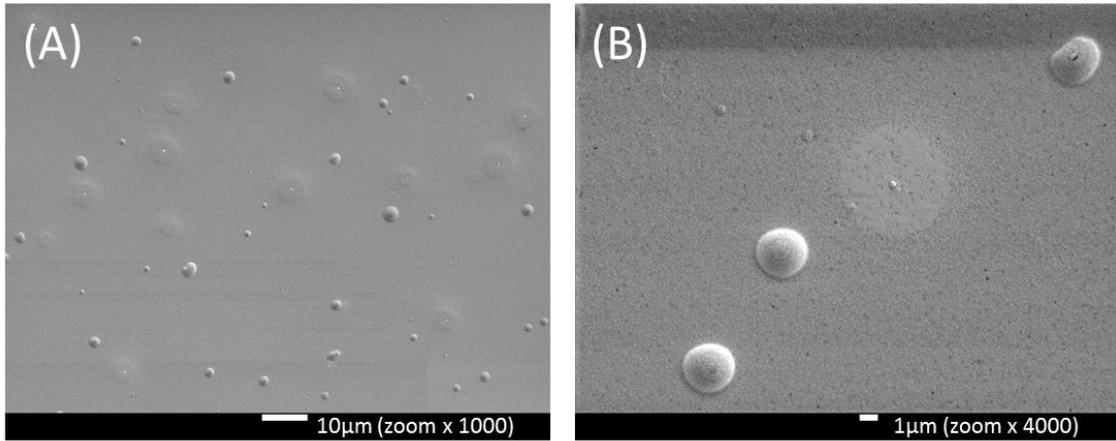


Figure 19 : Observation MEB de la topographie de surface d'une couche mince déposée à 24 W à partir de CP-50.

3.2.1. Distribution de compositions – microanalyse EDS

Après avoir étudié l'influence de la puissance de dépôts sur la microstructure des couches minces déposées à partir des différentes cibles, une étude systématique de la composition est menée par microanalyse EDS, facilement accessible au laboratoire. Cependant, le lithium n'étant pas détectable en microanalyse EDS, seuls les pourcentages relatifs de soufre, germanium et gallium ont pu être mesurés et sont présentés **Figure 20**. Les analyses sont effectuées à 20 keV afin de pouvoir quantifier le S par sa raie $K\alpha$ (2,307 keV), le Ge par sa raie $L\alpha$ (1,188 keV) et du Ga par sa raie $K\alpha$ (9,241 keV) plutôt que $L\alpha$ (= 1,098 keV), qui par recouvrement avec la $L\alpha$ du Ge donnerait lieu à une erreur sur la mesure. Ici, les pourcentages atomiques de chaque élément sont donnés à +/- 2 % près.

L'écart de composition $\Delta(X)$ entre une couche mince et la cible à partir de laquelle elle est déposée est exprimé pour chaque élément X ($X = S, Ge$ ou Ga) selon la relation :

$$\Delta(X) = \%_{ato.}^{couche\ mince}(X) - \%_{ato.}^{cible}(X) \quad (4.1)$$

L'écart moyen de composition $\overline{\Delta(X)}$ de l'ensemble des n_i couches minces analysées déposées à partir d'une même cible est défini pour chaque élément X comme :

$$\overline{\Delta(X)} = \frac{\sum_i \Delta(X)_i}{n_i} \quad (4.2)$$

Les résultats obtenus en **Figure 20** montrent une dispersion assez importante des compositions de couches minces, qu'elles soient déposées à partir de CP-05, CP-30 ou CP-50.

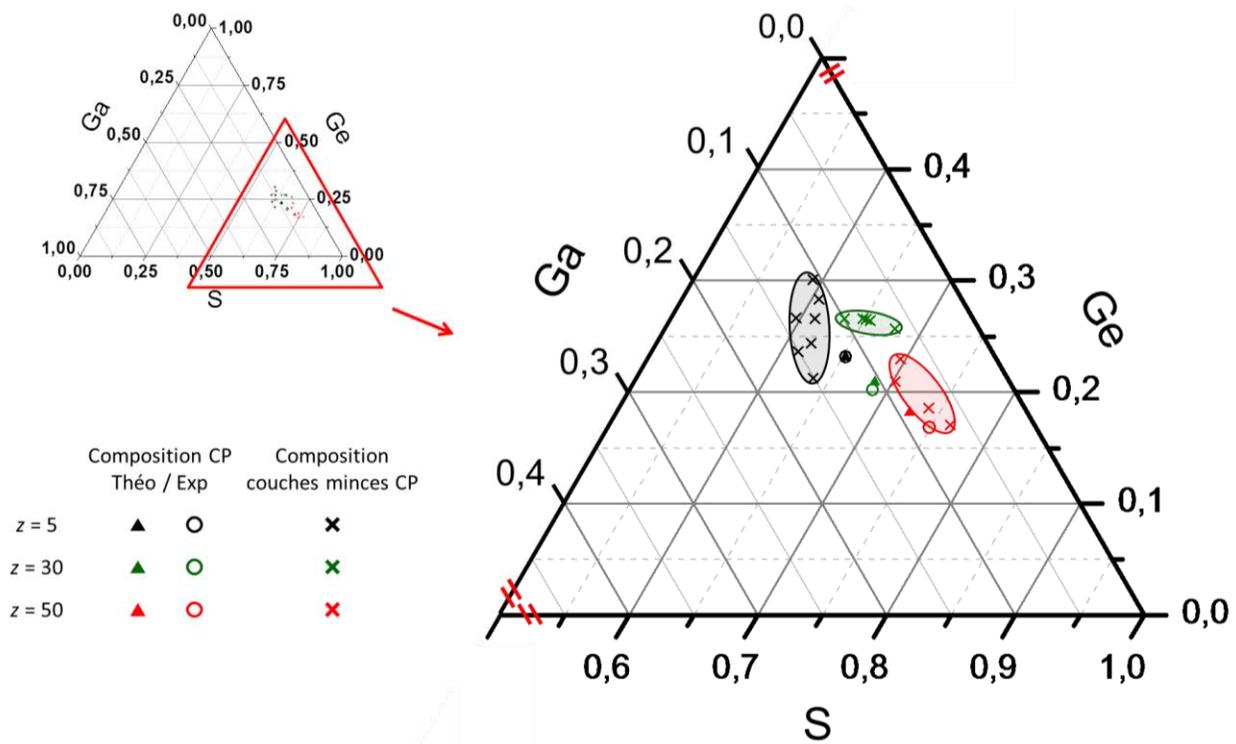


Figure 20 : Dispersion des compositions (%rel. Ge-Ga-S) des couches minces déposées à partir des cibles pressées à froid CP-05, CP-30 et CP-50, d'après les résultats de microanalyse EDS.

Ainsi, les résultats synthétisés dans le **Tableau 4** montrent que les couches déposées à partir de CP-05 présentent un déficit moyen de 4,0 % de S, un surplus moyen de 2,4 % de Ge et de 1,6 % de Ga par rapport à la composition de CP-05. Les couches déposées à partir de CP-30 présentent également en moyenne un déficit en soufre (ici de 3,5 %), et un surplus en Ge (ici de 6,1 %) et cette fois-ci un déficit en Ga de 1,7 % par rapport à la composition de la cible. Enfin, les couches déposées à partir de CP-50 sont en moyenne également déficitaires en soufre (de 2,4 %), excédentaires en Ge (de 3,1 %) et légèrement excédentaires en Ga (de 0,7%). Il en ressort que de manière générale, les couches minces déposées à partir de cibles du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ sont déficitaires en soufre de quelques %, excédentaires en germanium de quelques % et de teneur en Ga légèrement déficitaire mais néanmoins comparable à celle de leur cible, et ce, quelle que soit la teneur en Li_2S de la cible. Yamashita *et al.* observent également un excès de germanium et un déficit en gallium dans la composition des couches minces déposées par pulvérisation radiofréquence à partir de cibles du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Les résultats pour le soufre sont quant à eux plus aléatoires. Enfin, d'après leurs analyses par ICP, on s'attend à un fort déficit en lithium dans les couches minces préparées ici [11, 12].

Par ailleurs, la **Figure 20** indiquait une dispersion notable des compositions entre les différentes couches minces déposées à partir d'une même cible. Cette dispersion en composition peut en effet atteindre les 6,9 % de différence dans le cas du soufre, 8,9 % dans le cas du germanium et 5,0 % de différence dans le cas du Ga, ce qui est bien au-delà de l'erreur de mesure de 2 %. Il est important de noter que cette dispersion n'évolue pas comme une fonction de la puissance de dépôt utilisée et que

deux couches minces préparées avec les mêmes conditions de dépôt ont des compositions variables, les résultats ne sont donc pas reproductibles.

Tableau 4 : Ecart relatif ΔS , ΔGe et ΔGa des taux en S, Ge et Ga des couches minces déposées par rapport aux compositions expérimentales des cibles CP utilisées pour leur dépôt.

Cible (n_i)	Composition atomique relative en soufre			Composition atomique relative en germanium			Composition atomique relative en gallium		
	Cible	$\Delta S^{(1)}$	$\overline{\Delta(S)}^{(2)}$	Cible	$\Delta Ge^{(1)}$	$\overline{\Delta(Ge)}^{(2)}$	Cible	$\Delta Ga^{(1)}$	$\overline{\Delta(Ga)}^{(2)}$
CP-05 (7)	65,1	(-5,9;-1,5)	-4,0	23,4	(-2,1;+6,7)	+2,4	11,5	(-0,8;+4,2)	+1,6
CP-30 (5)	68,8	(-5,4;-1,0)	-3,5	20,2	(+5,5;+6,4)	+6,1	11,0	(-4,5;-1,0)	-1,7
CP-50 (4)	74,9	(-5,4;+1,5)	-2,4	16,8	(+0,3;+6,1)	+3,1	8,3	(-1,8;+0,6)	-0,7

⁽¹⁾ extrema des écarts obtenus par calcul des ΔX pour chacune des n_i couches minces déposées selon la relation (4. 1).

⁽²⁾ écart moyenné pour les n_i couches minces selon la relation (4. 2).

3.2.2. Vitesses de dépôt

L'épaisseur des couches minces déposées a été estimée suite à l'observation MEB de sa coupe transversale après clivage du substrat de silicium. La vitesse de dépôt globale est alors calculée en fonction du temps total de dépôt, et son évolution en fonction de la puissance de dépôt utilisée est reportée à la **Figure 21**. On s'attend théoriquement à une augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance de dépôt.

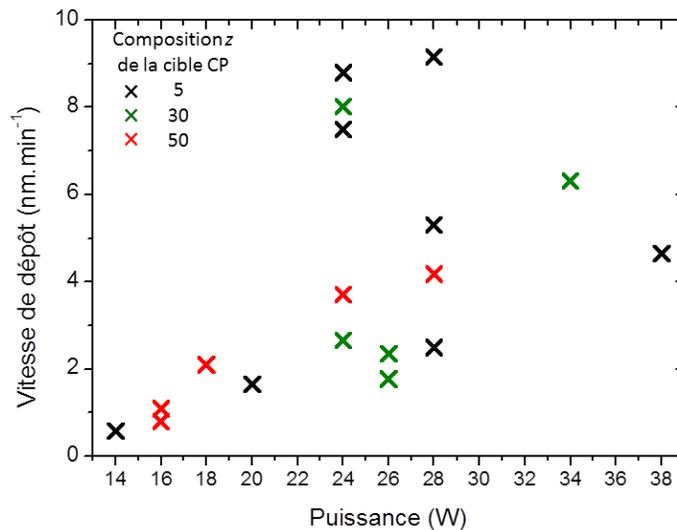


Figure 21 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches minces en fonction de la puissance appliquée dans le cas de la pulvérisation des cibles pressées à froid CP-05, CP-30 et CP-50.

Dans l'ensemble, les vitesses de dépôts atteintes sont relativement faibles, n'excédant pas $10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, la vitesse de dépôt ne montre pas d'augmentation claire avec l'utilisation de puissances de dépôts plus importantes. Seules les couches préparées à partir de CP-50 tendraient vers ce type de comportement, mais le nombre de couches préparées pour une même puissance de dépôt est limité et l'analyse des résultats obtenus sur les couches de CP-05 et CP-30 ne montrent pas la même tendance. Ainsi, tout comme dans le cas de la composition relative, on observe une dispersion des résultats obtenus lors de dépôt de couches minces dans des conditions de dépôt similaire. Par exemple, dans le cas des couches déposées à 28 W à partir de CP-05 des vitesses de dépôt sont soit de $2,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $5,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ou encore $9,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui représente une variation conséquente étant donné la gamme de vitesses observées tout en sachant que les couches minces préparées à partir de cette cible semblent être les plus stables d'après les observations MEB.

Pour conclure sur les dépôts effectués à partir des cibles pressées à froid, c'est très certainement la qualité de la cible (faible densification et grande friabilité) qui est majoritairement à l'origine de la non reproductibilité des dépôts et de la dispersion des résultats obtenus (tant en composition qu'en vitesses de dépôt). Il paraît donc important de travailler sur le procédé de préparation des cibles en vue d'améliorer la qualité des couches minces déposées avant d'envisager la caractérisation électrique de celles-ci. Dans la partie suivante, les cibles ont donc été préparées suivant un procédé différent.

3.3. Couches minces obtenues à partir de cibles élaborées par fusion trempe

Dans le but d'améliorer la qualité des dépôts, les poudres de mécanosynthèse ont été fondues, de manière à obtenir des cibles plus denses et moins friables. Les cibles fondues CF préparées seront désignées CF-05, CF-17,5, CF-30, CF-40 et CF-50 lorsque respectivement $z = 5, 17,5, 30, 40$ et $50 \text{ \%}_{\text{mol}}$ dans la série $[(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}]_{100-z}[\text{Li}_2\text{S}]_z$.

3.3.1. Préparation des cibles

Afin d'obtenir des cibles plus denses que précédemment, leur mise en forme est différente. En boîte à gants, les poudres (amorphes et homogènes) préparées par mécanosynthèse sont introduites dans une ampoule en silice de diamètre légèrement supérieur à 2 pouces et au fond plat. Le montage est ensuite évacué sous vide et l'ampoule est scellée lorsqu'un vide secondaire est atteint. L'ampoule contenant les poudres est alors mise au four directement à 900°C pendant 20 minutes. Le four est ouvert et après une redescente en température à 700°C (de manière à réduire la quantité de vapeurs dans l'ampoule) l'ampoule est trempée verticalement dans de l'eau pendant environ 30 secondes afin que la cible se décolle de l'ampoule de silice grâce au rétreint. La cible est ensuite recuite pendant 10h à 370°C afin de réduire les contraintes mécaniques liées au refroidissement brutal de la trempe, puis est refroidie lentement jusqu'à température ambiante.

Ici, les poudres ont été fondues à une température de 900°C, soit une température supérieure à leur température de fusion (le début de fusion étant observé dès 600-700°C). Le choix d'une température plus importante présente plusieurs avantages :

- la fonte totale des poudres est obtenue plus rapidement, ce qui permet de limiter la diffusion du lithium dans la silice en écourtant le temps de chauffe,
- la fluidité du bain fondu obtenu permet de réduire efficacement la quantité de bulles en remuant légèrement l'ampoule après 15 minutes de chauffe. La **Figure 22** montre l'importance de cette étape, la cible préparée sans agitation présentant de nombreux trous en surface et dans sa masse (**A**), contrairement à celle préparée avec agitation (**B & C**).



Figure 22 : Aspect de surface de la cible obtenue sans agitation à haute température vue de dessous (**A**) et avec agitation à haute température, vue de dessous (**B**) et de dessus (**C**).

Parmi les cibles préparées par fusion trempe, seules 3 compositions de cibles ont pu être utilisées pour la RFMS : CF-05, CF-17,5 et CF-30. Ces cibles ont le même aspect, de couleur marron et sont bien décollées de l'ampoule de silice (**Figure 23-A**). Elles ne sont pas friables et sont plus compactes que celles préparées par pressage à froid mais elles restent néanmoins toujours très fragiles, cassantes et délicates à manipuler. Par ailleurs, les vapeurs condensées à la surface de l'ampoule de silice permettent de prédire un déficit en soufre des cibles préparées par rapport à leur composition théorique. Pour 40 %_{mol.} de sulfure de lithium, les matériaux obtenus sont de couleur jaune pâle, ils sont encore plus cassants que lorsque $z \leq 30$ et les cibles obtenues se cassent systématiquement à la moindre manipulation, celles-ci étant probablement déjà fendues après l'étape de recuit (**Figure 23-B**). Malgré différents essais avec différents temps de temps et vitesses de trempes, avec différents temps de recuits, aucune cible intacte n'a pu être obtenue. Enfin, pour 50 %_{mol.} de sulfure de lithium, les matériaux obtenus sont de couleur blanche et la surface est alvéolée (**Figure 23-C**). Les cibles préparées n'ont pas pu être décollées de la surface de l'ampoule, et ce même dans le cas d'une trempe ultérieure dans de l'azote liquide. On peut supposer que malgré le court temps de fusion, le lithium, en grande quantité (31,25 %_{ato.}), a commencé à réagir avec la silice, ce qui empêche le décollement de la cible de la surface de l'ampoule.

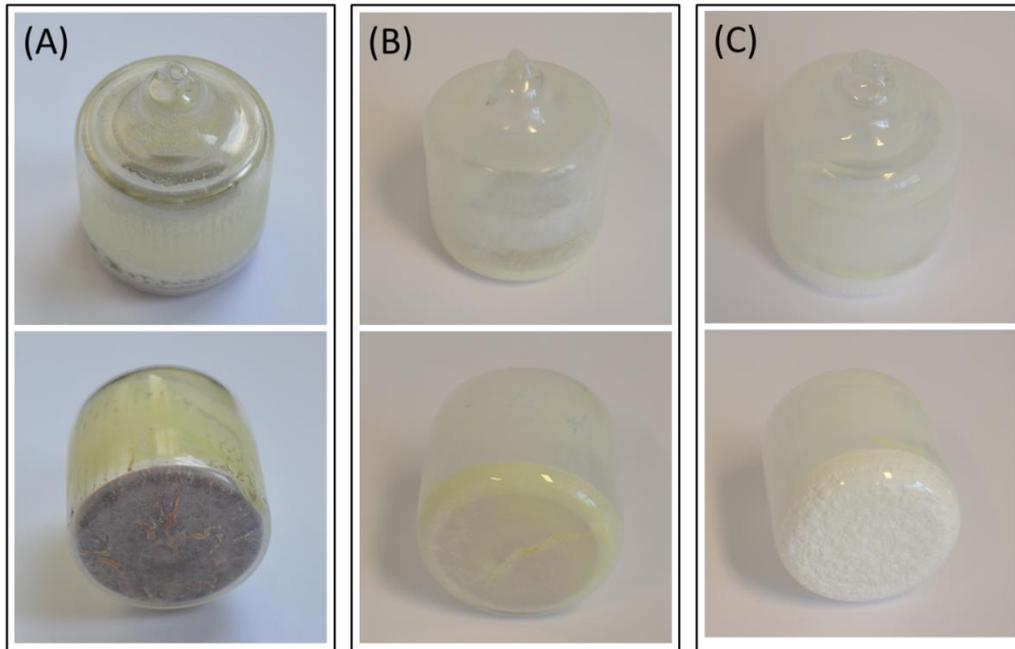


Figure 23 : Aspect des cibles après fusion des mélanges de poudres préparés par mécanosynthèse pour CF-30 (A), CF-40 (B) et CF-50 (C).

Les 3 compositions de cibles ayant pu être préparées pour les dépôts par RFMS étant fragiles, il est très difficile de les polir afin d'obtenir des surfaces planes et parallèles sans qu'elles se fendent en plusieurs morceaux. C'est pourquoi les cibles préparées sont trempées verticalement avec beaucoup de précaution, les cibles étant ensuite installées dans l'enceinte de pulvérisation sans polissage préalable, ce qui permet également de diminuer le temps de contact à l'air.

3.3.2. Morphologie de surface - Analyse MEB

- Couches minces déposées à partir de la cible CF-05

Si l'on observe la topographie de surface d'une couche mince déposée à 28 W (résultats similaires pour toutes les couches déposées à 26 et 28 W) **Figure 24**, on constate que sa surface est nettement plus lisse et uniforme que celles des couches déposées dans les mêmes conditions à partir de la cible CP-05. Les têtes de colonnes sont si petites qu'il est difficile de les distinguer. Par ailleurs, la clive est également plus nette que précédemment. Ainsi, les couches minces semblent plus densifiées et sont plus caractéristiques de la zone T lorsque les dépôts sont effectués à partir de CF-05 plutôt que CP-05. Il semblerait donc que la préparation des cibles par fusion plutôt que par pastillage permette d'améliorer la qualité des couches minces déposées. Le diffractogramme obtenu par analyse DRX de la couche présentée ici ne montre aucun pic de diffraction et sa forme est caractéristique du signal obtenu dans le cas d'un matériau amorphe. Les films déposés sur substrat ITO (transparent et incolore) sont transparents et de couleur jaune.

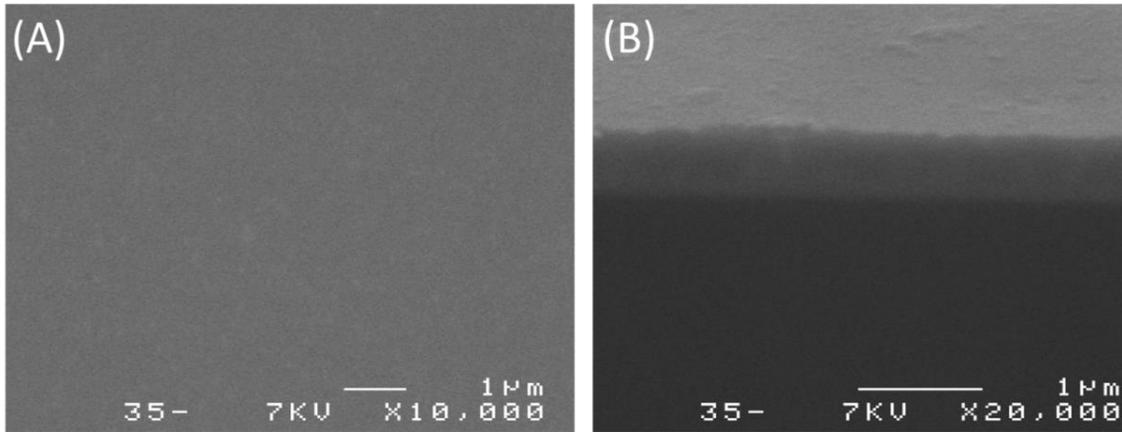


Figure 24 : Observation MEB de la topographie de surface (A) et de la coupe transversale (C) d'une couche mince déposée à 28 W à partir de CF-05.

- Couches minces déposées à partir de la cible CF-17,5

Les mêmes observations sont faites dans le cas de couches minces déposées à partir de CF-17,5 (résultats similaires pour les 7 couches minces, déposées de 20 à 34 W). La surface, lisse et homogène, ainsi que la rupture très nette lors de la clive sont caractéristiques d'une couche mince de microstructure de zone T. Ainsi, malgré une teneur plus élevée en lithium que pour les couches déposées à partir de CF-05, le matériau déposé est assez dense pour ne pas adsorber d'humidité lors des courts laps de temps où il est au contact de l'atmosphère (absence d'ilots noirs), et cela même lors que la puissance de dépôt utilisée est de 20 W.

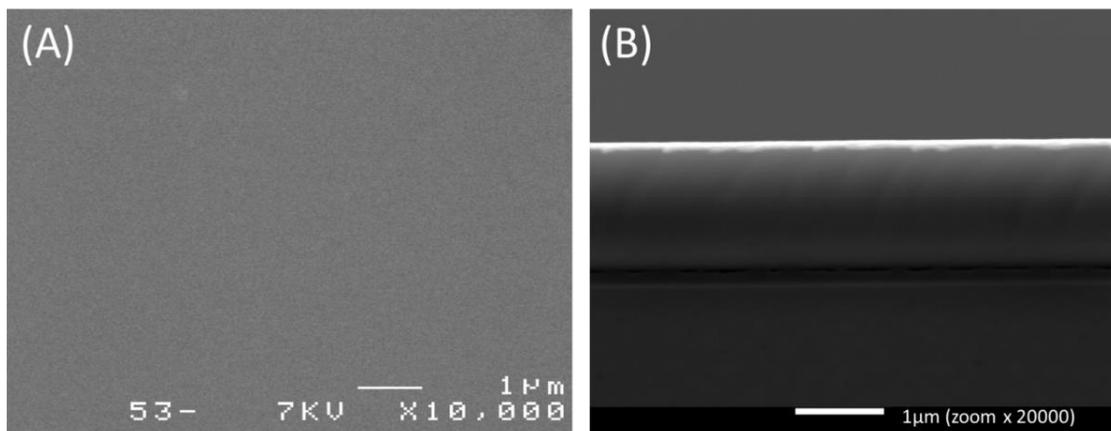


Figure 25 : Observation MEB de la topographie de surface (A) et de la coupe transversale (B) d'une couche mince déposée à 30 W à partir de CF-17,5.

- Couches minces déposées à partir de la cible CF-30

Toutes les couches déposées à partir de CF-30, pour des puissances de dépôts comprises entre 22 et 30 W présentent quant à elles des ilots noirs (de même composition d'après l'EDS), révélateurs de leur hydratation de surface, qui semble avoir entraîné la fissuration des couches minces, comme illustré **Figure 26-A**. La coupe transversale **Figure 26-B** montre cependant une clive nette, et la surface de la

couche paraît moins rugueuse que celle des couches déposées à partir de CP-30. Les matériaux déposés sont toujours caractéristiques d'une microstructure de zone T mais leur densification est insuffisante pour éviter leur hydratation dès leur exposition momentanée à l'atmosphère.

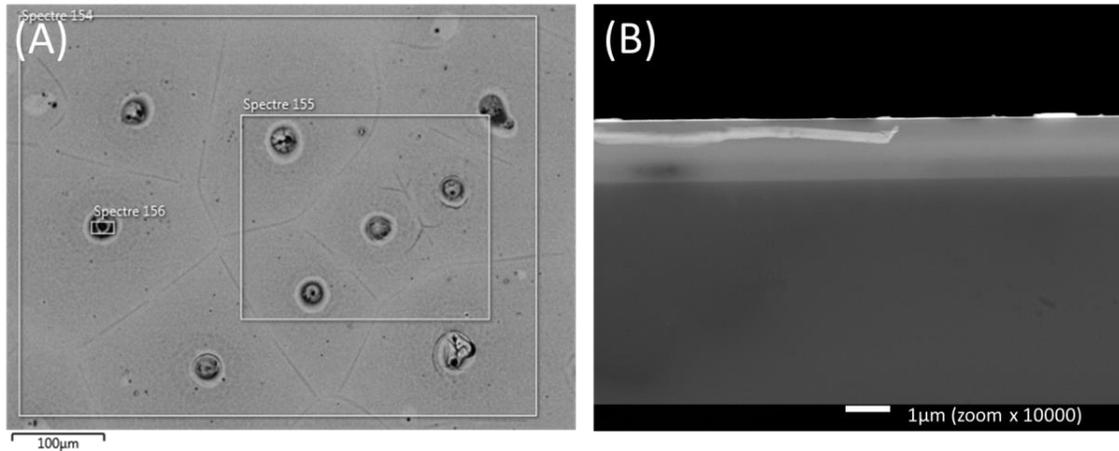


Figure 26 : Observation MEB de la topographie de surface (A) et de la coupe transversale (B) d'une couche mince déposée à 26 W à partir de CF-30.

3.3.3. Traitement thermique des couches minces déposées à partir de CF-30

- Recuit des couches minces après dépôt

Suite à leur dépôt à la surface des substrats, les couches minces sont soumises à des contraintes internes. Afin de relâcher ces contraintes mécaniques, certaines des couches déposées ont été recuites in-situ juste après la fin du dépôt, de manière à étudier l'influence du recuit sur la topographie de surface des couches minces déposées à partir de CF-30. Les recuits sont effectués à 250°C pour une durée de 30 minutes à 1 heure. La comparaison des clichés obtenus pour les couches minces recuites ou non-recuite déposées à partir de CF-30 ne met en évidence aucune variation de morphologie de surface, des îlots noirs et des craquelures étant toujours visibles en surface pour des dépôts effectués à une puissance de 26 W ou 30 W.

- Chauffage du substrat pendant le dépôt

Thornton et Hoffman reportent que lors du dépôt de couches minces, celles-ci sont soumises à stress interne, résultant à la fois de la contribution d'un stress intrinsèque et d'un stress thermique [49]:

- Le stress thermique : lorsque le matériau déposé et le substrat ont des valeurs de coefficient d'expansion thermique différentes, la différence de température entre le dépôt et la surface du substrat sur lequel le film se forme peut générer des contraintes à l'interface substrat-couche mince. Comme le montre la **Figure 27**, la contribution de ce type de stress est prépondérant dans le cas de matériaux à haut point de fusion (zone 2 du diagramme de structures de zone).
- Le stress intrinsèque : il dépend très fortement des conditions de dépôt (température du substrat, nature du gaz, pression de dépôt, puissance de dépôt, géométrie de l'appareil,

distance entre substrat et source...). Dans le cas de matériaux polycristallins, il résulte de l'accumulation de défauts cristallographiques pendant le dépôt [49]. Floro *et al.* ont montré que dans le cas de matériaux amorphes (Si et Ge), le même type de contraintes sont observées, et sont liées à un phénomène dit de "zipping", entraînant la déformation des agrégats formant la couche mince [50]. Ce stress résiduel, de type intrinsèque, est dominant dans le cas de matériaux à bas point de fusion (**Figure 27**) et se manifeste sous forme de tension pour les films de la zone 1 et sous forme de compression dans la zone T [51]. Il peut être diminué en chauffant les substrats lors du dépôt [52].

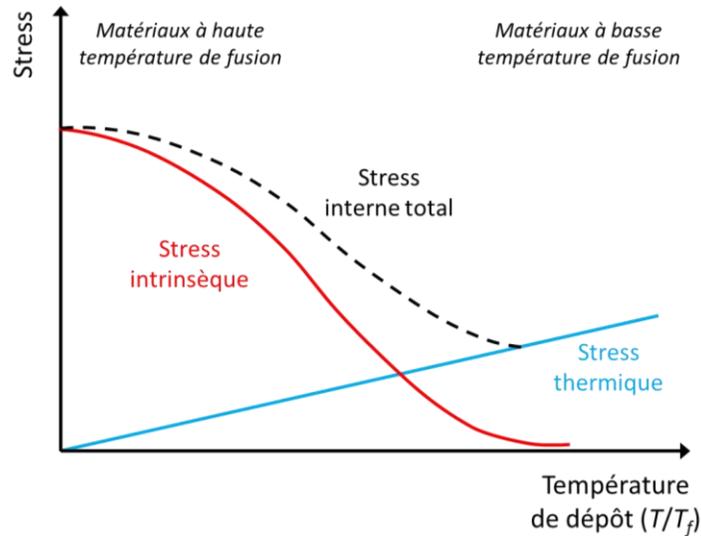


Figure 27 : Représentation schématique des contributions du stress intrinsèque et thermique selon Thornton et Hoffman [49].

Il existe aussi des contraintes extrinsèques, dues à la contamination des couches poreuses par des impuretés telles que vapeur d'eau, hydrogène, oxygène, dès le dépôt ou ultérieurement [51].

Pour les matériaux étudiés ici, dont l'étude de morphologie de surface a montré qu'ils étaient caractéristiques soit de la zone 1, soit de la zone T, on s'attend donc à un stress résiduel principalement d'origine intrinsèque. Le chauffage des substrats lors du dépôt (augmentation du paramètre T_s/T_f) devrait donc permettre de relaxer les contraintes dans la couche. De plus, l'augmentation de la température du substrat, favorisant alors la diffusion doit permettre d'obtenir des couches minces plus denses (influence du paramètre T_s/T_f sur la microstructure de la couche).

Afin de relaxer le stress intrinsèque sans pour autant amplifier le stress thermique (si la température des substrats est trop importante), des dépôts ont été effectués sur des substrats chauffés à 50°C. La **Figure 28** montre la morphologie de surface des couches minces alors déposées dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire à 26 et 30 W, les couches étant également recuites à 250°C à la suite du dépôt. Aucune des couches minces préparées ne présente d'ilots noirs en surface. Ainsi, la légère chauffe des substrats a permis d'obtenir des couches minces à la fois plus densifiées et relaxées, limitant alors l'adsorption d'humidité lors de leur contact à l'air ainsi que la formation de craquelures, et ce pour des matériaux déposés à partir de CF-30.

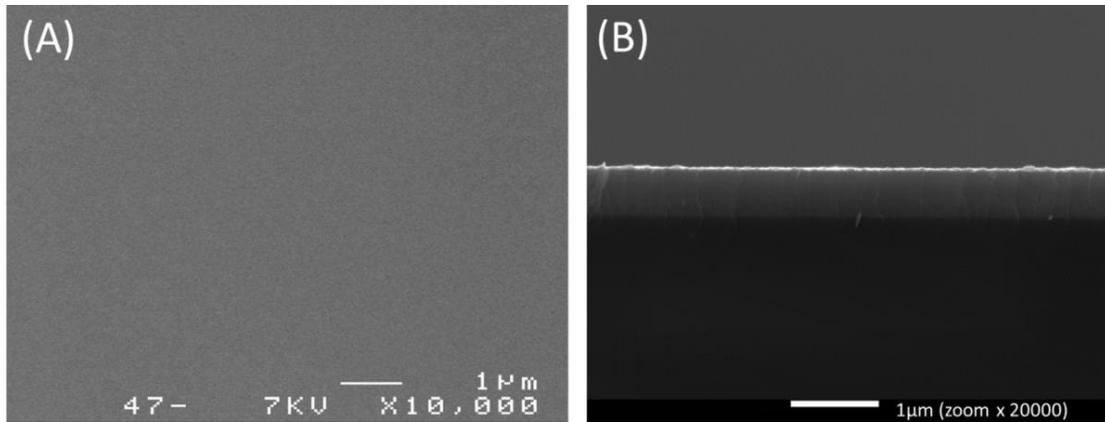


Figure 28 : Observation MEB de la topographie de surface (A) et de la coupe transversale (B) d'une couche mince déposée à 26 W sur un substrat de silicium chauffé à 50°C à partir de CF-30, puis recuite à 250°C pendant 1 heure.

Afin de mieux appréhender le stress interne dans les couches déposées, des mesures par profilométrie optique pourraient être effectuées afin d'étudier les contraintes générées en fonction des conditions de dépôt en mesurant les rayons de courbure du substrat seul, puis du substrat + couche mince [53]. Des mesures de coefficient de dilatation thermique du substrat et des matériaux permettraient quant à elles de confirmer que les différents types de substrats (silicium et ITO) sont adaptés pour le dépôt de matériaux du type $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$.

3.3.4. Distribution de compositions – microanalyse EDS

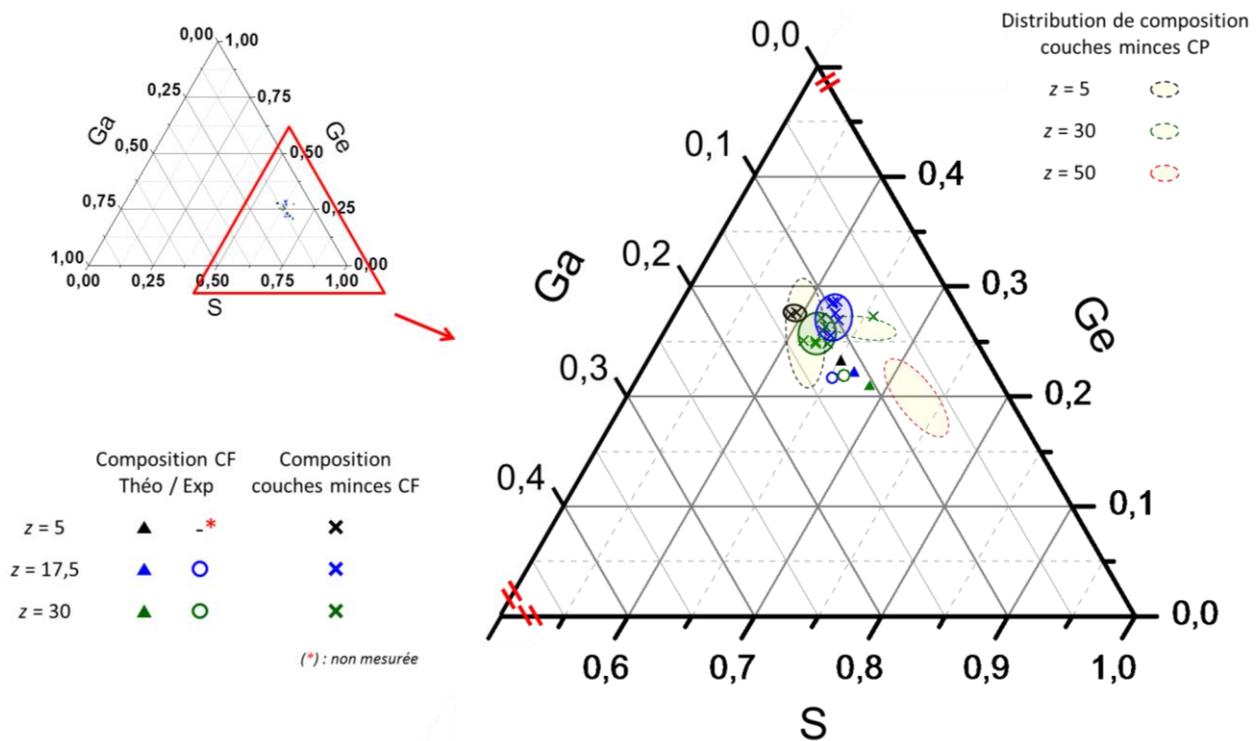


Figure 29 : Distribution de compositions (%rel. Ge-Ga-S) des couches minces déposées à partir des cibles fondues CF, d'après les résultats de microanalyse EDS. Comparaison avec les distributions de compositions obtenues à partir des cibles pressées à froid CP.

Les résultats obtenus **Figure 29** montrent comme attendu un déficit en soufre des cibles préparées par fusion par rapport à leur composition théorique. Par ailleurs, les dispersions de compositions sont plus limitées dans le cas où les couches minces sont déposées à partir des cibles fondues CF-05 et CF-30 par rapport au cas où elles étaient déposées à partir de CP-05 et CP-30 (les résultats obtenus à partir de CF-30 étant plus représentatifs qu'à partir de CF-05 où seules 2 couches déposées ont été analysées). La zone de dispersion de composition des dépôts de couches minces préparées à partir de CF-15,7 est également peu étendue compte tenu de l'erreur de mesure de +/- 2 % en microanalyse EDS.

Ainsi, le **Tableau 5** reporte une dispersion de composition en soufre maximale de 2,1 % entre les couches déposées à partir d'une même cible (quand celle-ci était de 6,9 % dans les cas des cibles CP), de 3,1 % pour le germanium (8,9 % pour les CP) et de 2,5 % pour le gallium (5,0 % pour les CP). Les compositions sont donc deux fois moins dispersées que précédemment. Par ailleurs, on observe les mêmes tendances quant aux différences de compositions entre couches minces et cible de départ : les couches minces déposées sont déficitaires en soufre de -2,8 et -3,8 %, et excédentaires en germanium de +5,7 et +3,7 % dans le cas de CF-17,5 et CF-30, ce qui est comparable aux résultats obtenus pour les dépôts effectués à partir de CF. Les différences de composition en gallium sont également plus faibles que pour le soufre et le germanium : -2,9 et +0,2 % dans le cas de CF-17,5 et CF-30.

Tableau 5 : Ecarts relatifs ΔS , ΔGe et ΔGa des taux en S, Ge et Ga des couches minces déposées par rapport aux compositions expérimentales des cibles CF utilisées pour leur dépôt.

Cible (n_i)	Composition atomique en soufre			Composition atomique en germanium			Composition atomique en gallium		
	Cible	$\Delta S^{(1)}$	$\overline{\Delta(S)}^{(2)}$	Cible	$\Delta Ge^{(1)}$	$\overline{\Delta(Ge)}^{(2)}$	Cible	$\Delta Ga^{(1)}$	$\overline{\Delta(Ga)}^{(2)}$
CF-05 (2)		non-mesurée			non-mesurée			non-mesurée	
CF-17,5 (7)	65,3	(-3,4;-2,1)	-2,8	21,7	(+3,9;+7,0)	+5,7	13,0	(-3,9;-1,4)	-2,9
CF-30 (6)	66,1	(-4,8;-2,7)	-3,8	21,9	(+2,9;+5,2)	+3,7	12,0	(-0,9;+1,6)	+0,2

⁽¹⁾ extrema des écarts obtenus par calcul des ΔX pour chacune des n_i couches minces déposées selon la relation (4. 1).

⁽²⁾ écart moyenné pour les n_i couches minces selon la relation (4. 2).

La composition de couches minces préparées à partir des cibles fondues est donc comparable à celle des couches préparées à partir des cibles pressées CP. Néanmoins, les disparités de composition d'une couche mince à l'autre sont bien plus faibles et les dépôts sont donc d'une meilleure reproductibilité en termes de composition. La densification de la cible par fusion a donc un effet bénéfique sur la qualité des dépôts.

3.3.5. Vitesses de dépôt

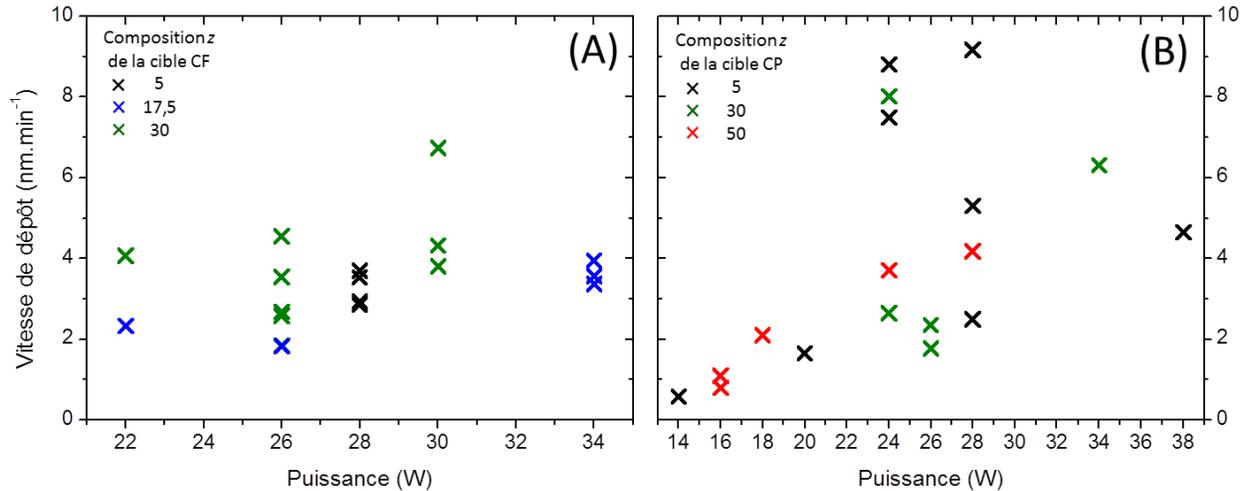


Figure 30 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée dans le cas de couches minces déposées à partir des cibles fondues CF (A), par rapport au cas des cibles pressées à froid CP (B).

La Figure 30 résume les vitesses de dépôt atteintes lors de l'utilisation de cibles CF (A), ainsi que dans le cas de cibles CP (B) pour comparaison. On constate que les vitesses de dépôt sont toujours faibles puisque la vitesse maximale de dépôt atteinte est de l'ordre de 6,7 nm.min⁻¹. Cependant, pour une même puissance, les vitesses de dépôts sont moins dispersées que précédemment, ce qu'on attribue à la plus haute densification de la cible.

3.3.6. Teneur en Li – Analyse ICP

Les analyses de plasma couplé par induction ont été effectuées au Centre Commun de Mesures de l'ULCO à Dunkerque par D. Dewaele et F. Cazier ainsi qu'à l'Institut de Physique de Rennes par M. Escadeillas. L'accès à ce type d'analyse étant limité, seuls 6 échantillons ont pu être analysés : les cibles CF-17,5 et CF-30 ainsi que 2 couches minces déposées à partir de chacune de ces cibles. Les analyses sont effectuées sur un appareil ICP optique Thermo ICAP 6300 DUO.

Pour chacune des cibles, un morceau est broyé finement dans un mortier en agate et dissous dans 4 mL d'eau régale à froid pendant une nuit. Les solutions obtenues sont ensuite diluées dans 40 mL d'eau ultrapure et filtrées à 45 µm. Pour les couches minces, déposées sur leur substrat de silicium, elles sont également dissoutes dans 4 mL d'eau régale pendant une nuit, puis le substrat de silicium est retiré de la solution, qui est directement filtrée à 45 µm sans effectuer aucune dilution (la masse de couche mince étant déjà très faible : environ 2 à 3 mg). Les échantillons sont analysés après la réalisation de gammes d'étalonnages par dilution de solutions mères commerciales dans de l'eau régale de concentration identique à la concentration finale en acide dans les échantillons. L'analyse permet alors d'avoir accès aux masses de chaque atome présent en solution avec une incertitude de +/- 10 % sur chaque mesure.

Le Tableau 6 reporte les compositions des cibles CF-17,5 et CF-30 mesurés ainsi que leur composition théorique. On constate que les pourcentages atomiques de soufre et gallium sont cohérents avec les

observations faites après microanalyse EDS : elles sont légèrement déficitaires en soufre (-4,4 et -4,8 %) ce qui était attendu en considérant le mode de synthèse utilisé. Le pourcentage de germanium est quant à lui environ 3 fois plus faible que la teneur attendue. Cette perte peut s'expliquer par la complexation du Ge sous forme de GeCl_4 , sachant que celui-ci peut se volatiliser en milieu HCl (8M-9M) au-dessus de 20-25°C [54]. Le pourcentage massique de germanium $w(\text{Ge})$ est calculé en considérant qu'aucune autre perte n'a lieu à partir des teneurs en soufre, gallium et lithium selon la relation :

$$w(\text{Ge}) = 100 - [w(\text{S}) + w(\text{Ga}) + w(\text{Li})] \quad (4.3)$$

On trouve alors un pourcentage atomique en Ge cohérent avec les observations faites précédemment.

Tableau 6 : Composition massique des cibles préparées par fusion CF-17,5 et CF-30 d'après l'analyse par ICP.

		w(S)	w(Ge)	w(Ga)	w(Li)
CF-17,5	Théorique	46,5	34,9	16,8	1,8
	Expérimentale	42,1	11,3 (38,3*)	17,5	2,1
CF-30	Théorique	47,8	33,0	15,8	3,4
	Expérimentale	43,0	10,6 (38,7*)	15,2	3,1

* estimation de la teneur en Ge selon la relation (4.3).

L'analyse de composition des couches minces s'avère plus problématique car l'estimation de leur masse est très délicate. L'analyse EDS ayant mis en évidence de très faibles variations de la composition en Ga (-2,9 à +0,2 %_{ato.}) entre les films déposés et leur cible, on considèrera que son pourcentage massique est égal dans les couches minces et dans la cible. Ainsi, il est possible d'estimer la masse dissoute de couche mince (toujours de l'ordre de 2 à 3 mg). Le pourcentage massique en Ge est également calculé selon la relation (4.3). Le Tableau 7 reporte les compositions atomiques estimées à partir de l'analyse ICP des couches minces CM-17,5-A et CM-17,5-B déposées à partir de la cible CF-17,5 ainsi que de deux couches minces CM-30-A et CM-30-B déposées à partir de CF-30.

Tableau 7 : Composition atomique de deux couches minces CM-17,5-A et CM-17,5-B déposées à partir de la cible CF-17,5 ainsi que de deux couches minces CM-30-A et CM-30-B déposées à partir de CF-30 d'après l'analyse ICP.

		% _{ato.} S	% _{ato.} Ge	% _{ato.} Ga	% _{ato.} Li
CF-17,5	Cible	55,0	22,1	10,5	12,4
	CM-17,5-A	57,1	27,3	11,7	4,0
	CM-17,5-B	54,6	29,2	11,9	4,4
CF-30	Cible	52,8	21,0	8,6	17,7
	CM-30-A	56,1	26,2	9,6	8,0
	CM-30-B	57,17	25,8	9,7	7,4

On constate une très forte perte en Li : de l'ordre de -66 % dans le cas des dépôts effectués à partir de CF-17,5 et de l'ordre de -56 % dans le cas des dépôts effectués à partir de CF-30. Les résultats obtenus pour la composition atomique en S, Ge et Ga sont cohérents avec les résultats obtenus par microanalyse EDS.

3.4. Perspectives

Yamashita *et al.* reportent également une forte perte en lithium, de l'ordre de 30 à 40 % lors de dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir de matériaux du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ [12]. Dudney *et al.* expliquent que cette forte perte en lithium, souvent observée lors de dépôts de différents composés à base de Li par RFMS est liée à la ségrégation du lithium, très mobile, hors de la zone d'érosion de la cible (au centre et sur les bords) lors de la pulvérisation de la cible. Plusieurs solutions sont alors proposées [55] :

- Le lithium peut être déposé par co-pulvérisation en utilisant une cible de lithium métallique, combinée par exemple dans notre cas à une cible $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$.
- Un plasma de néon (ou d'hélium) peut être utilisé à la place du plasma d'argon, en effet, ils constatent que la teneur des films en Li (beaucoup plus léger que l'argon) déposés à partir de cibles du type Li_4SiO_4 est améliorée lors de l'utilisation de néon. La ségrégation du lithium hors de la zone d'érosion est néanmoins toujours observée.

Le procédé de fabrication des cibles pourrait également être encore amélioré. En effet, Yamashita *et al.* préparent leurs cibles à partir de Li_2S , de GeS_2 et de Ga_2S_3 commerciaux. Les produits sont broyés dans un mortier en agate puis pressés directement en une pastille de 2 pouces de diamètre à une pression d'environ 20 MPa pendant un temps indéterminé. Les dépôts sont effectués à une puissance de 30 W sous plasma d'argon. Les films minces déposés présentent un déficit de l'ordre de 30 à 40 % de lithium [12]. Seo et Martin travaillent quant à eux sur le dépôt de couches minces de matériaux $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ par RFMS. Les cibles sont préparées à partir de verre de GeS_2 et de Li_2S dont les poudres sont broyées mécaniquement (broyeur vibratoire SPEX) pendant 15 minutes, et fondues dans un creuset en carbone vitreux couvert à 950°C pendant 15 minutes sous atmosphère contrôlée. Après trempe du bain fondu sur une plaque en laiton, 15 g des poudres sont broyées et pressées en une pastille de 2 pouces sous environ 60 MPa pendant 12h. Les dépôts sont effectués à une puissance de 50 W sous plasma d'argon. Les couches minces déposées dans ces conditions ne présentent alors un déficit en lithium que de 3 à 5 % [8].

Ainsi, l'optimisation du mode de préparation des cibles ainsi que des conditions de dépôt devraient permettre de déposer des couches minces avec un déficit réduit en lithium.

4. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES

La cellule utilisée pour la mesure de conductivité électrique des échantillons massifs dans le **chapitre 2** n'est pas adaptée à la caractérisation électrique des couches minces préparées. En effet, la cellule commerciale permet de mesurer les propriétés électriques de l'échantillon en plaçant les électrodes de part et d'autre de l'échantillon. Ici, le film à caractériser étant déposé à la surface du substrat, la mesure doit être effectuée au moyen de deux électrodes de mesure, au contact de la surface du matériau. Un nouveau dispositif de mesure a donc été conçu afin de permettre la caractérisation électrique des couches minces déposées à partir des cibles fondues.

4.1. Conception d'un système de mesure adapté

Pour permettre leur caractérisation électrique, les échantillons sont préparés selon une configuration bien précise, comme illustré **Figure 31** :

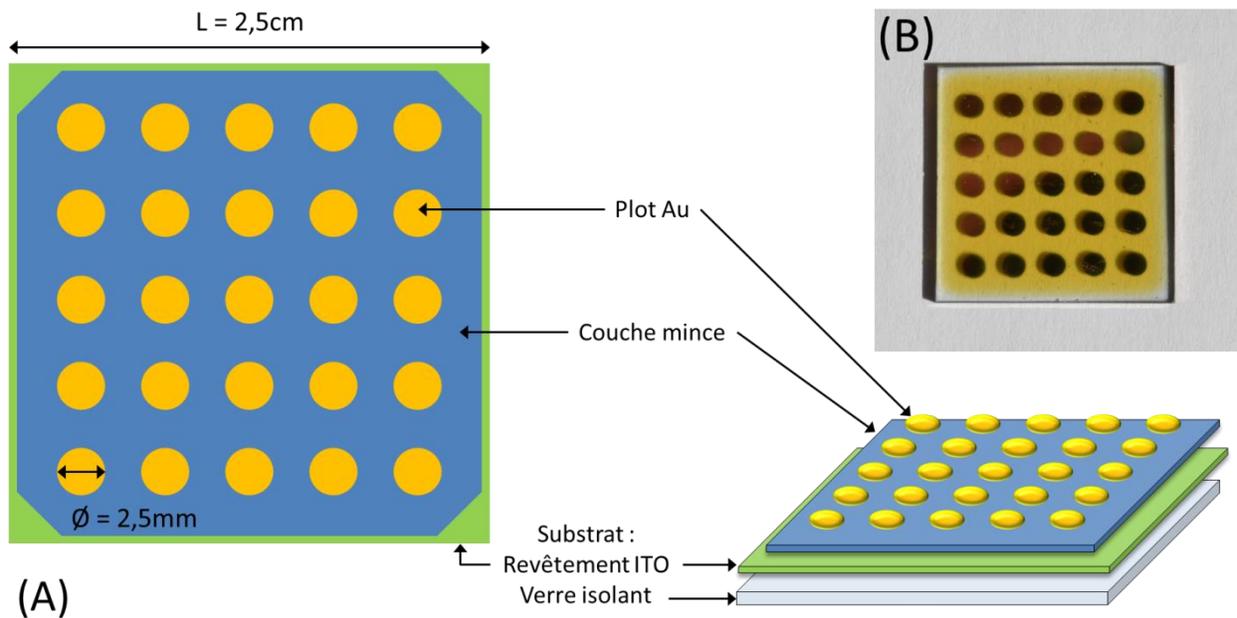


Figure 31: Représentation schématique de la configuration multicouche de l'échantillon permettant sa caractérisation électrique (A) et photographie de celui-ci une fois prêt pour la mesure (B).

Les couches minces d'électrolyte sont déposées sur un substrat commercial composé à la fois d'un verre isolant et d'un revêtement conducteur sous forme de couche mince. Ces substrats commerciaux (société SOLEMS) sont préparés par pulvérisation d'une couche mince d'ITO de 80 nm d'épaisseur à la surface d'un substrat de verre sodocalcique de 1,1 mm d'épaisseur. La couche mince d'ITO (Indium Tin Oxyde), composée d'un mélange de 90 %_{massique} d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de 10 %_{massique} d'oxyde d'étain (SnO_2) présente une résistance faible $25 \leq R \leq 35 \Omega$ et sert ici de contre-électrode. Afin de garder cette contre électrode accessible aux électrodes de mesure après dépôt de la couche mince d'électrolyte, un cache est utilisé pendant la pulvérisation afin de protéger les coins du substrat commercial. Enfin, des

plots d'or de 2,5 mm de diamètre sont déposés par pulvérisation à la surface de l'électrolyte à l'aide d'un cache, afin d'assurer le bon contact électrique entre les électrodes de mesure et l'échantillon.

Comme les couches préparées sont de faibles épaisseur ($0,5 \mu\text{m} < e < 2,0 \mu\text{m}$), soumises au stress, et sensibles aux conditions de stockage, leur qualité peut vite se détériorer et des craquelures peuvent apparaître. C'est pourquoi, alors que la surface est totalement recouverte d'or dans le cas de la caractérisation d'un échantillon massif, ici, plusieurs plots (25) ont été déposés. Ainsi, si l'or déposé par pulvérisation s'immisce dans une craquelure, formant un court-circuit en entrant en contact avec la contre-électrode, il est possible d'utiliser un autre plot.

Le dispositif de mesure présenté **Figure 32** a été élaboré en collaboration avec Thierry Jouan, assistant ingénieur au sein de l'équipe Verres & Céramiques. Il est placé dans une petite boîte à gants, une purge en azote de 10 minutes est effectuée après chaque ouverture de celle-ci afin d'y réduire le taux d'oxygène et d'humidité. Du gel de silice est également placé au fond de la boîte, afin de protéger au maximum les couches minces de l'humidité et de limiter leur hydratation. Les électrodes de mesure, amovibles permettent de sélectionner le plot d'or souhaité et/ou une surface d'ITO accessible afin d'effectuer la mesure. De plus, l'échantillon est placé sur un bloc de laiton au milieu duquel est introduite une cartouche chauffante. Il est alors possible d'effectuer les mesures de 25 à 75°C. Les électrodes de mesure sont reliées au même appareil que celui utilisé pour la caractérisation des matériaux massifs.

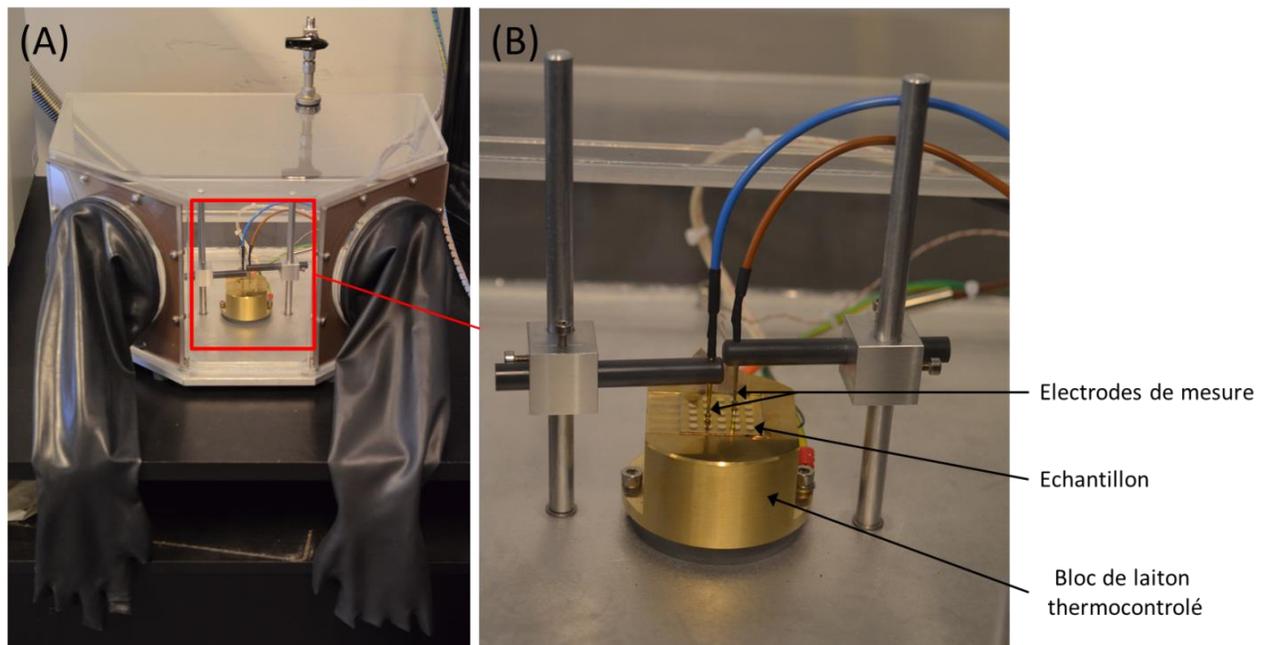


Figure 32 : Dispositif de mesure élaboré pour les mesures de conductivité des couches minces préparées sous atmosphère contrôlée (A) et visualisation de la configuration bloc chauffant / échantillon / électrodes de mesure mobiles (B).

L'analyse des résultats obtenus est similaire à la méthode utilisée dans le **chapitre 2** : les spectres d'impédance dans le plan de Nyquist sont simulés à partir de circuits équivalents du type $R_e(R_pQ_v)Q_i$ afin d'extraire la résistance à la polarisation R_p , puis la conductivité ionique est calculée en fonction de l'épaisseur de la couche mince et de la surface des électrodes déposées. Si l'évolution de la conductivité

ionique en fonction de la température obéit à la loi de type Arrhénius, la conductivité ionique à température ambiante σ_i (298K) est extrapolée par la méthode des moindres carrés.

4.2. Résultats expérimentaux

Parmi les dépôts effectués à partir des cibles CF-17,5 et CF-30, respectivement 5 et 8 l'ont été à la surface de substrat ITO décrits précédemment. Néanmoins, toutes les mesures ne se sont pas révélées concluantes.

4.2.1. Couches minces déposées à partir de CF-17,5

Parmi les 5 couches minces préparées à partir de CF-17,5, tous ont été effectués à la surface de substrats non chauffés et la moitié ont été recuits entre 30 min et 1 h à 250°C à la suite du dépôt. On observe deux cas de figure :

- la caractérisation électrique des dépôts ne permet pas d'obtenir de diagrammes d'impédance. C'est le cas pour deux de ces films. Les épaisseurs déposées étant inférieures à 1 μm , un court-circuit entre l'électrode et la contre-électrode est possible, la couche mince pouvant être craquelée et de l'or ayant pu s'y immiscer durant le dépôt de l'électrode.
- La caractérisation électrique des dépôts permet d'obtenir un diagramme de Nyquist. C'est le cas pour les 3 autres films. Néanmoins, les spectres sont mal définis et l'évolution de la conductivité ionique correspondante en fonction de la température n'est pas linéaire, les résultats obtenus ne sont donc pas pris en compte ici. Certaines des couches ayant été recuites préalablement, il est peu probable que cette non-linéarité puisse être associée à une relaxation ou au contraire à une dégradation du film durant le chauffage.

Comme expliqué précédemment, les couches préparées peuvent être soumises à un stress intrinsèque généré lors du dépôt. Celles-ci peuvent alors être en tension ou en compression par rapport au substrat, et même au-delà d'un certain seuil s'en détacher. Si le contact à l'interface film / contre-électrode est de mauvaise qualité, il peut alors expliquer l'impossibilité de mesure ou son caractère variable au cours du temps, une pression étant appliquée à la surface de la couche lors de la mesure.

4.2.1. Couches minces déposées à partir de CF-30

Parmi les 8 couches minces préparées à partir de CF-30, plusieurs paramètres varient : certaines sont déposées sur substrat non chauffé et sont recuites ou non à 250°C pendant 30 min à 1 h et d'autres sont à la fois déposées sur un substrat chauffé à 50°C et également recuites à 250°C pendant 1h. Tout comme dans le cas de CF-17,5, les résultats sont variables et :

- **Cas 1** : La caractérisation électrique des films par spectroscopie d'impédance complexe aboutit à des diagrammes de Nyquist mal définis. Dans ce cas, ils ne peuvent pas être directement simulés par des circuits équivalents et la résistance de couches minces est estimée à l'aide du diamètre d'un demi-cercle. Pour les 3 échantillons concernés, l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température n'étant pas linéaire, les résultats

obtenus ne sont pas pris en compte dans le **Tableau 8**. Les trois films correspondent aux trois différentes conditions de dépôt décrites ci-dessus.

La caractérisation électrique permet d'obtenir des diagrammes de Nyquist relativement bien définis pour les cinq autres échantillons :

- **Cas 2** : Trois d'entre eux sont déposés sur un substrat non chauffé et ne sont pas recuits. L'évolution de leurs conductivités ioniques en fonction de la température présentent des écarts à la linéarité, comme illustré **Figure 33** pour l'un des trois échantillons. Les valeurs de conductivités ioniques extrapolées à partir des droites d'Arrhénius sont reportées dans le **Tableau 8**.

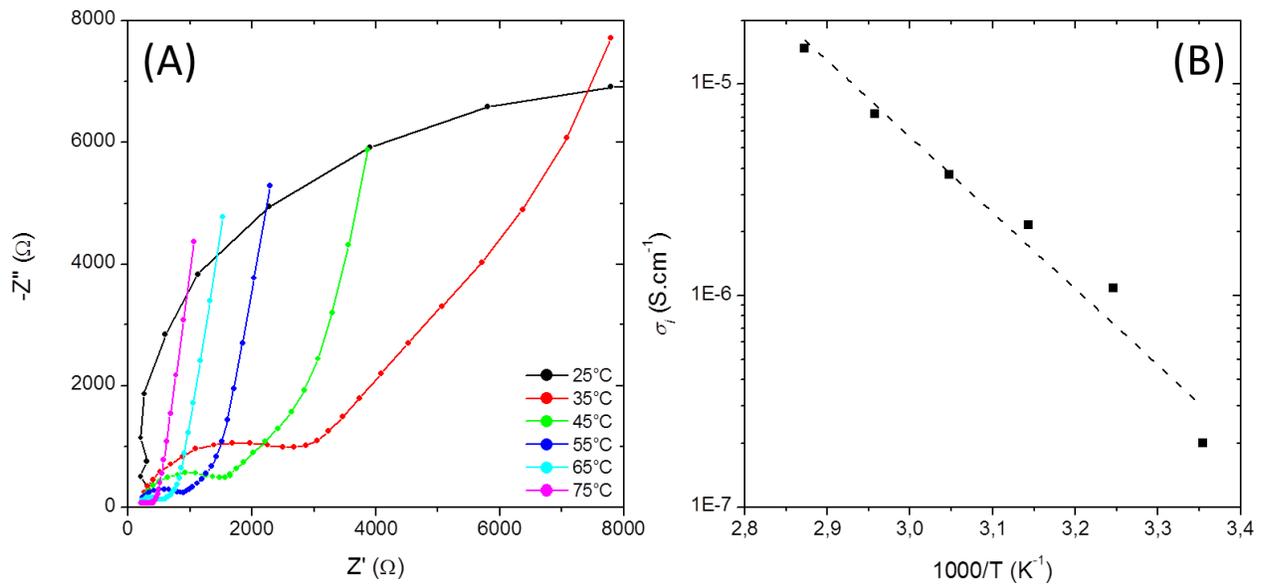


Figure 33 : Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist (A) et évolution des conductivités ioniques correspondantes en fonction de la température (B) pour une couche mince déposée sans chauffage du substrat ni recuit.

- **Cas 3** : Pour les deux autres, déposés à la surface d'un substrat chauffé à 50°C et recuits à 250°C suite au dépôt, l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température est linéaire et ne présente pas d'écart. La **Figure 34** illustre les résultats obtenus pour l'un de ces deux films. Dans ces deux cas, où le substrat est chauffé, les résultats obtenus respectent mieux la linéarité attendue pour un comportement de type pseudo-Arrhénius. Les valeurs de conductivités ioniques extrapolées à partir de ces droites sont reportées dans le **Tableau 8**.

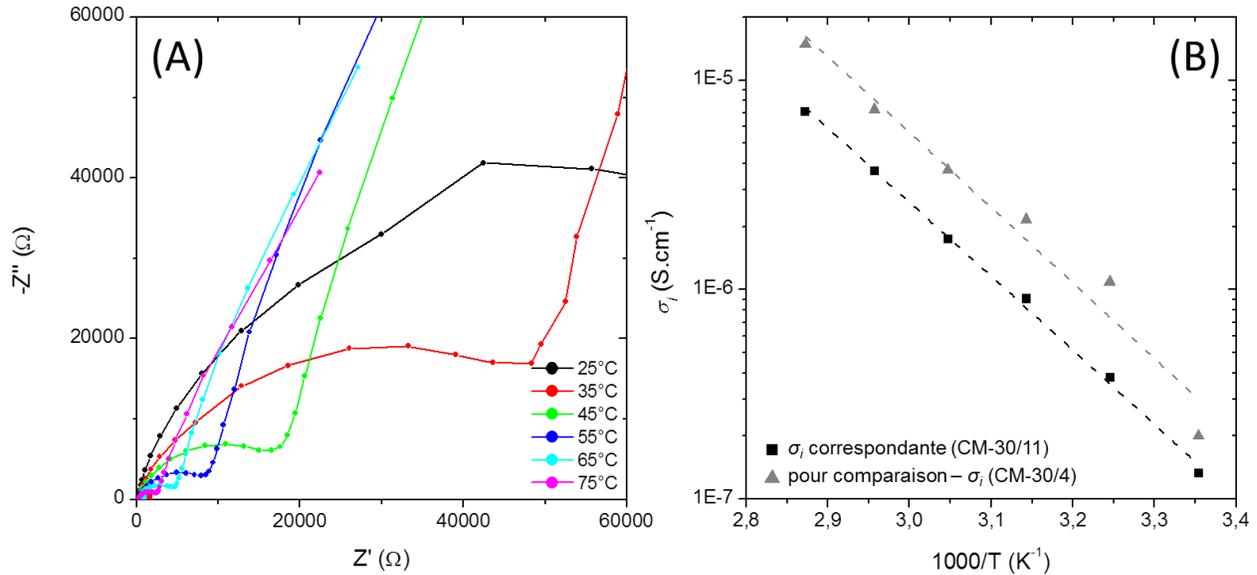


Figure 34 : Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist (A) et évolution des conductivités ioniques correspondantes en fonction de la température (B) pour une couche mince déposée sur un substrat chauffé à 50°C puis recuit 30 min à 250°C.

Le **Tableau 8** reporte les résultats obtenus pour les couches minces CM dans le second et troisième cas de figure. Leur nom CM-30/N rappelle la cible à partir de laquelle elles ont été déposées, et le N le numéro de dépôt effectué à partir de cette cible. On constate que la conductivité ionique est plus faible dans le cas des dépôts effectués sur un substrat à 50°C et suivis d'un recuit (voir aussi **Figure 34-B**). Néanmoins, plus le numéro de dépôt N est grand, et plus la conductivité ionique diminue. Sachant qu'il y a probablement ségrégation du lithium hors de la zone d'érosion de la cible pendant sa pulvérisation, il est possible que celle-ci soit de plus en plus importante, ce qui mène à la formation de couches minces avec une teneur de plus en plus faible en Li et donc en porteur de charge Li^+ . En effet, les résultats obtenus par ICP reportaient une teneur en Li de 8,0 %_{ato.} dans le cas de CM-30-A (même numéro de dépôt que CM-30/4) et de 7,4 %_{ato.} dans le cas de CM-30-B (dépôt numéro 9, précédent CM-30/10 et CM-30/11). L'incertitude sur la mesure ne permet pas d'affirmer la diminution de la teneur en Li, mais ne contredit pas cette hypothèse.

Tableau 8 : Conductivités ioniques à température ambiante σ_i (298K) déterminées pour les trois échantillons dans le cas 2 et les deux échantillons dans le cas 3, tous déposés à partir de CF-30.

	Cas 2			Cas 3	
	Sans traitement thermique		$T_{recuit} = 250^\circ C$	$T_{substrat} = 50^\circ C$ $T_{recuit} = 250^\circ C$	
	CM-30/3	CM-30/4	CM-30/6	CM-30/10	CM-30/11
Droite d'Arrhénius	quelques écarts	quelques écarts	écarts plus importants	linéaire	linéaire
σ_i (298K) (+/- 0,1 $S \cdot cm^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$

Pour conclure, pour les couches minces déposées à partir de CF-30, la conductivité ionique maximale ayant pu être mesurée est de $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une teneur en Li estimée à environ 8,0 %_{ato.}. Ce résultat est à mettre en relation avec la conductivité maximale de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ atteinte pour les verres massifs préparés dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ pour une teneur en lithium de 6,1 %_{ato.}. L'infériorité de la conductivité ionique des couches minces (pour une teneur plus élevée en lithium) par rapport à celle des verres massifs peut s'expliquer de différentes manières :

- L'incertitude sur la mesure d'ICP peut être de +/- 10 % de la valeur mesure, il faut donc considérer la valeur de 8,0 %_{ato.} comme un ordre de grandeur, la teneur en Li dans la couche mince pouvant être plus faible.
- Comme expliqué dans les chapitres 2 et 3, la substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 dans le système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ entraîne généralement une augmentation de la conductivité, attribuée à la diminution du nombre de sulfures non-pontants NBS. L'analyse XPS (Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X) des couches minces peut permettre de quantifier la proportion de sulfures non-pontants et de sulfures pontants. Si un excès de sulfures non-pontants est décelé, l'optimisation des paramètres de dépôt et la modification de composition de la cible en conséquence devrait permettre d'améliorer la conductivité ionique dans les films préparés.

CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron a permis de préparer des électrolytes sous forme de couches minces. Le mode de préparation des cibles, dans un premier temps, préparées par simple pastillage de poudres obtenues par mécanosynthèse, a changé au cours de l'étude car les films obtenus étaient sous tension et présentaient d'importants écarts de composition, et ce, pour des paramètres de dépôts similaires. Les résultats n'étaient pas reproductibles en termes de composition relative Ge/Ga/S et les vitesses de dépôt étaient très variables même pour des dépôts effectués dans les mêmes conditions. Dans un second temps, les cibles ont été préparées par une fusion rapide des poudres sous vide en ampoule de silice. Malgré la faible tenue mécanique des cibles préparées, la qualité des couches minces déposées a pu être améliorée : morphologie de surface plus homogène, plus dense, meilleure stabilité face à l'humidité atmosphérique et résultats en termes de composition et de vitesses de dépôt moins dispersés. Le dépôt de couches sur un substrat chauffé à 50°C semble également avoir un effet bénéfique sur la densification des films. Puis, un dispositif de mesure a été élaboré spécifiquement pour la caractérisation électrique des couches minces et les conductivités électriques de certaines d'entre elles ont pu être déterminées. La mesure sur les couches préparées à partir du second type de cibles semble être moins compliquée à réaliser, ce qui est attribué à la relaxation des contraintes générées lors du dépôt. Le maximum de conductivité ionique atteint pour les dépôts réalisés est de $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est faible compte tenu de la teneur théorique de la cible en lithium de 18,3 %_{ato.}. Cette conductivité, plus basse qu'attendue s'explique par la forte perte en lithium lors du dépôt. Néanmoins, l'amélioration du mode de préparation des cibles ainsi que l'optimisation des paramètres de dépôts devraient permettre d'atteindre de plus hautes conductivités dans une future étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. Larson, R.W. and D.E. Day, *Preparation and characterization of lithium phosphorus oxynitride glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 97-113.
2. Marchand, R., et al., *Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **103**(1): p. 35-44.
3. Bates, J.B., et al., *Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin-films*. Solid State Ionics, 1992. **53**: p. 647-654.
4. Yu, X.H., et al., *A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(2): p. 524-532.
5. Bates, J.B., et al., *Thin-film lithium and lithium-ion batteries*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 33-45.
6. Patil, A., et al., *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(8-9): p. 1913-1942.
7. Seo, I. and S.W. Martin, *Structural Properties of Lithium Thio-Germanate Thin Film Electrolytes Grown by Radio Frequency Sputtering*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**(6): p. 2143-2150.
8. Seo, I. and S.W. Martin, *Preparation and Characterization of Fast Ion Conducting Lithium Thio-Germanate Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(5): p. A465-A470.
9. Seo, I. and S.W. Martin, *Fast lithium ion conducting solid state thin-film electrolytes based on lithium thio-germanate materials*. Acta Materialia, 2011. **59**(4): p. 1839-1846.
10. Seo, I., Y. Kim, and S.W. Martin, *Characterization of thin-film electrolytes for all solid-state batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **661**: p. 245-250.
11. Yamashita, M. and H. Yamanaka, *Formation and ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses and thin films*. Solid State Ionics, 2003. **158**(1-2): p. 151-156.
12. Yamashita, M., H. Yamanaka, and H. Wakabayashi, *Thin-film preparation of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glass system by sputtering*. Solid State Ionics, 1996. **89**(3-4): p. 299-304.
13. Tverjanovich, A., A. Kotikova, and E.N. Borisov, *Photobleaching of $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ films prepared with pulsed laser deposition*. Laser Physics Letters, 2007. **4**(5): p. 341-344.
14. Ito, Y., et al., *Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ solid electrolyte thin films using pulsed laser deposition*. Solid State Ionics, 2013. **236**: p. 1-4.
15. Sakuda, A., et al., *Preparation of Highly Lithium-Ion Conductive $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ Thin-Film Electrolytes Using Pulsed Laser Deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **93**(3): p. 765-768.
16. Sakuda, A., et al., *Preparation of Highly Lithium-Ion Conductive $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ Thin-Film Electrolytes Using Pulsed Laser Deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(3): p. 765-768.
17. Sakuda, A., et al., *Bulk-Type All-Solid-State Lithium Secondary Battery with $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Thin-Film Separator*. Electrochemistry, 2012. **80**(10): p. 839-841.
18. Sakuda, A., et al., *All-solid-state lithium secondary batteries using LiCoO_2 particles with pulsed laser deposition coatings of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6735-6741.
19. Ito, Y., et al., *$\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ electrolyte thin films with highly ion-conductive crystals prepared by pulsed laser deposition*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014. **122**(1425): p. 341-345.
20. Chrisey, D.B. and G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994, New-York: Wiley-Interscience.
21. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2010, Oxford: Elsevier.
22. Rosnagel, S., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, equipment and applications*. 2002, Norwich: William Andrew.

23. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1–2): p. 1-184.
24. Urakae, F.K., *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. 2010, Cambridge: Woodhead Publishing.
25. Hubert, M., *Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge : nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares*. 2012, Université de Rennes 1: France.
26. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-&.
27. Shaw, B.A., et al., *The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminium*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(11): p. 3288-3295.
28. Koch, C.C., et al., *Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying*. Applied Physics Letters, 1983. **43**(11): p. 1017-1019.
29. Xue, B., et al., *Amorphization by Mechanical Milling for Making IR Transparent Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2016. **99**(5): p. 1573-1578.
30. Morimoto, H., et al., *Mechanochemical synthesis of the high lithium ion conductive amorphous materials in the systems Li₂S-SiS₂ and Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000. **108**(2): p. 128-131.
31. Itoh, K., et al., *Structural study of (Li₂S)₅₀(GeS₂)₅₀ glass by X-ray and neutron diffraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 150-154.
32. Itoh, K., et al., *Structural observation of Li₂S-GeS₂ superionic glasses*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **385–386, Part 1**: p. 520-522.
33. Hayashi, A., et al., *Preparation of Li₂S-P₂S₅ amorphous solid electrolytes by mechanical milling*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(2): p. 477-479.
34. Ohtomo, T., et al., *Mechanochemical synthesis of lithium ion conducting glasses and glass-ceramics in the system Li₂S-P-S*. Solid State Ionics, 2005. **176**(31-34): p. 2349-2353.
35. Machida, N., et al., *Preparation of amorphous 75Li₂S-xP₂S₃-(25-x)P₂S₅ (mol%) solid electrolytes by a high-energy ball-milling process and their application for an all-solid-state lithium battery*. Solid State Ionics, 2005. **176**(5-6): p. 473-479.
36. Minami, K., A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Preparation and characterization of lithium ion conducting Li₂S-P₂S₅-GeS₂ glasses and glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2666-2669.
37. Fecht, H.J., *Defect-induced melting and solid-state amorphization*. Nature, 1992. **356**(6365): p. 133-135.
38. Soni, P.R., *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. 2000: Cambridge International Science Publishing.
39. Keller, A., et al., *An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization - effect of finite-size, metastability, and Ostwald rule of stages*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(10): p. 2579-2604.
40. Papon, P., et al., *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
41. Trupkovic, A., *Etude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : corrélation conductivité ionique - propriétés thermomécaniques*. 2009, Université de Bordeaux 1: France. p. 120.
42. Petracovschi, E., *Vitrocéramiques infrarouges pour application à la vision nocturne*. 2014, Université de Rennes 1: France. p. 38-40.
43. Bréhault, A., *Optiques moulées multi-spectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge thermique*. 2015, Université de Rennes 1: France. p. 71.

44. Caron, V., et al., *The implication of the glass transition in the formation of trehalose/mannitol molecular alloys by ball milling*. Solid State Communications, 2007. **144**(7-8): p. 288-292.
45. Thornton, J.A., *Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology, 1975. **12**(4): p. 830-835.
46. Movchan, B.A. and Demchish.A., *Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*. Physics of Metals and Metallography-Ussr, 1969. **28**(4): p. 83-&.
47. Anders, A., *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*. Thin Solid Films, 2010. **518**(15): p. 4087-4090.
48. Macleod, H.A. and D. Richmond, *Moisture penetration patterns in thin-films*. Thin Solid Films, 1976. **37**(2): p. 163-169.
49. Thornton, J.A. and D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin-films*. Thin Solid Films, 1989. **171**(1): p. 5-31.
50. Floro, J.A., et al., *Origins of Growth Stresses in Amorphous Semiconductor Thin Films*. Physical Review Letters, 2003. **91**(9): p. 096101.
51. Windischmann, H., *Intrinsic stress in sputter-deposited thin-films*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1992. **17**(6): p. 547-596.
52. Chopra, K.L., *Thin Film Phenomena*. 1979: Malabar : Robert E. Krieger Publishing Company.
53. Retajczyk, T.F. and A.K. Sinha, *Elastic stiffness and thermal-expansion coefficient of BN films*. Applied Physics Letters, 1980. **36**(2): p. 161-163.
54. Charlot, G., *Dosages absorptiométriques des éléments minéraux*. 1978: Masson.
55. Dudley, N.J., et al., *Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films*. Solid State Ionics, 1992. **53**: p. 655-661.

CONCLUSION GENERALE

L'étude complémentaire du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ a permis de redéfinir son domaine de formation vitreuse et de préparer des verres contenant jusqu'à 20 %_{mol.} de LiCl. Les verres contenant des halogénures ou sulfures d'alcalins, attractifs pour leurs propriétés de conductivité ionique, souffrent généralement d'une forte sensibilité à l'humidité, ce qui se traduit par leur rapide hydratation au contact de l'atmosphère. Les verres préparés ici à partir de chlorures ont quant à eux montré une bonne durabilité chimique au contact de l'atmosphère puisque, hormis pour celui à 20 %_{mol.} de LiCl, aucune dégradation n'est observée après 4 mois de stockage à l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, l'étude de leurs propriétés thermiques a mis en évidence qu'ils étaient également, pour la plupart, stables thermiquement. Grâce à l'étude des propriétés électriques des matériaux préparés par chronoampérométrie potentiostatique nous avons pu démontrer que, comme attendu, leur transport électronique est négligeable, ce qui était une des spécifications requises pour envisager une application en tant qu'électrolyte. Néanmoins, la caractérisation par spectroscopie d'impédance a quant à elle permis de déterminer que la conductivité ionique maximale pour le système est de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui reste trop éloigné de l'objectif fixé de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour que ces matériaux puissent être exploités sous forme massive dans des batteries tout-solide.

Des comportements inattendus, tant au niveau des propriétés thermiques qu'électriques ont pu être observés, notamment en fonction du taux de substitution de GeS_2 par Ga_2S_3 dans la matrice vitreuse. Afin de mieux comprendre les phénomènes observés, l'étude structurale du système a alors été menée par le moyen de différentes techniques de caractérisation de laboratoire telle que la spectroscopie Raman, et également des techniques disponibles sur les grands instruments comme par exemple, la spectroscopie de rayons-X EXAFS, la diffusion neutronique et la diffraction des rayons-X à haute énergie. L'étude de l'arrangement des polyèdres entre eux par spectroscopie Raman a permis de comprendre que l'incorporation de Ga_2S_3 avait ici un impact important sur l'ordre local en entraînant la formation significative d'entités type-éthane et de triclusters, afin de conserver la coordinence 4 du gallium. L'effet synergétique de la formation de ces deux entités permet alors d'expliquer les variations non monotones de températures de transition vitreuse observées. Par ailleurs, cette modification de l'ordre local implique que le système est déficitaire en soufre et ne permet pas au Ga_2S_3 d'assurer sa coordinence 4 par la formation de tétraèdres $[\text{GaS}_{4/2}]$. Ainsi, il n'y a donc pas de diminution du nombre de sulfures non-pontants dans la matrice vitreuse lors de l'incorporation de Ga_2S_3 (leur quantité étant ici considérée comme négligeable), ce qui explique sa faible influence sur les propriétés de conduction ionique des verres. Les études via les grands instruments ont également pu confirmer la formation d'entités type-éthane avec la substitution GeS_2 par Ga_2S_3 . Cependant, l'EXAFS n'a pas permis de préciser la nature des liaisons homopolaires Ga-Ga ou Ge-Ge ou hétéropolaires Ga-Ge dans les entités type-éthane.

L'étude complémentaire par diffusion neutronique et diffraction des rayons-X à haute énergie a également pu mettre en évidence l'affinité du chlore pour le gallium lors de l'incorporation de LiCl à la matrice vitreuse. Grâce aux analyses supplémentaires par spectroscopie Raman, révélant une légère diminution de la contribution des entités type-éthane, il apparaît que l'addition de LiCl entraîne la formation de liaisons Ga-Cl et donc de tétraèdres $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]$ préférentiellement aux entités type-éthane. La formation de telles entités doit alors s'accompagner d'une légère dépolymérisation du réseau, ce qui est en accord avec l'évolution des propriétés thermiques observées. Enfin les techniques par

spectroscopie Raman et diffraction des rayons-X à haute énergie n'étant pas adaptée pour sonder l'environnement du lithium, une étude par substitution isotopique, exploitant le contraste entre les isotopes 6 et 7 du lithium en diffusion neutronique a été mise en œuvre. Des distances de corrélation autour de 2,5 Å et 4,15 Å ont alors pu être mises en évidence. Des analyses complémentaires, cette fois-ci en exploitant le contraste entre les isotopes 35 et 37 du chlore pourraient être mises en œuvre afin de déterminer si la première distance de corrélation autour du lithium est de nature Li-S, Li-Cl, ou mixte. L'attribution de la seconde distance de corrélation reste quant à elle délicate. En effet, plusieurs hypothèses sont possibles, la substitution isotopique du chlore permettrait de déterminer si l'attribution à une corrélation de nature Li-Cl est plausible, dans le cas contraire, une corrélation de nature Li-S ou Li-Li est également envisageable. Si l'attribution Li-Li peut être confirmée, cela signifierait qu'on a ici accès à la répartition moyenne du lithium dans la matrice vitreuse, ce qui serait un réel atout pour la meilleure compréhension des phénomènes de conduction entrant en jeu dans le système étudié. Une étude par spectroscopie RMN est également envisagée afin d'obtenir des informations sur les mécanismes de conduction mis en jeu.

L'étude des propriétés électriques des verres du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-LiCl}$ a au final montré ses limites pour une application sous forme massive dans les batteries tout-solide. L'autre voie de développement, c'est-à-dire l'utilisation de verres de sulfures sous forme de couches minces a donc été explorée. Une première brique à l'élaboration de microbatteries au laboratoire a ainsi été posée en travaillant sur les dépôts de films d'électrolytes du système $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Un dispositif de mesure adapté à la caractérisation électrique des couches minces a également été élaboré et a permis de mesurer la résistivité des films préparés avec succès. Les propriétés électriques des films préparés sont pour le moment limitées, néanmoins la modification du mode de préparation des cibles par mécanosynthèse a déjà permis d'améliorer la qualité des couches minces obtenues (en termes de morphologie de surface et de répétabilité quant à leur composition). Un travail de recherche reste donc à effectuer d'une part sur l'élaboration des cibles et d'autre part sur l'optimisation des paramètres de dépôts, afin de pouvoir obtenir de meilleurs résultats.

RESUME

Le marché du stockage de l'énergie est en perpétuelle expansion, tant pour les applications nomades que fixes. Afin de répondre aux exigences requises pour les diverses applications (appareils électroniques, véhicules hybrides et électriques, stockage des énergies renouvelables...), des batteries toujours plus performantes, compactes et légères doivent être développées. Pour cela, les batteries utilisant du lithium métallique en tant qu'anode sont les plus attractives en termes de densités d'énergies. Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes liquides conventionnels, généralement des solvants organiques inflammables, dans de tels dispositifs soulève des problématiques de sécurité. Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit concernent l'étude de matériaux vitreux pouvant être utilisés en tant qu'électrolyte solide afin de permettre le développement de batteries tout-solide sûres et performantes. Des verres de sulfures au lithium, attractifs pour leurs propriétés de conduction ionique, sont étudiés et caractérisés. Les propriétés de conduction ionique dans les verres étant toujours mal comprises et sujettes à controverses, l'analyse structurale des verres présente ici un réel intérêt pour une meilleure compréhension des corrélations entre structure et propriétés. Un effort de recherche a donc été porté sur l'étude de l'ordre local dans les verres préparés via différentes techniques d'analyse structurale complémentaires. Enfin, les matériaux vitreux, sont de manière générale relativement faciles à mettre en forme. Les verres étudiés dans ce manuscrit peuvent alors également être utilisés en tant qu'électrolytes sous forme de couches minces dans les microbatteries. Des premiers essais de dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron de couches minces conductrices ont donc été effectués et constituent la première brique à la fabrication de microbatteries.

ABSTRACT

The energy storage market is in constant growth for both portable and stationary applications. To satisfy the requirements of various applications (electronic devices, hybrid-electric vehicles, renewable energy storage...), always more efficient, more compact and lightweight batteries have to be developed. Then, thanks to their high energy densities, batteries using Li metal anodes are the most promising to complete this challenge. However, the use of conventional liquid electrolytes raises safety issues, mainly related to the flammability of the organic liquid. In this thesis, glassy materials, exhibiting great interest towards developing solid electrolytes are considered and might enable the development of safe and efficient all-solid-state batteries. Here, Li-sulfide glasses, attractive for their ionic conduction properties, have been studied and characterized. The ionic conduction properties of glasses are still misunderstood and controversial, the structural investigation of glasses is of great interest in order to get a better understanding of structure-properties relationship. Then, the short and intermediate range order of prepared glasses have been investigated by the mean of various complementary structural analysis techniques. Finally, glassy materials are usually quite easy to shape. Thus, studied glasses in this thesis can also be used as thin-film electrolytes in microbatteries. First tests of sputtering of conducting thin-films have been performed by RF magnetron sputtering and constitute a first step in order to design microbatteries.