



HAL
open science

Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide

Cyrine Brahim

► **To cite this version:**

Cyrine Brahim. Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2006. English. NNT : . pastel-00002545

HAL Id: pastel-00002545

<https://pastel.hal.science/pastel-00002545>

Submitted on 2 Jul 2007

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

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

THÈSE de DOCTORAT de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité **Électrochimie**

Présentée par **Cyrine BRAHIM**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Conception et Performances Electrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide

Soutenue le 14 décembre 2006, devant le jury composé de :

Mr Philippe BARBOUX, Président

Mr Michel CASSIR, Directeur de thèse

Mr Laurent DESSEMOND, Rapporteur

M^{me} Christel LABERTY-ROBERT, Rapporteur

Mr Lauri NIINISTÖ, Examineur

M^{me} Armelle RINGUEDE, Co-encadrante

M^{me} Anne-Laure SAUVET, Examineur

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Remerciements

Je tiens à remercier M. Daniel Lincot, directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA- UMR 7575) de l'Ecole Nationale de Chimie de Paris, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je le remercie tout particulièrement pour les nombreux conseils scientifiques qu'il m'a prodigués.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à M. Michel Cassir, professeur à l'ENSCP et responsable de l'équipe « Piles à combustible hautes températures et sels fondus » au LECA, pour avoir supervisé cette thèse, pour son soutien et pour ses encouragements pendant ces trois années de thèse.

Je remercie vivement M^{lle} Armelle Ringuedé, chargée de recherche au CNRS, pour avoir encadré ce travail, pour ses conseils et son aide durant ces trois années.

Je prie également M^{me} Christel Laberty-Robert, maître de conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et M. Laurent Dessemond, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également M. Philippe Barboux, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et M^{me} Anne-Laure Sauvet, ingénieur au CEA Le Ripault, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki. Toute ma gratitude au Professeur Lauri Niinistö pour m'avoir accueillie et avoir guidé mon travail pendant mon séjour en Finlande. Je le remercie tout particulièrement pour la grande gentillesse qu'il m'a témoignée. Je tiens aussi à remercier Matti Putkonen avec qui j'ai travaillé sur les dépôts de YSZ par ALD.

Je tiens à remercier M. Alain Billard et M. Pascal Briois, de l'Ecole des Mines de Nancy, pour les dépôts effectués par pulvérisation cathodique.

Une pensée particulière pour Florent Chauveau avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de sa microthèse et qui a pris une part active dans l'acquisition de mes derniers résultats.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser les composés élaborés : M^{lle} Odile Majerus du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide de l'ENSCP pour les analyses par diffraction des rayons X, M. Arnaud Grosjean de l'Ecole des Mines de Paris et M. Stéphane Borensztajn du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie pour les observations en microscopie électronique à balayage et M^{lle} Rose-Nöelle Vannier de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille pour la diffraction des rayons X en fonction de la température. Un grand merci à Carine Mansour pour l'aide qu'elle m'a apportée pour les calculs thermodynamiques avec le code de calcul Jchess.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier, Hanane, Messaoud, Carine, Virginie, Anne, Sophie, Valérie, Elisabeth, Agnès... et tant d'autres.

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mes parents et à ma sœur Maya pour m'avoir toujours soutenue dans tout ce que j'ai entrepris.

Enfin, je remercie Nadhem, à mes côtés depuis sept ans, pour sa patience et son soutien qui m'a sans nul doute permis de réaliser ce travail.

Sommaire

Abréviations et symboles	ix
Introduction	1
Chapitre I : Contexte de l'étude	4
I.1. Introduction	4
I.2. Présentation générale des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	5
I.2.1. Principe de fonctionnement	5
I.2.2. L'électrolyte	7
I.2.3. Les électrodes	8
I.2.3.1. <u>L'anode (électrode à combustible)</u>	8
I.2.3.2. <u>La cathode</u>	9
I.3. Abaissement de la température de fonctionnement des SOFC	10
I.3.1. Pourquoi diminuer la température de fonctionnement.....	10
I.3.2. Conséquences de la diminution de la température de travail.....	11
I.3.2.1. <u>Les électrolytes capables de remplacer YSZ</u>	11
I.3.2.1.1. <i>Les oxydes de zirconium dopés</i>	12
I.3.2.1.2. <i>Les BiMeVOx</i>	12
I.3.2.1.3. <i>Les matériaux à base de gallate de lanthane</i>	13
I.3.2.1.4. <i>Les molybdates de lanthane LaMoOx</i>	13
I.3.2.1.5. <i>Les apatites</i>	13
I.3.2.1.6. <i>Les électrolytes à base de cérine dopée</i>	14
I.3.2.1.7. <i>Conclusion</i>	16
I.3.2.2. <u>Les couches minces dans les IT-SOFC</u>	16
I.3.2.2.1. <i>Intérêt des couches minces</i>	16
I.3.2.2.2. <i>Couches minces et nanomatériaux</i>	18
I.3.2.2.3. <i>Systèmes bicouches/multicouches- couches interfaciales</i>	20
I.3.2.2.4. <i>Conclusion</i>	21
I.3.2.3. <u>Mesures de conductivité pour les couches minces</u>	22
I.4. Conclusion et objectifs	24
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de couches minces conductrices ioniques	31
II.1. Introduction	31
II.2. Les techniques de dépôts des couches minces pour les SOFC	32
II.3. Dépôt par couches atomiques (ALD)	33
II.3.1. Description et utilisation générale.....	34
II.3.2. Principe de fonctionnement.....	34
II.3.3. Synthèse d'oxydes par ALD.....	37
II.3.3.1. <u>Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'oxydes</u>	38
II.3.3.1.1. <i>Les précurseurs de type β-dicétonates</i>	39
II.3.3.1.2. <i>Les précurseurs de type cyclopentadienyl ($Cp=C_5H_5$)</i>	39
II.3.3.1.3. <i>Les sources d'oxygène</i>	40
II.3.3.2. <u>Synthèse de YSZ par ALD</u>	40

II.3.3.2.1. <i>Etude bibliographique</i>	40
II.3.3.3. <u>Elaboration de couches minces de YSZ par ALD</u>	41
II.3.3.3.1. <i>Conditions expérimentales</i>	42
<i>a- appareillage utilisé</i>	42
<i>b- Précurseurs utilisés</i>	43
<i>c- Les paramètres de dépôt</i>	44
II.3.4. Propriétés des couches minces de YSZ.....	46
II.3.4.1. <u>Aspects structuraux et microstructuraux</u>	46
II.3.4.1.1. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	46
II.3.4.1.2. <i>Morphologie-Analyse par MEB</i>	50
II.3.4.1.3. <i>Composition des couches de YSZ- Analyse EDS</i>	52
II.4. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	53
II.4.1. Présentation et principe de la méthode.....	53
II.4.2. La pulvérisation cathodique magnétron pour les SOFC	55
II.4.3. Elaboration de couches minces de YSZ et CGO par pulvérisation cathodique magnétron.....	56
II.4.3.1. <u>Paramètres agissant sur la vitesse de dépôt et les propriétés microstructurales</u>	57
II.4.3.1.1. <i>Rugosité du substrat</i>	57
II.4.3.1.2. <i>Rendement de pulvérisation S</i>	57
II.4.3.2. <u>Paramètres expérimentaux</u>	57
II.4.3.3. <u>Aspects structuraux et microstructuraux</u>	58
II.4.3.3.1. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	58
II.4.3.3.2. <i>Morphologie- Analyse par MEB</i>	61
II.5. Dépôt par chemical bath deposition (CBD)	61
II.5.1. Introduction bibliographique.....	62
II.5.2. Synthèse d'oxydes par CBD.....	63
II.5.3. Dépôt d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium par CBD.....	65
II.5.3.1. <u>Dépôt d'oxyde de cérium</u>	65
II.5.3.1.1. <i>Montage expérimental utilisé</i>	65
II.5.3.1.2. <i>Conditions expérimentales</i>	65
II.5.3.1.3. <i>Prévision thermodynamique</i>	66
II.5.3.1.4. <i>Analyse par MEB et EDS</i>	68
II.5.3.1.5. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	69
II.5.3.2. <u>Dépôt d'oxyde de gadolinium</u>	72
II.5.3.2.1. <i>Prévision thermodynamique</i>	72
II.5.3.2.2. <i>Conditions expérimentales</i>	73
II.5.3.2.3. <i>Analyse par MEB et EDS</i>	74
II.5.3.2.4. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	80
II.6. Conclusion	81

Chapitre III : Caractérisation électrochimique des couches minces conductrices ioniques..... 89

III.1. Introduction	89
III.2. La spectroscopie d'impédance	90
III.2.1. Présentation de la technique.....	90
III.2. 2. Conditions expérimentales	90

III.2.3. Problèmes liés à l'utilisation d'un montage dissymétrique.....	94
III.3. Etude des couches minces de YSZ déposées sur LSM par ALD.....	98
III.3.1. Etude comparative entre laque de platine et pointe de platine dans la détermination des propriétés électriques des couches minces de YSZ	98
III.3.2. Etude des propriétés électriques des couches minces de YSZ élaborées par ALD en utilisant la laque de platine.....	104
III.4. Détermination par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques des bicouches YSZ-CGO	107
III.4.1. Analyse des diagrammes d'impédance mesurés pour les bicouches YSZ-CGO	107
III.4.1.1. <u>Etude des bicouches YSZ-CGO déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive</u>	107
III.4.1.2. <u>Etude de l'influence du substrat sur le comportement électrique des bicouches YSZ-CGO</u>	115
III.4.1.3. <u>Influence de la technique de dépôt</u>	120
III.5. Conclusion	123

Chapitre IV : Elaboration de couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium par ALD.....126

IV.1. Les solutions solides $ZrO_2-In_2O_3$	126
IV.2. Synthèse de couches minces de ZrO_2 dopé avec In_2O_3 par ALD	130
IV.2.1. Etude bibliographique.....	130
IV.2.2. Elaboration de couches minces de IDZ par ALD	131
IV.2.2.1. <u>Détermination des conditions expérimentales</u>	132
IV.2.2.1.1. <u>Détermination de la fenêtre de travail</u>	132
IV.2.2.1.2. <u>Réglage du réacteur</u>	132
IV.2.2.1.3. <u>Les paramètres de dépôt</u>	134
IV.2.2.2. <u>Propriétés structurales et microstructurales des couches minces de IDZ</u>	135
IV.2.2.2.1. <u>Les couches minces de IDZ conductrices ioniques</u>	135
a. <u>Analyse par diffraction des rayons X</u>	135
b. <u>Morphologie-Analyse par MEB</u>	136
c. <u>Composition des couches de IDZ</u>	137
IV.2.2.2.2. <u>Les couches minces de IDZ à gradient de composition</u>	139
a. <u>Analyse par diffraction des rayons X</u>	139
b. <u>Morphologie-Analyse par MEB</u>	142
IV.3. Caractérisation électrochimique des couches minces de IDZ par spectroscopie d'impédance	144
IV.3.1. Les couches minces de IDZ conductrices ioniques	144
IV.3.2. Les couches minces de IDZ à gradient de composition	147
IV.4. Conclusion.....	153
Conclusion.....	157
Annexes.....	161

Annexe 1 : Les techniques de dépôts des couches minces pour les SOFC . 161

A1.1. Les méthodes chimiques	161
A1.1.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	161
A1.1.2. Le dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD)	161
A1.1.3. Procédés sol-gel (dip-coating, spin-coating)	162
A1.1.4. Procédés pyrosols (spray pyrolysis)	162
A1.2. Les méthodes physiques	163
A1.2.1. L'ablation laser	163
A1.2.2. La pulvérisation cathodique	163
A1.3. Les méthodes employant des poudres céramiques	164
A1.3.1. Coulage en bande (tape casting)	164
A1.3.2. Sérigraphie (screen printing)	164
A1.3.3. Le dépôt électrophorétique	164

Annexe 2 : Techniques de caractérisation

Annexe 2 : Techniques de caractérisation	167
A2.1. Diffraction des rayons X	167
A2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de diffraction à énergie dispersive (EDS)	168

Annexe 3 : Données JCPDS

Annexe 4 : La spectroscopie d'impédance

Abréviations et symboles

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> (pile alcaline)
ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt de couches atomiques)
ALE	<i>Atomic layer epitaxy</i>
ASR	<i>Area specific resistivity</i> (résistance normalisée de la cellule)
CBD	<i>Chemical bath deposition</i> (dépôt chimique en solution)
CGO	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
CIGS	Cellule photovoltaïque de CuIn(Ga)Se ₂
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
DMAB	Diméthylamineborane, (CH ₃) ₂ NHBH ₃
Ea	Energie d'activation
ED	<i>Electroless deposition</i> (CBD redox)
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i> (dépôt électrophorétique)
ESD	<i>Electrostatic Spray Deposition</i> (procédé pyrosol utilisant un atomiseur électrostatique)
EVD	<i>Electrochemical vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
IDZ	<i>India Doped Zirconia</i> (oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium)
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
JCPDS	<i>Joint Committee on Power Diffraction standard</i>
LPD	<i>Liquid phase deposition</i> (CBD d'échange de ligand)
LSCF	La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O _{3-δ}
LSGM	La _x Sr _{1-x} Ga _y Mg _{1-y} O ₃
LSGMC	La _x Sr _{1-x} Ga _y Mg _{1-y-z} Co _z O ₃
LSM	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> (pile à combustible à carbonate fondu)
Me	Ion métallique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOCVD	<i>Metal organic chemical vapor deposition</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i> (potentiel à circuit ouvert)

PAC Pile à combustible

PAFC *Phosphoric acid fuel cell* (pile à combustible à acide phosphorique)

PEMFC *Proton exchange membrane fuel cell* (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)

PLD *Pulsed lase deposition* (ablation laser)

PVD *Physical vapor deposition* (dépôt physique en phase vapeur)

RF Radio fréquence

ScSZ *Scandia-stabilized zirconia* (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de scandium)

SOFC *Solid oxide fuel cell* (pile à combustible à oxyde solide)

TFEL *Thin film electroluminescent*

Thd 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione

TOF-ERDA *Time-of-flight elastic recoil detection analysis*

TPB *Triple phase boundaries* (point triple)

TZP Oxyde de zirconium dopé avec 3 mol% de Y_2O_3

XPS *X-Ray photoelectron spectroscopy* (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X)

YDC *Yttria-doped ceria* (oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium)

YSZ *Yttria-stabilized zirconia* (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

Introduction

Introduction

Les dernières décennies ont été marquées par un début d'exploitation de nouvelles sources d'énergie. Cette évolution s'inscrit dans une réponse globale aux problématiques géostratégiques et environnementales posées par la fin annoncée de l'ère du pétrole. La solution proposée par les experts et adoptée par la majorité des décideurs est le recours au « mixe » énergétique, en utilisant des nouvelles techniques de production plus propres.

Le photovoltaïque, l'éolien, la géothermie, ou encore les piles à combustible vivent donc, à des degrés différents, une phase de transition de l'étape de projet pilote (laboratoire, période d'essai) à celle de produit fini. Ainsi, l'éolien permet désormais d'alimenter des villes entières en courant vert. Le photovoltaïque assure l'électrification rurale en Afrique du Sud et au Maroc, par exemple. La géothermie alimente en chaleur des villes entières en Europe (Islande). Quant aux piles à combustible, leur utilisation est de plus en plus mise sur le devant de la scène, notamment dans le domaine du transport, mais également le résidentiel.

Ces piles constituent des systèmes permettant de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique, contrairement aux moteurs thermiques qui nécessitent une étape mécanique limitant leur rendement. Le principe de fonctionnement de ces systèmes est simple : deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique sont alimentées, l'une par un gaz combustible (l'anode) et l'autre par un comburant (la cathode). La réaction globale est celle de formation de l'eau.

Il existe différents types de piles à combustible qui se différencient par la nature chimique de leur électrolyte, leur température de fonctionnement et leurs domaines d'application. La pile possédant le plus fort rendement est celle dont la température de travail est la plus élevée, la pile à combustible à oxyde solide (*solid oxide fuel cell*- SOFC), opérant autour de 1000 °C. Son fonctionnement à très haute température permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable) avec un rendement global pouvant aller jusqu'à 80 %.

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Ces dispositifs sont principalement envisagés pour la production d'énergie stationnaire. Le développement industriel des SOFC est freiné par leurs hautes températures de fonctionnement (800-1000 °C), responsables du vieillissement prématuré des matériaux

céramiques utilisés et du coût élevé des matériaux d'interconnexion tels que les chromites de lanthane. Les recherches se sont donc orientées depuis quelques années vers la réduction de la température de fonctionnement de ces dispositifs autour de 700 °C afin, d'une part, de diminuer le coût de fabrication de la pile en rendant possible l'utilisation d'aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion et, d'autre part, de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes.

Afin de limiter la chute ohmique à travers le matériau d'électrolyte, deux axes de recherche sont actuellement étudiés :

- la recherche de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques à 700 °C que l'oxyde de zirconium stabilisé à 8 mol% d'oxyde d'yttrium (YSZ) qui est l'électrolyte classiquement utilisé dans les SOFC opérant à 1000 °C,
- la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ($\leq 10 \mu\text{m}$) en utilisant les techniques de dépôt de couches minces.

Le choix de l'équipe « Piles à combustible hautes températures et sels fondus » (LECA UMR7575- ENSCP), dans laquelle s'est déroulée la présente étude, s'est orienté vers cette deuxième solution. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de YSZ mais aussi de cérine dopée à l'oxyde de gadolinium $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO), matériau fortement envisagé comme électrolyte pour les SOFC fonctionnant à plus basses températures. Nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium dont les propriétés de conduction mixte en fonction du pourcentage d'indium permettent d'envisager comme électrolyte ou comme matériau cathodique. Cette double fonction est d'un grand intérêt pour l'application SOFC puisqu'elle permettrait de diminuer les surtensions aux électrodes et d'améliorer la tenue mécanique de la cellule.

Le premier chapitre présente les caractéristiques requises pour les matériaux de piles SOFC et les composés céramiques classiquement employés. Ensuite, nous situons le contexte de ce travail par une bibliographie ciblée des matériaux envisagés pour abaisser la température de fonctionnement des piles à oxyde solide et de l'intérêt qu'ils présentent sous forme de couches minces dans une cellule SOFC.

Le chapitre II concerne l'élaboration des différents matériaux. Après un bref passage en revue des principales techniques permettant de synthétiser des couches minces pour les applications SOFC, nous procéderons à une description détaillée des trois techniques utilisées au cours de ce travail. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive nous a permis d'élaborer des couches minces de YSZ et CGO sous forme d'électrolyte bicouche. Des couches submicroniques de YSZ ont aussi été synthétisées séparément en utilisant la technique de dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition- ALD*) qui permet de préparer des films à la fois très fins et très denses et d'une grande qualité microstructurale. Enfin, nous nous sommes intéressés à la CBD (*chemical bath deposition*) qui est une technique de dépôt en solution simple à mettre en œuvre et permettant d'élaborer des couches minces de matériaux à coût réduit. Les couches minces synthétisées sont ensuite caractérisées par diverses techniques physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage ou la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation électrique des dépôts par spectroscopie d'impédance. Dans ce chapitre, nous montrerons la grande complexité entourant la détermination des propriétés électriques des couches ultraminces et nous mettrons en évidence la difficulté de séparer les différentes contributions relatives à l'électrolyte bicouches. Les raisons de l'utilisation d'une configuration transversale employant une électrode ponctuelle de platine seront expliquées.

L'élaboration par ALD et les caractérisations aussi bien physico-chimiques qu'électriques des couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium seront abordées dans le quatrième chapitre. L'intérêt que présentent les propriétés de conduction ionique et électronique de ce matériau sera discuté et les perspectives d'utilisation envisagées seront exposées.

Chapitre I :
Contexte de l'étude

I.1. Introduction

Parmi les alternatives énergétiques actuelles, les piles à combustible (PAC) sont considérées comme une des solutions les plus propres. En effet elles permettent de convertir directement l'énergie chimique provenant de la réaction entre un combustible et un comburant (l'oxygène) en énergie électrique et en chaleur.

Toutes les PAC sont constituées d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes : une électrode à combustible (l'anode) et une électrode à oxygène (la cathode). Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par la nature chimique de leur électrolyte, leur température de fonctionnement et leurs applications potentielles.

Le tableau I.1 résume les caractéristiques des différentes piles à combustible.

Tableau I.1. Différents types actuels de piles à combustible [1].

Type de pile	Température d'utilisation (°C)	Electrolyte	Combustible	Rendement	Ion utilisé	Applications
Alcaline (AFC)	60-90	potasse (liquide)	H ₂	35%	OH ⁻	Spatial transport
Polymère (PEMFC)	80-110	polymère (solide)	H ₂ réformé	35%	H ⁺	Portable transport stationnaire
Acide phosphorique (PAFC)	160-200	acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40%	H ⁺	stationnaire
Carbonate fondu (MCFC)	600-800	sels fondus (liquide)	H ₂ /CO réformé	50%	CO ₃ ²⁻	stationnaire
Oxyde solide (SOFC)	800-1000	céramique (solide)	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	70%	O ²⁻	Stationnaire, transport

Parmi ces piles à combustible, les SOFC sont les PAC les plus prometteuses. En effet, leur fonctionnement à très haute température (800-1000 °C) permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable) avec un rendement global pouvant aller jusqu'à 80 % [2]. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à ce type de générateur.

I.2. Présentation générale des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La technologie SOFC présente plusieurs avantages en comparaison avec les autres familles de piles à combustible [2] :

- Les SOFC possèdent un rendement électrique élevé allant de 47 % à 65 % en fonctionnement hybride (couplage avec des turbines à gaz). Leur température de fonctionnement très élevée (de l'ordre de 1000 °C) permet de récupérer une partie de l'énergie sous forme de chaleur (cogénération) élevant le rendement global à 80 %.
- Elles ont l'avantage de pouvoir utiliser, outre l'hydrogène pur, de nombreux combustibles tels que le gaz naturel, le diesel, le charbon gazéifié et les biogaz.
- Emission de gaz : pas de NO_x, CO₂ faible, séquestration envisageable.
- Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts.
- Une large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles on peut citer la configuration tubulaire (utilisée principalement par Siemens Westinghouse) et la technologie planaire (utilisée par exemple par la société Ceramic Fuel Cell Technology Ltd).

I.2.1. Principe de fonctionnement

La pile à combustible à électrolyte solide est un système électrochimique multicouche de matériaux céramiques. Le principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une SOFC est illustré sur la figure I.1.

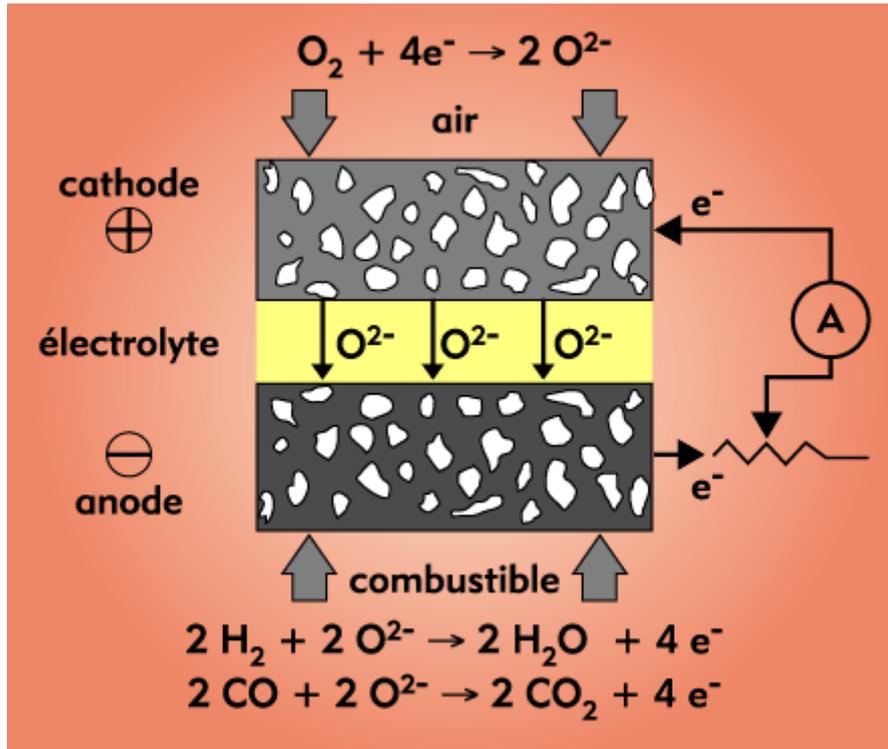
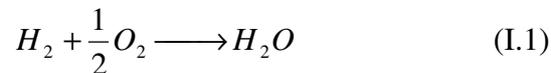


Fig.I.1. Schéma de principe d'une cellule élémentaire de SOFC [3].

Une cellule élémentaire d'une SOFC est composée de trois matériaux oxydes : l'anode, l'électrolyte et la cathode. L'oxydation électrochimique du combustible (généralement l'hydrogène) à l'anode produit des électrons qui passent dans le circuit électrique externe à alimenter. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O^{2-} qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique. Ces réactions électrochimiques provoquent la production d'électricité, d'eau et de chaleur et donnent la réaction globale suivante :



De nombreux critères de sélection entrent en jeu lors du choix des matériaux constituant une cellule SOFC, qu'il s'agisse de l'électrolyte, de l'anode ou de la cathode. Ainsi, ces matériaux doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de conserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages thermiques. Ils doivent être chimiquement compatibles à la température de fonctionnement afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux évitant ainsi la formation de phases isolantes néfastes au

bon fonctionnement de la pile. Ils doivent aussi être stables vis-à-vis des gaz, combustible et comburant, utilisés.

Les caractéristiques et les propriétés des différents éléments d'une cellule SOFC sont décrites ci-dessous.

I.2.2. L'électrolyte

Le matériau d'électrolyte doit être dense afin de séparer les gaz des compartiments anodique (combustible) et cathodique (oxygène). Sa fonction principale est de conduire les ions O^{2-} de la cathode jusqu'à l'anode tout en bloquant le passage des électrons afin d'empêcher tout court-circuit entre les électrodes. Le matériau d'électrolyte doit donc répondre au cahier des charges suivant :

- Conductivité purement ionique par O^{2-} élevée à 1000 °C ($> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$),
- stabilité dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < p_{O_2} < 0,2 \text{ atm}$),
- stabilité chimique vis-à-vis des autres constituants de la pile,
- propriétés thermomécaniques suffisantes pour résister aux gradients thermiques,
- compatibilité en terme de coefficient de dilatation avec les autres composants de la pile.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium est le matériau d'électrolyte classiquement utilisé dans les piles SOFC fonctionnant entre 800 et 1000 °C [4]. Lorsque le pourcentage molaire de Y_2O_3 est de 8 mol%, la conductivité du matériau est la plus élevée et il est noté YSZ (structure cubique). Si on diminue le taux de dopant, la conductivité diminue rapidement. Néanmoins, la zircone dopée avec 3 mol% de Y_2O_3 (TZP) présente l'avantage de posséder une stabilité mécanique remarquable [5].

I.2.3. Les électrodes

I.2.3.1. L'anode (électrode à combustible)

L'anode doit être stable en milieu réducteur, posséder une conductivité électronique suffisante et présenter une porosité permettant le transport du combustible vers l'interface électrolyte/anode, siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène :



L'anode doit donc répondre à certains critères :

- Une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$),
- stabilité sous des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm ,
- une grande inertie chimique par rapport aux autres composants de la pile,
- un coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres matériaux,
- une activité catalytique vis-à-vis de la réaction (I.2).

Une étude comparative des propriétés catalytiques de certains métaux vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène a permis d'établir le classement suivant : $Ni > Fe > Co > Pt = Au > Mn$ [6]. Même si le nickel présente la meilleure activité catalytique, il possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de YSZ ce qui provoque le décollement des dépôts de nickel lors des cycles thermiques. L'utilisation du cermet Ni-YSZ permet de palier cet inconvénient en ajustant les coefficients de dilatation thermique de l'anode et de l'électrolyte et en augmentant la surface de réaction, c'est-à-dire les points triples (points de contact entre l'électrolyte, l'électrocatalyseur et le gaz). En général, le cermet présente une proportion supérieure à 30 % volumique de nickel, proportion nécessaire à la percolation électrique des grains métalliques.

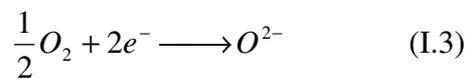
Cependant, les performances électrochimiques du cermet Ni-YSZ connaissent certaines limites. Au cours des cycles, le nickel est susceptible de s'oxyder en NiO provoquant une dilatation de la maille cristalline et l'apparition de fissures avec le temps. De plus, l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène donne lieu à la formation de carbone ou à l'empoisonnement par le soufre. Le remplacement dans le cermet du nickel par

du cobalt, qui présente une meilleure tolérance aux sulfures, ou par du ruthénium qui possède de bonnes propriétés catalytiques en fonctionnement sous méthane a été envisagé. Néanmoins, ces matériaux sont très peu utilisés en raison de leur coût très élevé [7; 8].

En marge des cermets, mélange d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, les recherches de nouveaux matériaux d'anode se sont orientées vers la classe des matériaux à conduction mixte tels que par exemple les solutions solides ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , les perovskites dopées par un métal noble ou les titanates [9].

I.2.3.2. La cathode

La réduction de l'oxygène a lieu à la cathode sous atmosphère oxydante :



La cathode d'une pile SOFC doit satisfaire le cahier des charges suivant :

- Une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$),
- stabilité chimique en milieu oxydant (sous air),
- coefficient d'expansion thermique en accord avec celui des autres composants de la pile,
- compatibilité chimique (minimum de réactivité) avec les matériaux en contact,
- bonne activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (réaction (I.3)),
- porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux jusqu'à l'interface cathode/électrolyte.

Pour les températures de fonctionnement de l'ordre de 1000 °C, le manganite de lanthane $LaMnO_3$ présente les meilleures caractéristiques. Mais pour améliorer encore ses propriétés de conduction, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites du lanthane. Les matériaux de la forme $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) sont donc les plus utilisés [4].

Cependant, l'abaissement de la température de travail augmente non seulement la résistance de l'électrolyte mais aussi les surtensions aux électrodes notamment au niveau de la cathode. Une solution pour réduire cette surtension cathodique pour la réduction de l'oxygène est l'utilisation d'un conducteur mixte, ionique et électronique, comme matériau cathodique [5]. Dans le cas d'un conducteur très majoritairement électronique comme le LSM, les réactions électrochimiques sont restreintes aux points triples (*triple phase boundaries*- TPB) [10].

L'emploi d'une cathode conductrice mixte permet d'élargir la zone de réaction dans le volume de l'électrode (figure I.2).

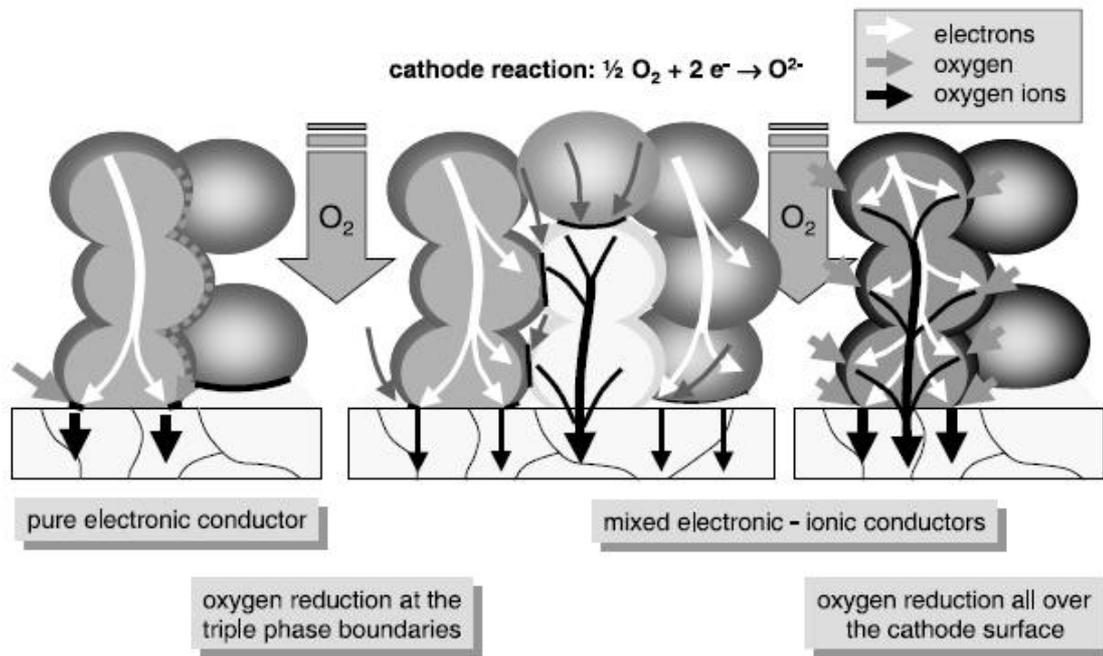


Fig.I.2. Réduction de l'oxygène pour un matériau cathodique conducteur mixte ou électronique pur [5].

I.3. Abaissement de la température de fonctionnement des SOFC

I.3.1. Pourquoi diminuer la température de fonctionnement ?

Le problème des piles à combustible SOFC réside dans leur température de fonctionnement élevée, de l'ordre de 1000 °C. Une telle température de travail impose des choix très limités quant à la nature des matériaux pouvant être utilisés, nécessite l'emploi de matériaux coûteux, tels que les matériaux d'interconnexion (les chromites de lanthane) et entraîne le vieillissement prématuré des cellules élémentaires.

Du point de vue technologique, les recherches tendent depuis quelques années à diminuer la température de fonctionnement de ces systèmes vers 700 °C afin de ralentir la réactivité chimique entre les composants de la pile et permettre l'utilisation de matériaux d'interconnexion moins onéreux comme les aciers inoxydables.

I.3.2. Conséquences de la diminution de la température de travail

L'abaissement de la température de 1000 °C aux alentours de 700 °C n'est pas sans inconvénients. En effet, à 700 °C, la chute ohmique au sein de l'électrolyte et les surtensions aux électrodes augmentent fortement entraînant une diminution des performances électrochimiques de la cellule.

La tension d'une cellule élémentaire en régime stationnaire s'écrit de la manière suivante :

$$U = E - R_{el}I - \eta_a - |\eta_c| \quad (I.4)$$

Où E est la force électromotrice (fém), R_{el} la résistance de l'électrolyte et η_a et η_c les surtensions anodique et cathodique, respectivement.

Lorsque la température de travail diminue, la résistance de l'électrolyte R_{el} et les surtensions aux électrodes augmentent. D'après la relation (I.4), la valeur de E va diminuer, de même que les performances de la pile.

En réduisant la température de 1000 à 800 °C, la conductivité de YSZ passe de 0,1 S.cm⁻¹ à 0,02 S.cm⁻¹ [11]. YSZ ne remplissant plus la condition de conductivité établie par le cahier des charges, il n'est plus possible de l'utiliser comme matériau d'électrolyte, du moins aux épaisseurs usuelles (centaines de micromètres).

Pour contrecarrer l'augmentation de la résistance de l'électrolyte engendrée par la diminution de la température de fonctionnement, deux axes de recherche sont proposés :

- La recherche de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques que YSZ à 700 °C et répondant à l'ensemble des critères définis par le cahier des charges,
- la mise en œuvre de couches très minces des matériaux d'électrolytes couramment utilisés.

I.3.2.1. Les électrolytes capables de remplacer YSZ

De nouvelles familles de matériaux sont étudiées en vue de leur utilisation comme électrolyte pour les piles SOFC fonctionnant à plus basse température. Le paragraphe suivant dresse un récapitulatif de leurs principales caractéristiques.

I.3.2.1.1. Les oxydes de zirconium dopés

Parmi les candidats potentiels, le scandium constitue un dopant très attrayant. En effet, à 1000 °C ou dans la gamme de température envisagée pour les IT-SOFC (autour de 700 °C), l'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de scandium (*scandia-stabilized zirconia*-ScSZ) présente une conductivité plus élevée que celle de YSZ [12]. Cette plus forte conductivité est attribuée au fait que le rayon ionique de Sc^{3+} est plus proche de celui de Zr^{4+} que celui de Y^{3+} [13].

Pour des taux de dopage en Sc_2O_3 élevés (10 à 12 mol%), le système $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ passe d'une structure cubique à une structure rhomboédrique aux basses températures (transition à 650 °C), ce qui induit une diminution de la conductivité [12]. Ce changement de phase peut être évité en limitant le taux de dopant à 8 mol% [14] ou en procédant à un co-dopage avec des oxydes d'ytterbium [15]. Cependant des études de vieillissement ont montré que pour les matériaux contenant 8 mol% de Sc_2O_3 , la conductivité décroît avec le temps ce qui n'est pas observé pour un taux de dopant de 11 mol% [16].

Malgré sa meilleure conduction ionique, le scandium n'a pas été envisagé comme remplaçant de l'yttrium en raison de son coût élevé et de l'évolution de sa conductivité en fonction du temps.

Une autre façon d'améliorer les propriétés électrochimiques du matériau d'électrolyte est le co-dopage [12]. Il a été montré que l'addition d'alumine pouvait augmenter [17] ou diminuer [18] la conductivité de YSZ selon le taux de dopant.

Un autre dopant intéressant pour la zircone est l'oxyde d'indium dont le taux dans le matériau détermine la nature de la conduction (ionique ou électronique). L'étude des propriétés de cet électrolyte sous forme de couche mince sera abordée dans le chapitre IV.

I.3.2.1.2. Les BiMeVOx

Les BiMeVOx sont une famille de matériaux dérivés de Bi_2O_3 où Me représente généralement un métal de transition. Ces oxydes présentent des valeurs de conductivité ionique élevées pouvant être jusqu'à dix fois supérieures à celles de YSZ. Le grand inconvénient de ce type de matériaux réside dans le fait qu'ils sont facilement réduits sous de faibles pressions partielles d'oxygène. Une des possibilités pour éviter cette réduction serait de protéger chimiquement le matériau en le recouvrant d'une couche d'un matériau plus stable en milieu réducteur [22], par exemple YSZ.

I.3.2.1.3. Les matériaux à base de gallate de lanthane

Les gallates de lanthane cristallisent dans une structure perovskite ABO_3 . Ils ont pour avantage d'être stables chimiquement en milieu aussi bien réducteur qu'oxydant. Les compositions les plus étudiées sont $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$), LSGM et $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$, $z \approx 0,085$), LSGMC. Bien que ce type de matériau présente une très bonne conductivité ionique ($0,08 \text{ S.cm}^{-1}$ à 700 °C pour LSGM), leur résistance mécanique doit encore être optimisée [23]. Ces matériaux présentent de nombreux inconvénients qui résident dans le coût relativement important du gallium et sa volatilisation pour les faibles pressions partielles d'oxygène [24].

I.3.2.1.4. Les molybdates de lanthane $LaMoO_x$

Ces conducteurs ioniques dont les propriétés de conduction anionique ont été mises en évidence par Lacorre et coll. [25], sont issus du composé $La_2Mo_2O_9$. Ce composé subit une transformation de phase cristallographique à 580 °C qui s'accompagne d'une augmentation de la conductivité ionique de deux ordres de grandeur. Au-delà de 580 °C , $La_2Mo_2O_9$ présente une structure cubique et sa conductivité ionique est de $6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C [26]. Un des problèmes des $LaMoO_x$ réside dans l'apparition d'une conductivité électronique pour les faibles pressions partielles d'oxygène. Une solution consiste à remplacer une partie du molybdène par un élément moins réductible tel que le tungstène qui permet de conserver une conductivité ionique du même ordre de grandeur [27].

I.3.2.1.5. Les apatites

Les composés à structure apatite ont pour formule générale $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ où A est un cation de terre rare, alcalino-terreux ou un métal de transition et M du silicium ou du germanium. De nombreux éléments ont été étudiés pour le cation A et les meilleurs résultats de conduction anionique ont été obtenus pour le lanthane [28]. Les apatites à base de germanium sont moins étudiées en raison du coût élevé de ce dernier et de sa forte volatilité à haute température [29]. Les silicates de lanthane présentent des propriétés de conduction nettement supérieures à celles de YSZ [30].

I.3.2.1.6. Les électrolytes à base de cérine dopée

La cérine cristallise dans une structure de type fluorite stable. Sa faible conductivité ionique est accrue par la création de lacunes d'oxygène en substituant un ion Ce^{4+} par un cation de valence inférieure M^{3+} pour respecter la condition d'électroneutralité.

De nombreux éléments ont été envisagés comme dopant pour CeO_2 . Ainsi, on peut citer le lanthane [31;32], l'yttrium [32;33], l'ytterbium [34], le néodyme [35;36], le samarium [37-39] et le gadolinium [40-42]. Quel que soit le dopant envisagé, la conductivité ionique de $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (M étant le cation dopant) est supérieure à celle des composés à base de zircone dans le domaine de température visé par les IT-SOFC [13].

Comme pour la zircone, la conductivité dépend de la taille du cation dopant, la conductivité la plus élevée étant obtenue pour le dopant dont le rayon ionique est le plus proche de celui Ce^{4+} . Ainsi, les électrolytes $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ présentant les meilleurs propriétés de conduction des ions O^{2-} sont ceux où $M = Gd$ ou Sm avec $x = 0,10-0,20$ [13]. Cependant, les résultats des travaux dédiés à ces deux dopants diffèrent et il est difficile de dire lequel de Gd_2O_3 ou Sm_2O_3 induit la meilleure conductivité. En effet, si pour Yahiro et coll. [43] le meilleur conducteur ionique est $(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$, les travaux de Steele [44] annoncent $(CeO_2)_{0,8}(GdO_{1,5})_{0,2}$ comme plus performant.

Au-delà de ces divergences d'opinion, l'électrolyte à base de CeO_2 dopé le plus étudié reste malgré tout $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ (CGO) [40 ;41 ;45].

Le principal inconvénient de l'utilisation de la cérine dopée comme électrolyte pour les SOFC provient de la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} dans l'atmosphère réductrice du compartiment anodique [46 ;47]. Cette réduction induit une conductivité électronique de type n à travers le matériau qui peut induire un court-circuit au cœur de la pile et provoque une expansion de la maille qui conduit à des problèmes mécaniques [13]. En s'appuyant sur les travaux de Steele [47], Kharton et coll. [13] ont montré que sous atmosphère réductrice, la conductivité électronique de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ est supérieure à la conductivité ionique pour des températures supérieures à 550 °C (figure I.3).

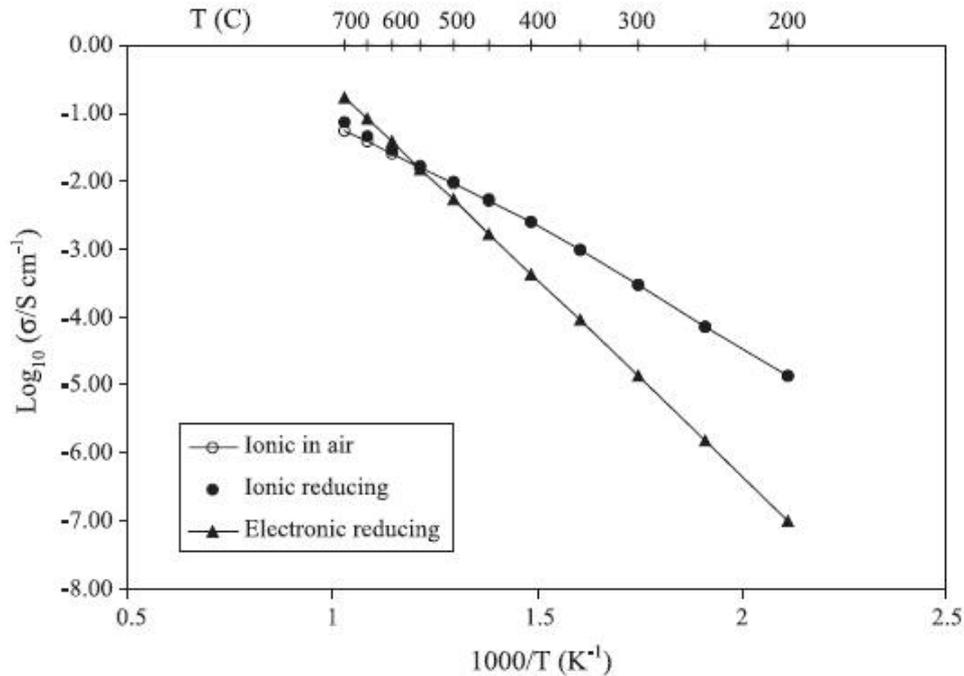


Fig.I.3. Conductivité ionique sous air et conductivités ionique et électronique sous atmosphère réductrice (10 % H₂, 2,3 % H₂O) de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} [13].

Dans les conditions de température des IT-SOFC, les oxydes de cérium dopés avec Gd₂O₃ présentent une conductivité ionique nettement supérieure à celle de YSZ [12 ;48]. Plusieurs études ont eu pour but la détermination du taux de dopage qui offre les meilleures propriétés en termes de conductivité et de résistance en milieu réducteur. Kharton et coll. ont montré que Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} est plus résistant à la réduction que Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} [49]. De plus, Steele s'est appuyé sur des données thermodynamiques et de conductivité pour démontrer que Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} est l'électrolyte le plus approprié pour un fonctionnement à 500 °C. A cette température, sa conductivité ionique est de 0,01 S.cm⁻¹ et Gd³⁺ est un meilleur dopant que Sm³⁺ ou Y³⁺. Il a aussi été montré qu'un dopage à 10 mol% offre un plus grand domaine de conduction ionique que dans le cas d'un dopage à 20 mol% [47]. Il est aussi intéressant de souligner que bien que les électrolytes à base de cérium dopés soient moins stables que YSZ aux faibles pressions partielles d'oxygène, ils arborent une meilleure stabilité chimique avec les matériaux d'électrodes. Ainsi, CGO présente une bonne compatibilité thermomécanique avec une large gamme de matériaux cathodiques tels que le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) ou le LSCF (La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}) [12 ;50] ce qui a conduit à son utilisation dans des cathodes composites à base de LSM [51 ; 52].

I.3.2.1.7. Conclusion

Ce passage en revue des différents matériaux d'électrolyte envisagés pour les IT-SOFC montre que même si la zircone yttrée n'est pas le meilleur conducteur ionique, elle reste difficile à remplacer en raison de ses propriétés de stabilité chimique et mécanique à haute température quelles que soient les pressions partielles d'oxygène. En effet, les matériaux présentés comme alternative à YSZ souffrent de manquements au cahier des charges de l'électrolyte qui se manifestent soit par une forte volatilité aux températures de travail visées, soit par un coût de mise en œuvre trop élevé ou encore par l'apparition d'une conductivité électronique sous une atmosphère réductrice. Néanmoins, les oxydes de cérium dopés aux oxydes de terres rares, et plus particulièrement à l'oxyde de gadolinium, restent fortement envisagés comme électrolytes pour piles SOFC fonctionnant à des températures inférieures à 600 °C en raison de leur forte conductivité ionique, supérieure à celle de YSZ. Leur propriété de conducteur mixte sous faibles pressions associée à leur grande compatibilité chimique avec les matériaux d'électrodes fait d'eux de bons candidats pour réduire les résistances aux interfaces électrode/électrolyte. Les cermets Ni-CGO, par exemple, permettent d'augmenter l'activité électrocatalytique pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

I.3.2.2. Les couches minces dans les IT-SOFC

I.3.2.2.1. *Intérêt des couches minces*

Pour que la technologie SOFC soit économiquement viable, l'abaissement de la température de travail est inévitable. Comme cela a été mentionné dans le paragraphe I.3.2, cette diminution de température induit une augmentation de la résistivité de l'électrolyte et des surtensions aux électrodes, entraînant ainsi une baisse des performances de la pile.

Sachant que pour les piles SOFC fonctionnant entre 800 et 1000 °C, l'épaisseur de l'électrolyte est de l'ordre de 200 μm , une solution pour minimiser la chute ohmique à travers l'électrolyte est de réduire l'épaisseur de ce dernier. Ainsi, aux côtés de la recherche de nouveaux matériaux, la seconde voie d'étude concerne l'élaboration de matériaux d'électrolyte sous forme de couches minces d'épaisseurs comprises entre 5 et 10 μm [53; 54].

Dans des travaux datant de 2001, Steele et Heinzl [55] présentent une figure (voir figure I.4) permettant de relier la température de fonctionnement, l'épaisseur de l'électrolyte

et la conductivité ionique pour trois matériaux : $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ et $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$.

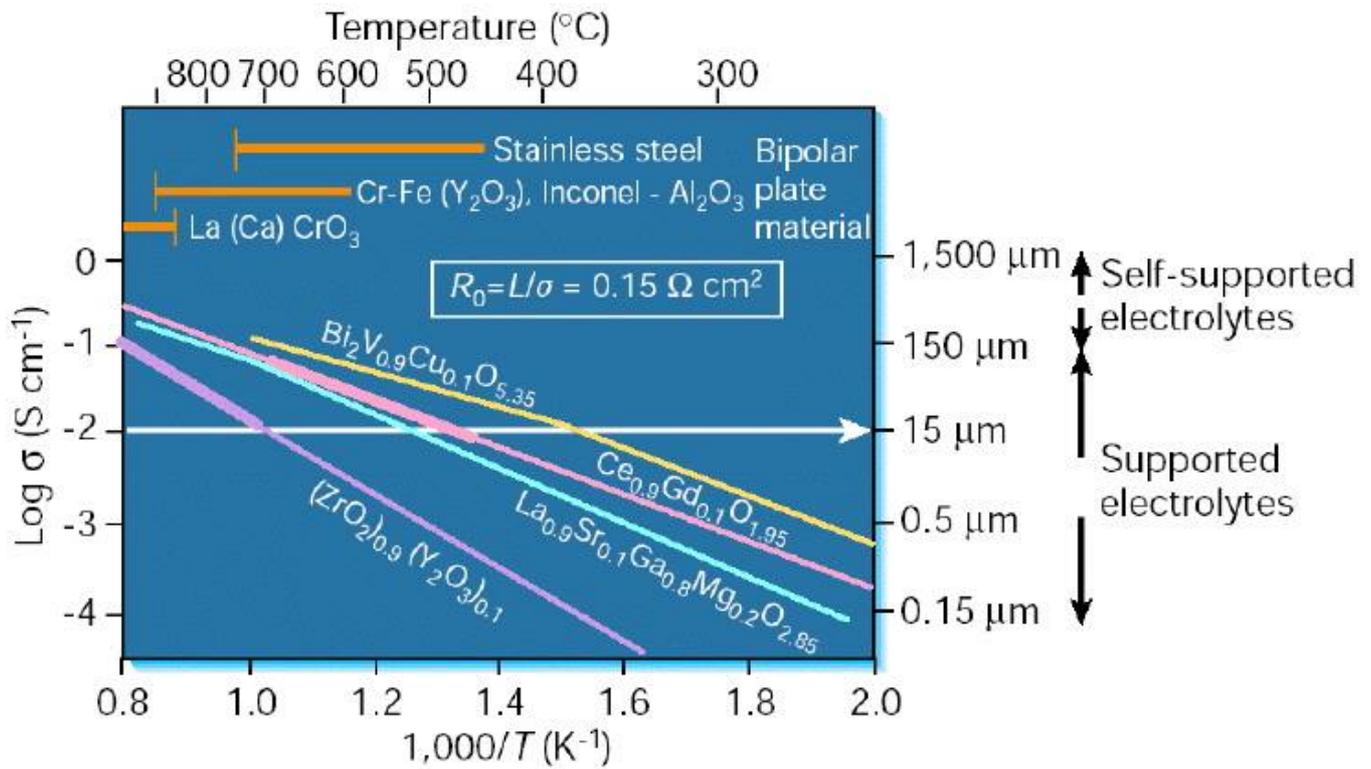


Fig.I.4. Conductivités ioniques spécifiques en fonction de l'inverse de la température pour une sélection d'électrolyte [55].

D'après ces auteurs, si on admet que la contribution du matériau d'électrolyte à la résistance normalisée de la cellule (*area specific resistivity*- ASR) ne doit pas excéder $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, il est possible de calculer l'épaisseur maximale autorisée pour un composé donné. Par exemple, la valeur de la conductivité ionique spécifique σ associée à un film épais de $L = 15 \mu\text{m}$ doit dépasser $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\sigma = L/\text{ASR}$). Ainsi, d'après la figure I.4, la zircone yttrée atteint cette valeur de conductivité pour une température de $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, alors que pour $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ elle est de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. L'emploi d'un électrolyte de plus faible épaisseur permettrait donc d'abaisser la température de fonctionnement. Il est important de noter que l'électrolyte ne pouvant plus servir de support mécanique, une des électrodes devra remplir cette fonction. Il est donc nécessaire d'optimiser les exigences conflictuelles que sont la résistance mécanique et la perméabilité gazeuse.

De Souza et coll. [53] ont été parmi les premiers à étudier les caractéristiques électriques d'une cellule SOFC Ni-YSZ/YSZ/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃ à support anodique dotée d'un électrolyte YSZ en couche mince. Ils ont pu montrer que malgré une diminution de la température de 1000 à 800 °C, l'emploi d'un électrolyte de 10 µm d'épaisseur permet d'obtenir une densité de puissance élevée (2 W.cm⁻²). En effet, une cellule unitaire dont l'épaisseur de YSZ est de l'ordre de 200 µm, est sensée délivrer, pour une tension de sortie de 0,7 V, un courant de 0,7 A.cm⁻² et un rendement combustible de 85 %, une densité de puissance de l'ordre de 0,5 W.cm⁻² [56]. L'écart entre le potentiel de la cellule (10 µm de YSZ) et le potentiel théorique est dû à 40 % aux surtensions aux électrodes (principalement la cathode) et seuls 18 % sont dus à l'électrolyte. En dessous de 800 °C, ce sont les surtensions aux électrodes et non la chute ohmique dans l'électrolyte qui limitent la densité de puissance des IT-SOFC. L'utilisation de conducteurs mixtes comme matériaux d'électrode peut être une solution pour la réduction de ces surtensions [57].

Les performances entre 650 et 800 °C d'une cellule SOFC à anode support constituée d'une cathode de YSZ-LSM (50 µm), d'une anode Ni-YSZ (750 µm) et de l'électrolyte YSZ épais de 10 µm ont été évaluées par Kim et coll. [58]. Ces auteurs ont déterminé une densité de puissance de 0,82 W.cm⁻² à 650 °C, et de 1,8 W.cm⁻² à 800 °C. Des valeurs de densité de courant d'échange supérieures à 0,1 A.cm⁻² obtenues à 800 °C montrent l'efficacité de la cathode composite dans la réduction de la résistance de polarisation. Plus récemment, Basu et coll. [59] ont étudié les propriétés de cellules SOFC de même constitution mais où l'électrolyte YSZ est deux fois moins épais (5 µm). Il a été reporté que pour une température de fonctionnement de 800 °C, ce type de cellule fournit une densité de puissance élevée (1 W.cm⁻² à 0,7 V).

I.3.2.2.2. Couches minces et nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés (taille des grains < 150 nm) sont connus pour leurs propriétés physiques (optiques, électriques, mécaniques) très différentes de celles observées pour les matériaux microcristallins (grains de l'ordre du micromètre). La taille des grains constituant ces matériaux étant inférieure à 150 nm, ils se caractérisent par un très grand nombre de joints de grains (concentration de l'ordre de 10²⁰ cm⁻³) ce qui leur confère des propriétés électriques et des cinétiques de réaction meilleures que celles obtenues pour les céramiques microcristallines [60-62].

Dans l'optique de l'amélioration des performances des piles SOFC fonctionnant à plus basse température, la réduction de l'épaisseur des matériaux d'électrolyte occupe une place importante. L'élaboration de couches minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm par des techniques telles que les méthodes sol-gel, la pulvérisation cathodique ou encore l'ablation laser (*pulsed laser deposition*) permet d'obtenir des matériaux dont la taille des grains est de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, plusieurs travaux visant à évaluer l'impact d'une microstructure nanocristalline sur les propriétés électriques des matériaux d'électrolyte pour IT-SOFC ont vu le jour.

Des couches minces de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) d'épaisseur comprise entre 400 et 700 nm ont été préparées par sol-gel sur un substrat de Al_2O_3 par Kosacki et coll. [63] afin de comparer leur conductivité à celle du matériau massif. Lorsque la taille des grains de la zircone yttrée passe de 2 μm (YSZ massif) à 20 nm (couche mince), sa conductivité ionique est multipliée par 100. Ces auteurs expliquent cette augmentation de conductivité par l'abaissement de l'énergie d'activation qui passe de 1,23 eV pour l'échantillon microcristallin à 0,93 eV pour le nanomatériau.

Zhang et coll. [64] ont également reporté la conductivité d'un film de zircone stabilisée (8 mol% de Y_2O_3) élaboré par sol-gel sur un substrat de silicium. La taille des grains de la couche mince (580 nm d'épaisseur) obtenue est d'environ 55 nm et sa conductivité est 10 fois supérieure à celle du matériau massif.

Pour la cérine CeO_2 pure, l'accroissement de la conductivité électronique quand la taille des grains passe en dessous de 100 nm est expliqué par la diminution de l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène [65]. Dans le cas de la cérine dopée avec 20 mol% d'oxyde de gadolinium, la conductivité ionique des couches minces (100- 600 nm) nanostructurées augmente et l'énergie d'activation diminue lorsque la taille des grains diminue. La taille des grains dépend fortement de la température et du temps de frittage ainsi que du taux de gadolinium dans le film. Ainsi, pour un frittage de 5 heures à 900 °C, la taille des grains de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ passe de 10 à 15 nm. D'autre part, un dopage plus conséquent permet de réduire la taille des grains [66]. Une étude récente du comportement électrique des couches minces de CGO (20 % de gadolinium) établie par Rupp et Gauckler [62] a permis de confirmer que la réduction de la taille des grains (jusqu'à moins de 60 nm) entraîne une augmentation de la conductivité totale et un abaissement de l'énergie d'activation. Néanmoins, les auteurs précisent que des investigations plus poussées sont nécessaires afin de prouver la nature ionique de la conductivité mesurée.

I.3.2.2.3. Systèmes bicouches/multicouches- couches interfaciales

Bien que présentant des valeurs de conductivité ionique élevées, aucun des matériaux proposés pour les piles SOFC fonctionnant à plus basses températures ne satisfait l'ensemble du cahier des charges de l'électrolyte. Parmi les candidats au remplacement de YSZ, les électrolytes à base d'oxyde de cérium dopé sont très étudiés. Cependant, le problème majeur de ce type de composé réside dans leur instabilité en milieu réducteur. Sous les faibles pressions partielles d'oxygène, la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} donne naissance à une conduction électronique qui induit une perte non négligeable dans le potentiel à circuit ouvert (*open-circuit voltage*- OCV) de la cellule. Cette réduction provoque aussi une expansion de la maille de l'électrolyte et conduit ainsi à des problèmes de stabilité mécanique [67 ; 68]. Afin de pallier la perte d'OCV et améliorer la stabilité chimique des oxydes de cérium dopés sous atmosphère réductrice, une solution serait de les protéger en les recouvrant d'un film de YSZ qui jouerait le rôle de bloqueur électronique. La conductivité ionique de YSZ étant très faible aux températures intermédiaires, cette barrière protectrice doit être suffisamment fine afin d'influer le minimum possible sur la résistance totale de l'électrolyte.

Kim et coll. [69] ont observé que le fait de recouvrir d'une couche mince de YSZ (2 μm) un électrolyte de cérium dopé à l'yttrium (YDC-1,6 mm d'épaisseur) entraînait une amélioration significative de l'OCV et de la densité de puissance de la cellule. Dans la gamme de température 700-1050 °C, le potentiel à circuit ouvert de la cellule composée de l'électrolyte YSZ-YDC est supérieur de 0,5 V à celui de la cellule avec YDC. Les mêmes résultats ont été reportés pour une cellule SOFC à anode support où un électrolyte de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (7 μm d'épaisseur) a été recouvert de 3 μm de YSZ [70].

D'après Marques et coll. [71], une couche mince de 1 μm d'épaisseur suffirait pour éviter la réduction du cérium et surmonter la chute d'OCV qu'elle provoque. Une étude théorique menée par Chan et coll. [72] a permis d'aboutir à la même conclusion. Néanmoins, la production de couches aussi minces à grande échelle, sans altérer les propriétés de densité et de résistance mécanique et sans provoquer des fissures, est techniquement difficile à réaliser et doit être solutionnée [71-73].

D'autre part, l'élaboration de systèmes bicouches (voire multicouches) pose le problème de la compatibilité chimique et thermique entre les différents matériaux assemblés, compatibilité dont dépendra la qualité de l'interface. Il faut donc prendre en considération la possibilité de la diffusion d'éléments d'une couche à l'autre afin de prévenir la formation de phases secondaires pouvant entraver la conductivité ionique. Une possibilité pour déjouer ces

problèmes consiste à introduire une couche interfaciale entre le film de YSZ et l'électrolyte à base de cérine dopée. A titre d'exemple, Tsoga et coll. [73] ont réussi à éliminer la réactivité chimique entre un électrolyte CGO et YSZ en insérant une couche de $\text{Ce}_{0,43}\text{Zr}_{0,43}\text{Gd}_{0,10}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,93}$.

Les travaux de Marques et coll. ont montré qu'une couche bloquante de YSZ de 1 μm permet d'éviter une chute du potentiel à circuit ouvert, qu'elle soit déposée du côté anodique ou cathodique [71]. D'autre part, si les électrolytes à base de cérine dopée sont beaucoup plus stables chimiquement que YSZ par rapport aux cathodes de manganite de lanthane, leur faculté de conduction mixte sous atmosphère réductrice permet aussi de diminuer les surtensions à l'anode en élargissant la surface active de réaction de transfert de charge. La question qui se pose alors est de savoir de quel côté déposer la cérine dopée. Marques et coll. [71] proposent le compromis de construire un électrolyte tricouche CGO/YSZ/CGO.

Stoermer et coll. [75] ont quant à eux montré que l'insertion d'une couche mince de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (100-300 nm) permet de réduire la résistance de polarisation entre l'électrolyte YSZ et la cathode de LSM en empêchant la formation de zirconates de lanthane et/ou de strontium et conduit à des rendements de puissance élevés. De plus, la stabilité à long terme de l'interface LSM/YSZ est améliorée grâce à la couche interfaciale de CGO qui est thermodynamiquement stable avec les perovskites.

Cependant, l'élaboration et la caractérisation électrique de systèmes bicouches et multicouches ne sont pas aisées. En effet, en construisant ce type de systèmes, le nombre d'interface à prendre en considération, tant d'un point de vue chimique et thermique, que d'un point de vue électrique, va être augmenté. Il s'agira de prêter attention non seulement aux interfaces électrode/électrolyte mais aussi électrolyte/électrolyte.

I.3.2.2.4. Conclusion

Dans le cadre du développement des piles SOFC opérant à des températures intermédiaires, l'étude des matériaux à base d'oxyde de cérium en vue de leur utilisation comme couches minces d'électrolyte ou couches interfaciales entre l'électrode et l'électrolyte occupe, aux côtés de la zircone yttrée, une place importante dans la littérature. En effet, grâce à leur conduction ionique élevée, ils sont fortement envisagés comme électrolyte aux basses températures de fonctionnement des SOFC et sont de plus en plus étudiés sous forme de couches minces. Leur grande stabilité vis-à-vis des matériaux cathodiques d'une part, et leur propriété de conduction mixte sous atmosphère réductrice ont conduit à leur utilisation sous

forme de couches minces à l'interface électrode/électrolyte permettant ainsi de réduire les surtensions aux électrodes. Enfin, même si la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} peut constituer un frein à l'utilisation de la cérine dopée comme électrolyte pour les IT-SOFC, une étude bibliographique a permis de montrer qu'une couche mince de YSZ déposée sur ce type de matériaux empêche l'apparition d'un courant électronique dans l'électrolyte.

I.3.2.3. Mesures de conductivité pour les couches minces

Plusieurs travaux ont permis de mettre en évidence le grand intérêt de l'approche couches minces pour le fonctionnement des piles SOFC opérant à température réduite.

L'élaboration de films minces, voire ultraminces dans le cas des couches interfaciales ou pour le développement de la technologie micro-SOFC, donne lieu à une microstructure complexe induisant des propriétés électriques différentes de celles des matériaux massifs.

La caractérisation électrique de la conductivité de ces couches minces par spectroscopie d'impédance est beaucoup plus compliquée/ardue que celle des matériaux sous forme massive puisque l'élaboration de films minces nécessite l'emploi d'un substrat. Selon la nature électrique du substrat, la géométrie de la cellule de mesure diffère.

Une première méthode consiste à mesurer la conductivité perpendiculairement au plan de la couche mince en utilisant une géométrie transversale (figure I.5 a)). Dans ce type de configuration, des problèmes de contact peuvent perturber la mesure de conductivité. La seconde approche est basée sur une mesure longitudinale de la conductivité (figure I.5 b)) et nécessite l'emploi de substrats isolants. Pour ce type de configuration, la grande résistivité du substrat ne permet pas de séparer la contribution des grains de celle des joints de grains [76].

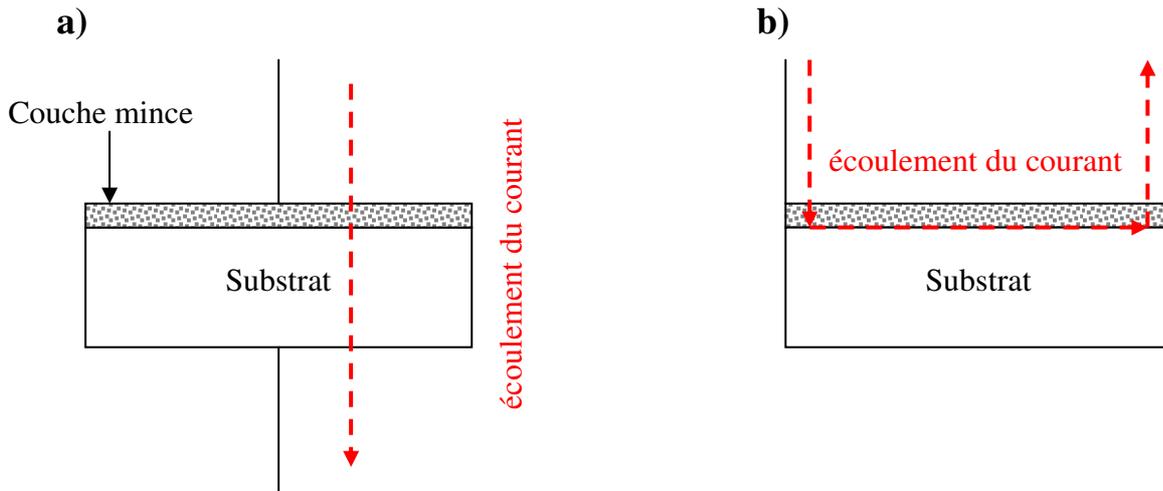


Fig.1.5. Géométries pour la caractérisation électrique des couches minces. a) configuration transversale, b) configuration longitudinale.

L'étude des propriétés électriques en utilisant la configuration transversale est très importante dans la mesure où c'est une représentation qui correspond au fonctionnement réelle de la cellule SOFC. De plus, ce mode de mesure permet d'étudier l'interface électrode/électrolyte puisque le substrat utilisé est un conducteur électronique. Malheureusement, très peu de données concernant la caractérisation des propriétés électriques des couches minces d'électrolyte par cette méthode sont présentes dans la littérature [77-83].

D'autre part, les résultats des études de conductivité des couches minces d'électrolyte, notamment YSZ, diffèrent selon les sources. Kosacki et coll. [63 ; 84] ont étudié les propriétés électriques de couches minces de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) d'épaisseurs comprises entre 400 et 700 nm préparées par sol-gel sur un substrat de Al_2O_3 . Ces auteurs ont observé que la conductivité des films minces est 100 fois plus élevée que celle du matériau massif. Pour Zhang et coll. [64] la conductivité de YSZ en couche mince (épaisseur 580 nm, élaborée par sol-gel) est 10 fois supérieure à celle du matériau massif. A l'inverse, Wanzenberg et coll. [85] ont reporté que la conductivité mesurée pour les couches minces (3-9 μm) élaborées par pulvérisation cathodique en condition réactive est inférieure à celle déterminée pour le YSZ massif en raison de l'influence du contact des électrodes. Dans une étude récente, Joo et coll. [86] ont étudié la conductivité de couches minces de YSZ (0,6-1,5 μm) déposées par ablation laser (*pulsed laser deposition*- PLD). Pour cela ils ont utilisé une configuration transversale : les films minces ont été déposés sur un substrat de platine (Pt (111)/Ti/SiO₂/Si) conducteur électronique et une électrode de platine de surface inférieure au substrat a été déposée par

pulvérisation cathodique sur la surface de la couche mince de YSZ (figure I.6). Les valeurs de conductivités déterminées par cette méthode sont très peu différentes de celle du matériau massif.

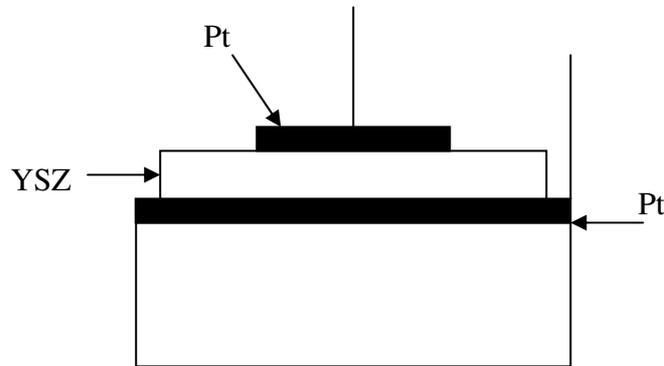


Fig.I.6. Configuration transversale utilisant une électrode de platine déposée par pulvérisation cathodique [85].

I.4. Conclusion et objectifs

L'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC de 1000 °C vers 700 °C provoque une augmentation de la résistivité de l'électrolyte et des surtensions aux électrodes, entraînant ainsi une baisse des performances de la pile. Une étude bibliographique ciblée concernant les axes de recherche relatifs à la réduction des pertes ohmiques à travers l'électrolyte nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Plusieurs familles de matériaux conducteurs ioniques sont envisagées afin d'être utilisées comme électrolytes pour les IT-SOFC. Bien que des matériaux tels que les apatites et les LaMoOx présentent aussi des valeurs de conductivités très élevées par rapport à YSZ, les oxydes de cérium dopés restent, avec la zircone yttriée, les matériaux d'électrolyte les plus étudiés même s'ils ont tendance à se réduire dans un milieu réducteur.
- La conception d'un électrolyte sous forme de couche mince présente un grand intérêt dans la problématique de l'abaissement de la température et permet non seulement de compenser les pertes au niveau du potentiel à circuit ouvert de la cellule, mais aussi de maintenir une densité de puissance satisfaisante. Mis à part YSZ, la cériine dopée est le matériau le plus étudié sous forme de couche mince. De plus, les problèmes inhérents

à son instabilité sous faibles pressions partielles d'oxygène peuvent être contrés en recouvrant le matériau d'une couche mince de YSZ agissant comme une barrière électronique. Ce film de YSZ doit être à la fois assez mince pour ne pas augmenter la résistivité de l'électrolyte et présenter une densité suffisante pour protéger l'oxyde de cérium dopé.

- La caractérisation électrique des matériaux d'électrolyte en couche mince est compliquée et très peu de travaux scientifiques ont été publiés sur ce sujet.

Au vu de ces constatations, nous avons décidé d'aborder la problématique de la chute ohmique dans l'électrolyte par l'approche couche mince. Pour cela nous avons choisi de nous intéresser à l'oxyde de cérium dopé au gadolinium comme matériau d'électrolyte. Ainsi, nous avons procédé à l'élaboration et la caractérisation électrique d'électrolytes bicouches composés d'une couche mince de CGO dans une gamme d'épaisseur inférieure ou égale à 5 μm recouvert d'un film submicronique ($\leq 1 \mu\text{m}$) de YSZ. Les films de YSZ ont aussi été préparés et caractérisés séparément.

Le chapitre suivant est consacré à l'élaboration des couches minces de YSZ et CGO sur des substrats denses et poreux conducteurs électroniques. Ces couches minces sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron et par dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition*- ALD). Après une brève description des autres méthodes de dépôt de couches minces pour les applications SOFC utilisées à l'heure actuelle, une bibliographie détaillée de ces deux techniques de dépôt sera présentée. Suivront les résultats des analyses physico-chimiques des films obtenus, puis nous nous intéresserons à l'élaboration et à la caractérisation physico-chimique de couches minces d'oxydes de cérium et de gadolinium par une méthode chimique de dépôt en solution, la CBD (*chemical bath deposition*).

Références

- [1] F. Alcaide, P. -L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47
- [2] M. C. Williams, J. P. Starkey, W. A. Surdoval, L. C. Wilson, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2039
- [3] CEA Clefs 44 (2001)
- [4] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305
- [5] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 273
- [6] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie électrique*, (2000) 305
- [7] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, *Catalysis Today*, 84 (2003) 217
- [8] K. Sato, Y. Ohmine, K. Ogasa, S. Tsuji, *Proc. SOFC-VIII, Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 2003-07* (2003) 695
- [9] S. S. Liou, W. L. Worrell, *Proceedings of the first International Symposium on SOFC, The Electrochemical Society*, (1989) 81
- [10] E. Ivers-Tiffée, et al., in : W. Vielstich (Ed.), *FC Handbook*, vol. 587, Wiley, New York, 2003
- [11] E. Schouler, Thèse, INPG-Grenoble, (1979)
- [12] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 30
- [13] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135
- [14] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, 79 (1995) 137
- [15] R. Chiba, T. Ishii, F. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 249
- [16] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 235
- [17] D. Lybye, Y. -L. Liu, M. Mogensen, S. Linderorth, *Electrochemical Society Proceedings, SOFC IX, 2005-07* (2005) 954
- [18] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 157
- [19] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, F. M. B. Marques, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5 (2001) 160
- [20] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society*, 19 (1999) 1801

- [21] P. Shuk, H. -D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, 89 (1996) 179
- [22] A. M. Azad, S. Larose, S.A. Akbar, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4135
- [23] K. Huang, J. B. Goodenough, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 454
- [24] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbsrtritt, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001) 1805
- [25] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature*, 404 (2000) 856
- [26] P. Lacorre, *Solid State Sciences*, 2 (2000) 755
- [27] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. C. Steil, S. J; Skinner, H. D. Wiemhöfer, P. Lacorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 (2004) 51
- [28] S. Nakayama, M. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1413
- [29] J. E. H. Sansom, P. R. Slater, *Solid State Ionics*, 167 (2004) 23
- [30] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 73
- [31] E. Suda, P. Pacaud, M. Mori, *J. Alloys Compd.*, 408–412 (2006) 1161
- [32] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, Z. Ding, X. Xin, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, 428 (2007) 59
- [33] M. Hartmanova, E. E. Lomonova, V. Navratil, P. Sutta, F. Kundracik, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 5679
- [34] S.J. Hong, K. Mehta, A.V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 638
- [35] S. Sameshima, Y. Hirata, Y. Ehira, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412 (2006) 628
- [36] K. Yashiro, T. Suzuki, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, J. Sfeir, J. Van herle, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 341
- [37] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 71
- [38] D. Xu, X. Liu, D. Wang, G. Yi, Y. Gao, D. Zhang, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, sous presse (2006)
- [39] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, 424 (2006) 315
- [40] T. S. Zhang, J. Ma, L. H. Luo, S. H. Chan, *Journal of Alloys and Compounds*, 422 (2006) 46
- [41] A. Sin, Yu. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Arico, L. Gullo, D. La Rosa, S. Siracusano, V. Antonucci, C. Oliva, O. Ballabio, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 361

- [42] D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, R. -H. Song, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 359
- [43] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 527
- [44] B.C.H Steele, in: T. Takahashi (Ed.), *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications*, World Scientific, London, 1989, p. 402
- [45] D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, R. -H. Song, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 359
- [46] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63
- [47] B.C.H Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95
- [48] S. T. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today*, mars (2003) 30
- [49] V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 1105
- [50] S. Sameshima, T. Ichikawa, M. Kawaminami, Y. Hirata, *Materials Chemistry and Physics*, 61 (1999) 31
- [51] S. P. Jiang, W. Wang, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1351
- [52] E. P. Murray, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 265
- [53] S. de Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L35
- [54] R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1273
- [55] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, 414 (2001) 345
- [56] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1223
- [57] I. Taniguchi, R. C. Landschoot, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 1
- [58] J. -W. Kim, A. V. Virkar, K. -Z. Fung, K. Mehta, S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 69
- [59] R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer, D. Stöver, F. Tietz, E. Wessel, I. C. Vinke, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 463
- [60] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99
- [61] H. Tuller, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 143
- [62] J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2513
- [63] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrvsky, H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1225

- [64] Y. W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G. B. Li, S. J. Tian, J. T. Jia, C. S. Liao, C. H. Yan, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3409
- [65] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, P. Colomban, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (9) (2001) 2007-201
- [66] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111.
- [67] A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 95 (1997) 249
- [68] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, J. Drennan, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 253
- [69] S. G. Kim, S. P. Yoon, S. W. Nam, S. -H. Hyun, S. -A. Hong, *Journal of Power Sources*, 110 (2002) 222
- [70] Q. L. Liu, K. A. Khor, S. H. Chan, X. J. Chen, *Journal of Power sources*, 162 (2006)1036
- [71] F. M. B Marques, L. M. Navarro, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 29
- [72] S. H. Chan, X. J. Chen, K. A. Khor, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 29
- [73] F. M. B Marques, L. M. Navarro, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 183
- [74] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikopoulos, *Acta Mater.* 48 (2000) 4709
- [75] A. O. Stoermer, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2075
- [76] T. Petrovsky, H. U. Anderson, V. Petrovsky, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 756 (2003) EE4.7.1
- [77] E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir., J. Päivässari, J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Proceedings of the 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Paris.(France)*, 2003-07 (2003) 267
- [78] E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, J. Päivässari, L. Niinistö, *Ionics*, 9 (2003) 15
- [79] E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern (Suisse), 2 (2004) 1020
- [80] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 633
- [81] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 45
- [82] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, sous presse (2006)
- [83] J. H. Joo, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1053
- [84] I. Kosacki, B. Gorman, H. U. Anderson, in: T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell, H. L. Tuller, A. C. Kandkar, M. Mogensen, W. Gopel (Eds.), *Ionic and Mixed Conductors*, vol. III, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1998) 631

[85] E. Wanzenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 164 (2003) 121

[86] J. H. Joo, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1053

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation de couches minces
conductrices ioniques

II.1. Introduction

Lorsque la température de fonctionnement des piles SOFC est diminuée (600-800 °C), la chute ohmique à travers l'électrolyte augmente et les surtensions aux électrodes sont amplifiées entraînant la baisse des performances de la pile. Des piles SOFC fonctionnant à ces températures intermédiaires peuvent être envisagées si la diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte conventionnel est compensée par le choix d'un matériau d'électrolyte plus conducteur ou par la réduction de l'épaisseur de la couche d'électrolyte. Comme cela a déjà été expliqué lors du chapitre précédent, nous avons approché le problème du fonctionnement des SOFC à températures réduites du point de vue des couches minces en considérant les deux électrolytes CGO et YSZ séparément, ou comme un système bicouche, dans une gamme d'épaisseur inférieure ou égale à 5 μm .

D'après la littérature, l'épaisseur de l'électrolyte dans les IT-SOFC serait typiquement dans la gamme 5-10 μm . Néanmoins, cette diminution de l'épaisseur ne doit pas se faire au détriment de la qualité de l'électrolyte qui doit non seulement présenter une bonne conductivité ionique mais aussi être étanche aux gaz, donc dense (ni porosité, ni fissures) et montrer une bonne adhérence au substrat, anode ou cathode, qui fera désormais office de support mécanique.

Pour la mise en œuvre de matériaux d'électrolytes et d'électrodes entrant dans le fonctionnement des IT-SOFC, plusieurs techniques de dépôt des couches minces ont été explorées dans la littérature. Ces techniques présentent l'avantage de réduire les chutes ohmiques et de permettre un contrôle facile des interfaces [1].

Parmi les différentes techniques d'élaboration des couches minces, nous pouvons distinguer les méthodes physiques, principalement l'ablation laser et la pulvérisation cathodique, les méthodes chimiques qui regroupent le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition- CVD*), le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapor deposition- EVD*), les procédés sol-gel (*dip-coating, spin-coating*) et les procédés pyrosols, et enfin les méthodes à base de poudres céramiques qui rassemblent le coulage en bande (*tape casting*), la sérigraphie (*screen-printing*) et le dépôt électrophorétique (*electrophoretic deposition- EPD*). Un passage en revue de ces différentes techniques et de la qualité (densité, cristallinité) des matériaux synthétisés est exposé de façon plus détaillée dans l'annexe 1.

II.2. Les techniques de dépôts des couches minces pour les SOFC

La sérigraphie (*screen printing*) et le coulage en bande (*tape casting*) sont des procédés basés sur la mise en forme d'une poudre céramique préalablement mélangée à un solvant organique [2]. La mise en œuvre des ces techniques présente un faible coût mais une étape de recuit à haute température (autour de 1350 °C [3]) s'avère nécessaire si l'on veut obtenir des couches denses et de bonne qualité. Ces méthodes d'élaboration étant principalement destinées à la fabrication de couches d'épaisseur supérieure à 10 µm, il est essentiel d'optimiser le mélange de départ en fonction de l'épaisseur désirée et de bien contrôler l'évaporation du solvant organique lors de l'étape de recuit pour permettre l'obtention d'un film suffisamment dense lorsque l'épaisseur est de l'ordre de 1 µm.

Les méthodes sol-gel, pour préparer la « solution » associée au trempage (*dip-coating*) et à l'enduction centrifuge (*spin-coating*), et pyrosols (*spray pyrolysis*) sont également très économiques et sont basées sur l'utilisation de précurseurs « liquides » [2]. Elles permettent d'obtenir des couches minces d'épaisseur comprises entre 0,1 et 10 µm [2 ;4] avec des vitesses de dépôts qui peuvent être élevées (pouvant aller de 5 à 60 µm/h dans le cas des procédés pyrosols [2 ;5]). L'obtention de films denses et bien cristallisés passe par une étape de recuit [6]. Toutes ces techniques nécessitent donc un traitement thermique afin de densifier le matériau déposé (frittage) et d'éliminer les liants et solvants organiques utilisés dans la préparation des solutions de précurseurs.

Un autre type de techniques, ne nécessitant pas une phase de recuit, consiste à déposer directement sur un substrat une couche mince du matériau désiré par un procédé physique ou chimique. Le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition- CVD*) et le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapor deposition- EVD*) sont des techniques dites chimiques alors que la pulvérisation cathodique est une méthode physique (les principes de fonctionnement sont rappelés en annexe 1). Ces procédés ont en commun un équipement onéreux, une haute température de travail (ce n'est pas toujours le cas pour la pulvérisation cathodique), le contrôle du vide et des vitesses de dépôt relativement faibles (sauf pour l'EVD dont les vitesses de croissance sont comprises entre 2,8 et 52 µm/h [7]). Néanmoins, elles partagent aussi la caractéristique notable de produire des couches minces de grande qualité, denses et cristallisées.

Dans la gamme d'épaisseur ciblée dans le cadre de ce travail (≤ 5 µm), nous nous sommes plus précisément intéressés à trois techniques de dépôt de couches minces : la

pulvérisation cathodique magnétron (technique physique sous vide), le dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition*- ALD, technique chimique sous vide) et le dépôt chimique en solution (*chemical bath deposition*- CBD, technique chimique). La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé qui a largement été utilisé dans la synthèse de couches minces de matériaux d'électrolyte pour les SOFC, elle sera abordée de façon plus approfondie dans la suite de ce chapitre. L'ALD est une technique d'élaboration de couches submicroniques qui a fait ses preuves dans le domaine de l'industrie de la microélectronique grâce à sa capacité à produire des films denses et uniformes sur de grandes surface avec des interfaces nettes adhérant parfaitement aux reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux. Cette technique peut donc être envisagée pour les SOFC pour l'élaboration de couches interfaciales ultra minces de grande qualité. Son principe de fonctionnement est repris en détail plus loin dans le paragraphe II.3.2.

La CBD est l'analogie en solution de la CVD. Elle consiste à former une couche mince du matériau ciblé en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par simple immersion dans un bain. Contrairement aux techniques sous vide, la CBD constitue une approche à faible coût. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium ont été déposées par CBD en première étape d'une étude visant à synthétiser de l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium par un procédé moins coûteux.

II.3. Dépôt de couches atomiques (ALD)

Des dépôts de couches minces de YSZ ont été élaborés par dépôt de couches atomiques en collaboration avec l'équipe du Professeur Niinistö de l'Université de Technologie d'Helsinki où un séjour de travail a été réalisé. De nombreux substrats tels que le LSM, le composite NiO-YSZ et le silicium Si (100) ont été recouverts.

II.3.1. Description et utilisation générale

A la fin des années 1970, Suntola et ses collaborateurs ont développé et breveté une nouvelle technique de dépôt appelée *atomic layer epitaxy* (ALE) [8]. Le développement de l'ALE, plus souvent appelée *atomic layer deposition* (ALD), a été motivé par le besoin d'une technique pour élaborer, sur de grandes surfaces, des films diélectriques luminescents (*thin film electroluminescent*-TFEL), plus particulièrement le ZnS, de haute qualité pour les affichages à écran plat. La production des affichages de type de TFEL a constitué la première application industrielle de l'ALD et continue encore aujourd'hui [9]. L'intérêt que suscite actuellement la technologie ALD, particulièrement dans l'industrie de la microélectronique, réside dans sa capacité à produire, à des températures relativement basses, des films ultra-minces, denses et uniformes sur des substrats de grandes surfaces avec un contrôle de l'épaisseur et de la composition au niveau atomique. L'ALD permet aussi d'obtenir des interfaces nettes avec une excellente adhésion aux reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux [10-13]. En effet, bien qu'à l'origine l'ALD ait été développée pour la fabrication de couches minces sur des substrats plans et denses, des dépôts sur des poudres de grandes surfaces [14-18] ainsi que sur des substrats poreux de silicium [19;20] ont été réalisés. Dans le cadre de ce travail, des dépôts denses ont été élaborés sur des substrats plans (silicium) et poreux (LSM et NiO-YSZ).

II.3.2. Principe de fonctionnement

L'ALD est une variante de la CVD, et à la différence de celle-ci, pour laquelle les réactifs sont apportés en même temps dans la chambre de réaction, l'ALD se base sur l'introduction séquentielle des précurseurs qui vont réagir selon des réactions de saturation de surface avec la surface du substrat. Les pulses (envoi d'un précurseur pendant un temps donné) sont séparés par une purge de gaz inerte qui élimine l'excès de molécules de précurseur dans la chambre de réaction, évitant ainsi de possibles réactions en phase gazeuse avec les autres réactifs. Le gaz de purge le plus souvent utilisé est l'azote. Il est aussi utilisé comme gaz vecteur.

La croissance du dépôt s'opère de façon cyclique. La figure II.1 présente de manière simplifiée un cycle de dépôt ALD d'un oxyde métallique imaginaire. De manière générale, un cycle de croissance se déroule en quatre étapes:

- 1- un précurseur métallique gazeux est envoyé sur le substrat où il subit des réactions de chimisorption qui saturent la surface de réaction ;
- 2- un gaz inerte est envoyé pour éliminer l'excès de précurseur ;
- 3- un oxydant (O_2 , H_2O ou O_3) est envoyé de manière à éliminer les ligands et à oxyder le métal déposé sur le substrat ;
- 4- un gaz inerte est à nouveau envoyé dans le réacteur pour éliminer les produits de réaction et le surplus d'oxydant.

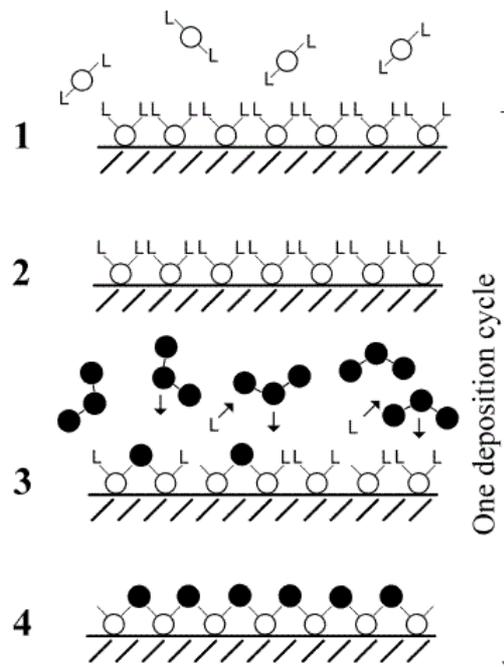


Fig.II.1. Illustration schématique d'un cycle de dépôt ALD menant à un film d'oxyde métallique de composition imaginaire (métal : \circ , oxygène : \bullet , L : ligand du précurseur) [21].

Dans le cas idéal, chaque étape du cycle est complète. Les réactions de saturation de surface (réactions de chimisorption) entre les molécules de précurseur et le substrat donnent lieu à une seule monocouche atomique adsorbée sur la surface par cycle. Dans ces conditions, la croissance du dépôt est auto-limitante et la quantité de matériau déposée après chaque cycle est constante. Ainsi, seul le nombre de cycles détermine l'épaisseur de la couche déposée et le contrôle de l'épaisseur se fait de façon simple et précise [22]. En pratique, l'encombrement

stérique et le nombre limité de sites réactionnels sur la surface réduisent la vitesse de croissance par cycle à une fraction précise de l'épaisseur d'une monocouche. Néanmoins, la vitesse de croissance reste constante, et le contrôle de l'épaisseur reste possible.

Les principaux paramètres qui doivent être pris en compte dans une croissance par ALD sont la température de croissance, la volatilité et la stabilité des précurseurs, leur pression partielle et la durée des pulses [23;24].

L'effet de la température sur la vitesse de croissance par ALD engendre différents régimes de croissance illustrés sur la figure II.2. L'intervalle de température pour lequel la vitesse de croissance du film est constante est appelé fenêtre ALD et est propre à chaque précurseur. Il est limité aux basses températures par la condensation des réactifs ou par une réactivité insuffisante des précurseurs. Aux températures élevées, la décomposition ou la désorption des précurseurs détruit le mécanisme de croissance auto-limitant de l'ALD. Si la vitesse de croissance dépend du nombre de sites réactifs disponibles comme pour le cas (f), aucune fenêtre ALD n'est observée [21].

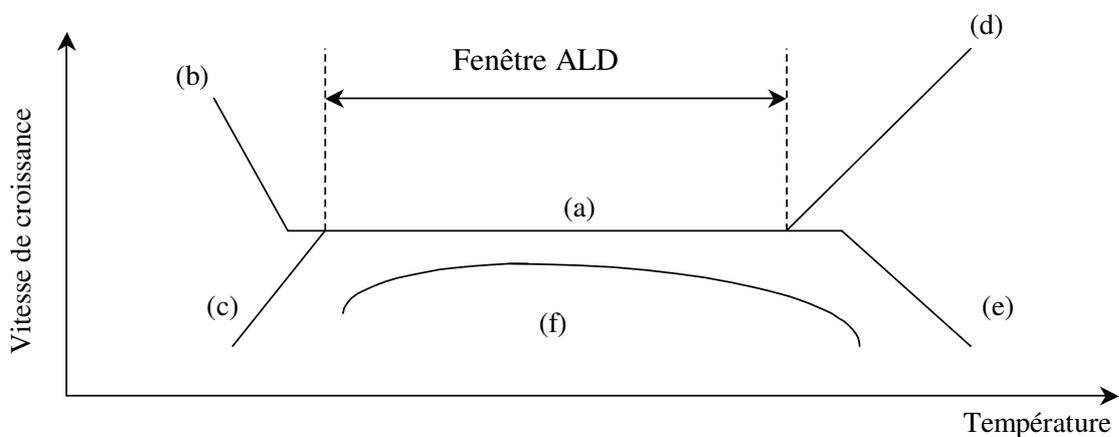


Fig.II.2. Différents modes de croissance en ALD en fonction de la température. (a) fenêtre de travail ALD limitée par (b) condensation du précurseur, (c) réactivité insuffisante, (d) décomposition du précurseur et (e) désorption du précurseur. (f) aucune fenêtre ALD n'est observée.

La température de dépôt, la vitesse de croissance et la qualité des dépôts obtenus dépendent de la nature des précurseurs utilisés. La croissance de la couche peut varier en raison de la différence de réactivité entre deux précurseurs et de l'effet de l'encombrement

stérique pour chaque réactif. La durée des pulses de précurseurs dépend de leur réactivité : plus elle est forte, plus la durée du pulse sera courte. La durée des pulses est choisie de telle sorte que la surface soit recouverte de façon homogène.

Contrairement à la CVD classique où les précurseurs ne doivent pas être trop réactifs les uns vis-à-vis des autres, l'ALD permet d'utiliser des précurseurs très réactifs car ils ne se rencontrent jamais en phase gazeuse.

Les précurseurs utilisés dans le procédé ALD doivent être volatils, thermiquement stables à la température de dépôt et posséder une pression partielle suffisamment élevée pour assurer un transport de matière performant. Comme la croissance par ALD est contrôlée par des réactions de saturation de surface, il est important que les précurseurs présentent une affinité suffisante à la fois avec le substrat et avec la couche en cours de formation [10; 25; 26].

Différents types de précurseurs métalliques ont été employés en ALD : halogénures (plus particulièrement des chlorures), composés alkyls, alcoxydes, composés organométalliques tels que les composés de type cyclopentadienyl.

II.3.3. Synthèse d'oxydes par ALD

De nombreux composés inorganiques ont été élaborés par ALD. La figure II.3 représente, sous forme de tableau périodique, les éléments à partir desquels ont été élaborés des oxydes, des nitrites, des sulfures, des tellures, des sélénures ou les éléments purs. Pour les métaux du groupe 1 ainsi que pour les actinides, aucune étude n'a encore été publiée.

La figure II.3 montre, que parmi les différents types de matériaux élaborés, les oxydes ont été les plus étudiés. De nombreux oxydes ont été élaborés à partir des alcalino-terreux, des métaux de transition y compris les lanthanides, ainsi que des éléments des groupes 13 à 15.

Les travaux relatifs au dépôt de couches minces d'oxydes ont été principalement axés sur l'étude des composés binaires, mais des études concernant des oxydes ternaires, quaternaires et mixtes ont aussi été publiées.

Plusieurs oxydes de type perovskite ont été synthétisés par ALD. Des composés ternaires comme LaNiO_3 [27], LaCoO_3 [28], LaAlO_3 [29], LaGaO_3 [30], LaMnO_3 [31] et quaternaires comme $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [32], ont été déposés entre 150 et 450 °C à partir de précurseurs de type β -dicétonates et en utilisant l'ozone comme oxydant.

Dans la catégorie des oxydes mixtes tels que Y_2O_3-SrO [33] et $Er_2O_3-Y_2O_3$ [34], des couches minces d'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium [35-37], et d'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium [38] ont été élaborés dans le but d'être étudiés comme électrolytes conducteurs ioniques pour les SOFC.

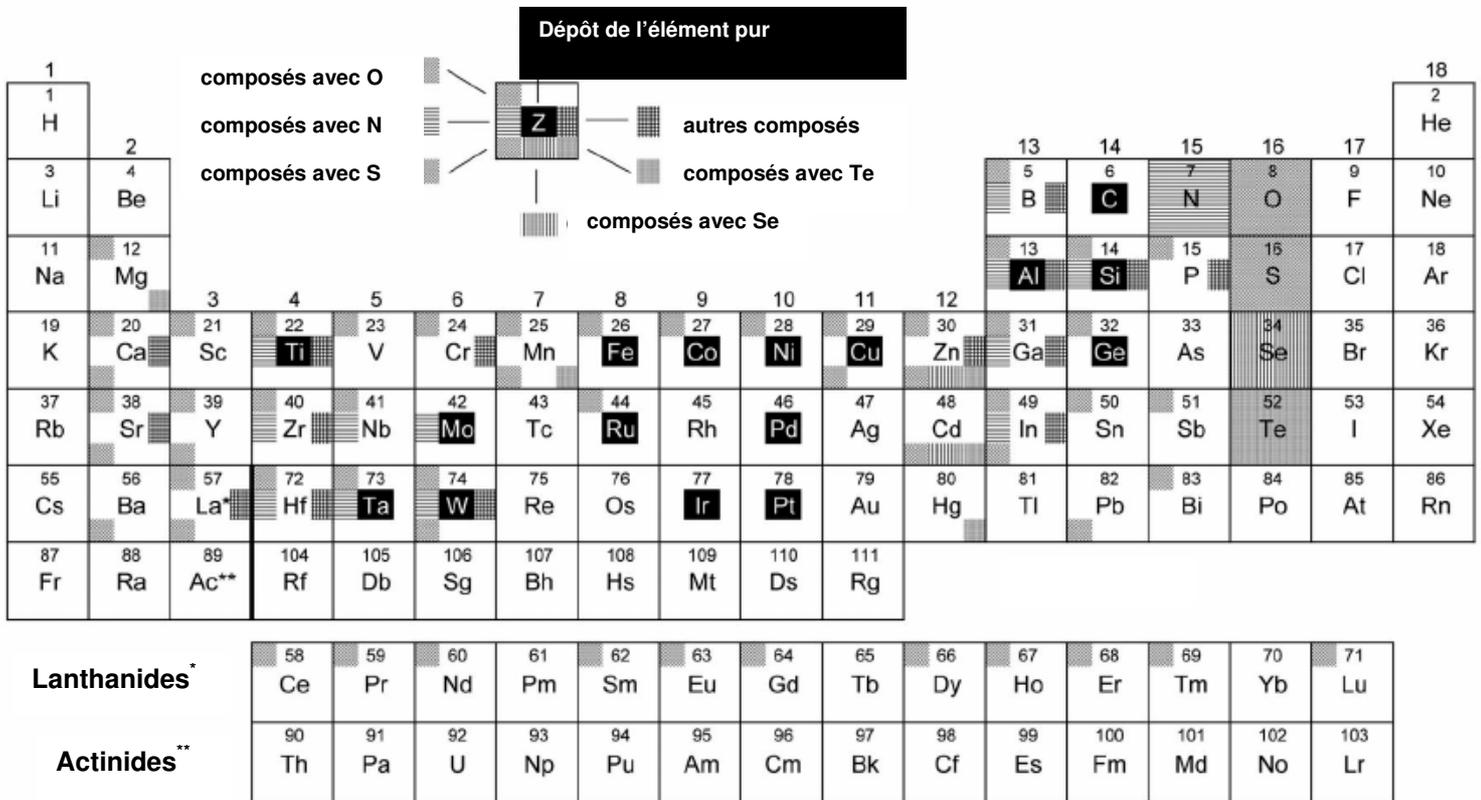


Fig.II.3. Vue d'ensemble des matériaux élaborés par ALD. La croissance des éléments purs, des composés avec l'oxygène, l'azote, le soufre, le sélénium, le tellure et d'autres composés est indiquée par des hachures de différents types à différentes positions [12].

II.3.3.1. Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'oxydes

Les réactifs utilisés en ALD peuvent être divisés en deux groupes, les précurseurs inorganiques qui comprennent les éléments simples et les halogénures (plus particulièrement les chlorures) et les composés « organiques » qui se séparent en deux catégories : les composés possédant une liaison métal-carbone directe, les organométalliques [39], et ceux contenant une liaison métal-carbone indirecte. Les alkyls et les cyclopentadienyls font partie de la famille des précurseurs organométalliques. Les alcoxydes, les amides et les β -dicétonates font partie du deuxième groupe [12].

II.3.3.1.1. Les précurseurs de type β -dicétonates

Les β -dicétonates sont des composés volatils utilisés comme précurseurs en ALD depuis la fin des années 1980 [40;41]. Seuls les composés possédant le ligand thd (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione, $C_{11}H_{20}O_2$) ont été utilisés en ALD [42]. Ces composés sont volatils, thermiquement stables [43-45] et faciles à synthétiser [46]. Leur manipulation et leur stockage sont aisés car ils sont relativement stables au contact de l'air.

Cependant, l'utilisation des β -dicétonates dans les procédés de croissance ALD présente quelques inconvénients. D'une part, leur faible réactivité ne permet pas l'utilisation de l'eau mais exige l'utilisation d'un oxydant plus puissant tel que l'ozone. D'autre part, les ligands volumineux de ces précurseurs causent un important encombrement stérique. Ceci engendre de faibles vitesses de croissance. Un autre inconvénient est la présence d'impuretés de carbone et d'hydrogène dans les couches synthétisées à partir de ces précurseurs, comme dans le cas de la croissance de Y_2O_3 à partir de $Y(thd)_3$ et de l'ozone à $300^\circ C$ où le taux d'impuretés de C et de H confondus s'élève à 2 at% [47]. Néanmoins, le système β -dicétonate/ozone reste le plus utilisé dans la synthèse d'oxydes. Afin d'accroître la vitesse de croissance, des précurseurs organométalliques de type cyclopentadienyl ont été utilisés.

II.3.3.1.2. Les précurseurs de type cyclopentadienyl ($Cp=C_5H_5$)

Les composés cyclopentadienylés ont été introduits comme précurseurs pour l'ALD au début des années 1990 [48]. Les cyclopentadienyls sont des organométalliques contenant au moins une liaison directe entre l'ion métallique central et le ligand C_5H_5 [49]. Leur forte réactivité avec l'eau les rend appropriés pour le dépôt par ALD des couches minces d'oxydes. Les ligands cyclopentadienyls sont de taille moyenne et les vitesses de croissance obtenues avec ces précurseurs sont le plus souvent supérieures à celles obtenues pour des ligands plus volumineux tels que les β -dicétonates [12]. Ceci est par exemple vérifié pour la croissance de Y_2O_3 à partir des systèmes $YCpMe_3/H_2O$ et $Y(thd)_3/O_3$; à $300^\circ C$ ils présentent des vitesses de croissance par cycle de 0,13 nm [50] face à 0,023 nm [47], respectivement.

Les précurseurs de type cyclopentadienyl se décomposent à des températures modérées et il peut y avoir des résidus de carbone et d'hydrogène dans les dépôts [12]. Les dépôts à $350^\circ C$ de ZrO_2 par le système $ZrCp_2Me_2/H_2O$ contiennent moins de 0,1 at% de C et

H, mais le taux d'impuretés augmente lorsque la température de dépôt est augmentée ou diminuée [51].

II.3.3.1.3. *Les sources d'oxygène*

Plusieurs sources d'oxygène ont été utilisées dans la synthèse de couches minces d'oxyde par ALD : H_2O , O_2 , O_3 , H_2O_2 , N_2O , NO_2 , N_2O_4 et des précurseurs de type alcoxyde [12]. Selon le type de précurseur métallique utilisé, la source d'oxygène diffère. Dans le cas des β -dicétonates par exemple, leur utilisation en tant que précurseurs dans le dépôt d'oxydes nécessite l'emploi d'un oxydant suffisamment puissant tel qu'un mélange d'oxygène et d'ozone ce qui permet de diminuer significativement les résidus de carbone dans le dépôt [21]. En outre, l'utilisation d'un mélange O_2/O_3 permet d'obtenir une meilleure cristallinité et des taux d'impuretés plus faibles que ceux obtenus en utilisant l'oxygène seul [52].

II.3.3.2. Synthèse de YSZ par ALD

Etant donné l'aptitude de l'ALD à fournir des films ultra-minces, denses et uniformes de composition contrôlées à l'échelle atomique, son application pour l'élaboration de couches minces d'électrolyte ($\leq 5 \mu\text{m}$ dans le cadre de ce travail) et de couches interfaciales ($\leq 1 \mu\text{m}$) pour les SOFC fait l'objet d'un intérêt croissant.

Des travaux concernant l'élaboration de couches minces de YSZ au sein du laboratoire d'accueil [36 ; 37] et de CGO [38] en collaboration avec l'équipe du Professeur Niinistö de l'Université de Technologie d'Helsinki, ont été menés en vue d'étudier leur application comme électrolytes conducteurs ioniques pour les SOFC.

Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser à l'élaboration de couches minces de YSZ ($\leq 1 \mu\text{m}$) par ALD.

II.3.3.2.1. *Etude bibliographique*

Les travaux concernant la synthèse de YSZ par ALD sont peu nombreux. En revanche, les dépôts de ZrO_2 et Y_2O_3 ont fait l'objet de plusieurs publications.

Le dépôt de ZrO_2 par ALD a déjà été abordé dans plusieurs travaux [53-59]. Des couches minces de zircone non dopée ont été déposées sur des substrats tels que le verre, le

silicium et l'alumine- γ en utilisant $ZrCl_4$, $Zr[OC(CH_3)_4]$, ZrI_4 ou $Cp_2Zr(CH_3)_3$ comme précurseurs du zirconium associés à l'eau ou à l'ozone [53; 56-59].

L'oxyde d'yttrium a été élaboré par ALD à l'aide d'un précurseur de type β -dicétonate, $Y(thd)_3$ et H_2O et O_3 comme sources oxydantes [52; 47]. Plus récemment, des couches minces de Y_2O_3 ont été déposées à partir des systèmes Cp_3Y/H_2O et $(CpMe)_3Y/H_2O$ [50].

Les premiers dépôts de couches minces de YSZ par ALD ont été élaborés par Putkonen et coll. [35] de l'Université Technologique d'Helsinki et Bernay et coll. au LECA (UMR 7575- Paris 6) [36; 60].

Putkonen et coll. ont utilisé trois sources différentes de zirconium, $Cp_2Zr(CH_3)_2$ (à 310-365°C), Cp_2ZrCl_2 (à 275-350°C) et $Zr(thd)_4$ (à 375-400°C) associées à $Y(thd)_3$ comme précurseur de l'yttrium et à l'ozone comme agent oxydant. L'utilisation de précurseurs de type cyclopentadienyl a permis de minimiser la pollution au carbone et à l'hydrogène dans la couche déposée (< 1at%) et engendré des vitesses de croissance supérieures à celles obtenues pour le précurseur β -dicétonate : 0,79 Å/cycle, 0,89 Å/cycle et 0,56 Å/cycle pour $Cp_2Zr(CH_3)_2$, Cp_2ZrCl_2 et $Zr(thd)_4$, respectivement. Seules des épaisseurs inférieures à 350 nm ont été élaborées et aucune caractérisation électrique des couches déposées n'a été effectuée.

Bernay et coll. ont déposé à 400°C des couches minces de YSZ à la fois sur des substrats denses, verre, verre recouvert de SnO_2 , et poreux, NiO-YSZ et LSM, en utilisant $ZrCl_4$, $Y(thd)_3$ et H_2O comme précurseurs. La caractérisation électrique des couches déposées a été menée à température ambiante et uniquement sur les couches de YSZ déposées sur les substrats de verre recouvert de SnO_2 [36].

Dans ce travail, des couches minces de YSZ ont été déposées par ALD sur des plaques 50 x 50 mm² de silicium Si(100), de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (Indec) et de NiO-YSZ (Indec).

II.3.3.3. Elaboration de couches minces de YSZ par ALD

L'élaboration des couches de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) par ALD a été menée au sein de l'équipe du Professeur Niinistö au Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki. Au cours de ce travail nous avons repris et adapté les paramètres de dépôts qui ont été établis par Putkonen et coll. [35] lors d'une étude précédente

pour le système $Y(\text{thd})_3/\text{O}_3\text{-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{O}_3$. Le choix de Cp_2ZrCl_2 comme précurseur du zirconium a été fait en raison du faible taux d'impuretés (carbone, hydrogène, chlore) qu'il génère et de sa plus grande vitesse de croissance.

II.3.3.3.1. Conditions expérimentales

a- appareillage utilisé

Les dépôts ont été effectués dans un réacteur commercial à flux alternés de type F-120 (ASM Microchemistry Ltd). Le réacteur F-120 est un réacteur tubulaire à parois chaudes, de 120 mm de diamètre et de 1,5 m de longueur. La configuration de la chambre de réaction permet de déposer sur plusieurs substrats en même temps. La zone de chauffage est divisée en cinq parties, chacune pouvant être chauffée à une température de consigne différente grâce à des résistances chauffantes.

Les précurseurs sous forme gazeuse sont alternativement acheminés vers le substrat dans la chambre de réaction par un gaz vecteur (de l'azote dans notre cas) grâce à des valves électromagnétiques qui permettent de contrôler le sens des flux de réactifs soit vers la chambre de réaction soit vers l'évacuation. Une représentation schématique du réacteur utilisé dans ce travail est présentée sur la figure II.4.

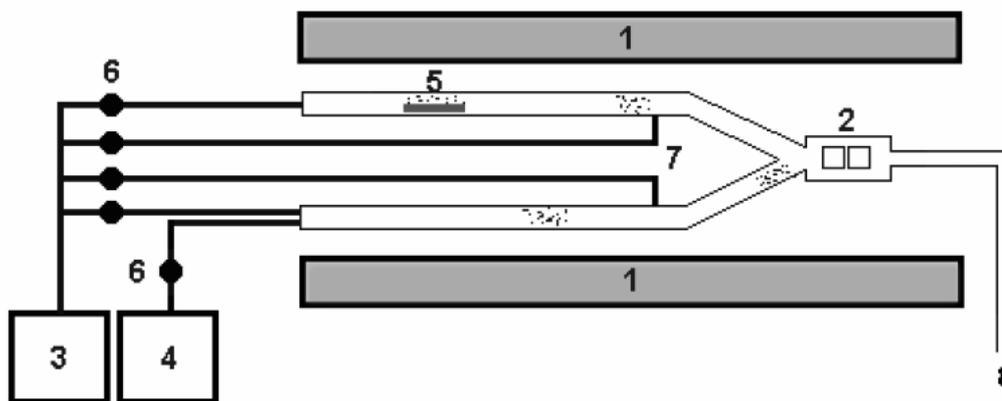


Fig.II.4. Représentation schématique du réacteur ALD utilisé. (1) résistances chauffantes, (2) chambre de réaction et substrats, (3) générateur d'azote, (4) source externe de précurseur gazeux, tel que O_3 , (5) nacelle contenant le précurseur, (6) électrovannes, (7) lignes d'arrivée du gaz de purge, N_2 , (8) sortie des gaz vers la pompe à vide [42].

b- Précurseurs utilisés

- Le précurseur du zirconium : le dichlorure de zirconocène (Cp_2ZrCl_2) :

Le Cp_2ZrCl_2 (*Strem Chemical*, #93-4002, 99%) a été utilisé comme précurseur du zirconium. Il a pour formule chimique $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ et comme masse molaire $292,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa formule développée est présentée ci-dessous :

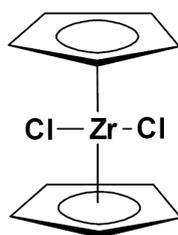


Fig.II.5. Formule développée du précurseur Cp_2ZrCl_2 .

C'est une poudre de couleur blanche à grisâtre hygroscopique dont les produits de décomposition sont : CO_2 , CO , HCl , vapeurs organiques, sels de zirconium.

- Le précurseur de l'yttrium : le tris(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato)yttrium(III) ($\text{Y}(\text{thd})_3$) :

Le précurseur de l'yttrium est un précurseur métallique de type β -dicétonate. Le $\text{Y}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche à grisâtre, de masse molaire $638,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et dont la formule développée est la suivante :

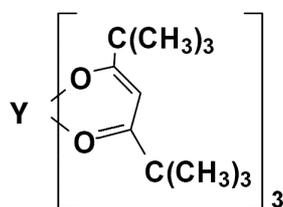


Fig.II.6. Formule développée du précurseur $\text{Y}(\text{thd})_3$.

Le $\text{Y}(\text{thd})_3$ a été synthétisé par Matti Putkonen au Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki selon la procédure établie par Eisentraut et Sievers [46].

- Utilisation de l’ozone comme source oxydante :

L’ozone a été utilisé comme oxydant pour les deux précurseurs. Il a été produit à partir de O_2 (99,999%) par un générateur d’ozone (Fischer model 502).

Enfin, nous avons utilisé l’azote (>99.999%, générateur Schmidlin UHPN 3000) comme gaz transporteur et de purge.

c- Les paramètres de dépôt

- Pression de travail : 2-3 mbar
- Température dans les différentes zones : $T_{Cp_2ZrCl_2}=130\text{ }^\circ C$; $T_{Y(thd)_3}=100\text{ }^\circ C$; $T_{dépôt}=300\text{ }^\circ C$ (La fenêtre ALD correspond à la gamme de température 275-350 $^\circ C$ [35]).
- Rapport des pulses de précurseur (composition du dépôt) :

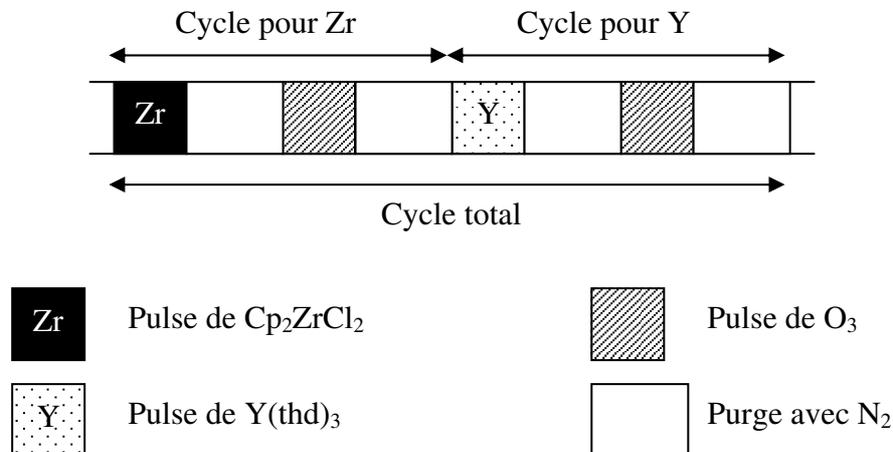


Fig.II.7. Représentation d’un cycle ALD pour le dépôt de YSZ.

La composition du dépôt varie en répétant autant que nécessaire le cycle pour Zr ou pour Y au sein d’un même cycle total (Figure II.7). D’après l’étude précédemment menée par Putkonen et coll. [35], il faut répéter deux fois le cycle correspondant au Cp_2ZrCl_2 (rapport Zr :Y de 2 :1) pour obtenir une composition de 8 mol% en Y_2O_3 .

- Séquençage utilisé pour un cycle de dépôt de YSZ (tableau II.1) : nous avons repris les durées de pulses établies par Putkonen et coll. [35] :

Tableau II.1. Séquençage utilisé pour un cycle de dépôt de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) par ALD.

Répétition	Précurseur	Source d'oxygène	Temps de pulse (ms)	Purge avec N_2 (ms)
2	Cp_2ZrCl_2		1200	1500
		O_3	1500	2000
1	$Y(thd)_3$		1000	1500
		O_3	1500	2000

- Substrats utilisés : des plaques de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de monocristaux de silicium polis selon la direction (100) (Si (100)), de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (Indec) et de NiO-YSZ (Indec), respectivement la cathode et l'anode usuelles dans les piles SOFC. Tous les substrats ont été préalablement lavés à l'acétone et à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes, puis séchés à l'air comprimé.
- Nombres de cycles : le nombre de cycles détermine l'épaisseur du dépôt. Dans un premier temps, nous avons effectué une série de dépôts sur des substrats Si (100) afin de déterminer la vitesse de croissance des couches de YSZ. Ce substrat présente l'avantage d'être réfléchissant ce qui permet de déterminer facilement l'épaisseur des films déposés : grâce à un spectrophotomètre double faisceau Hitachi U-2000, le spectre en réflexion du dépôt sur silicium est tracé, puis l'épaisseur du dépôt est déterminée par la méthode de simulation optique décrite par Ylilammi et Ranta-aho [64].

La figure II.8 montre l'évolution de l'épaisseur des couches de YSZ en fonction du nombre de cycles.

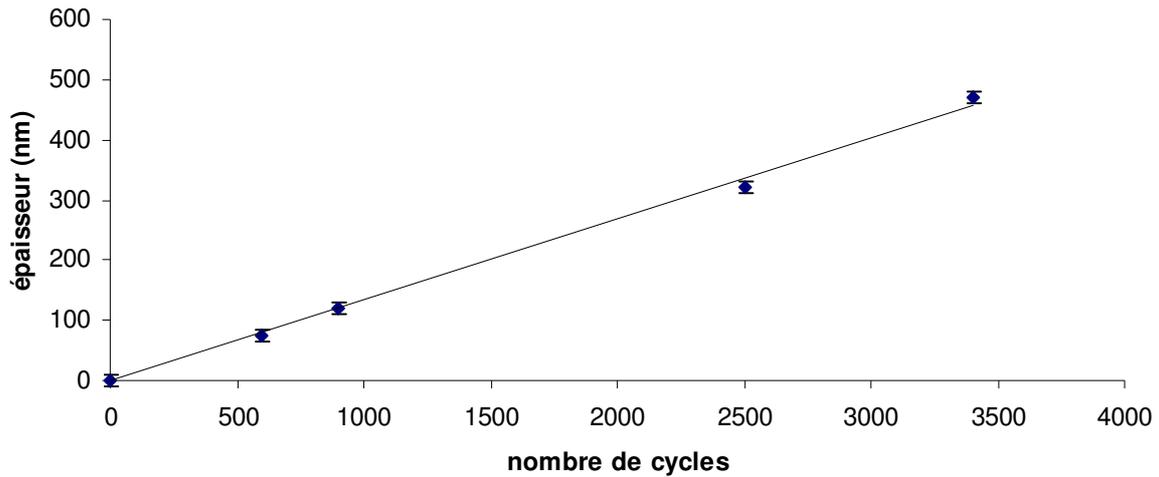


Fig.II.8. Variation de l'épaisseur des couches de YSZ déposées sur Si (100) en fonction du nombre de cycles.

Nous pouvons constater que l'épaisseur croît linéairement avec le nombre de cycles. Ceci confirme le processus de croissance auto-limitante monocouche par monocouche déjà vérifié par Putkonen et coll. [35] pour la fenêtre ALD 275-350°C. La pente de cette droite permet de connaître la vitesse de croissance des couches de YSZ par ALD pour le rapport de pulses Zr :Y de 2 :1 : $v_{\text{croissance}} = 0,13 \pm 0,01$ nm/cycle (25,5 nm/heure).

II.3.4. Propriétés des couches minces de YSZ

II.3.4.1. Aspects structuraux et microstructuraux

II.3.4.1.1. *Analyse par diffraction des rayons X*

Les figures II.9 a) et II.9 b) montrent les diffractogrammes de rayons X obtenus pour différentes épaisseurs de dépôt de YSZ sur les deux substrats poreux cathodique et anodique, LSM et NiO-YSZ, respectivement.

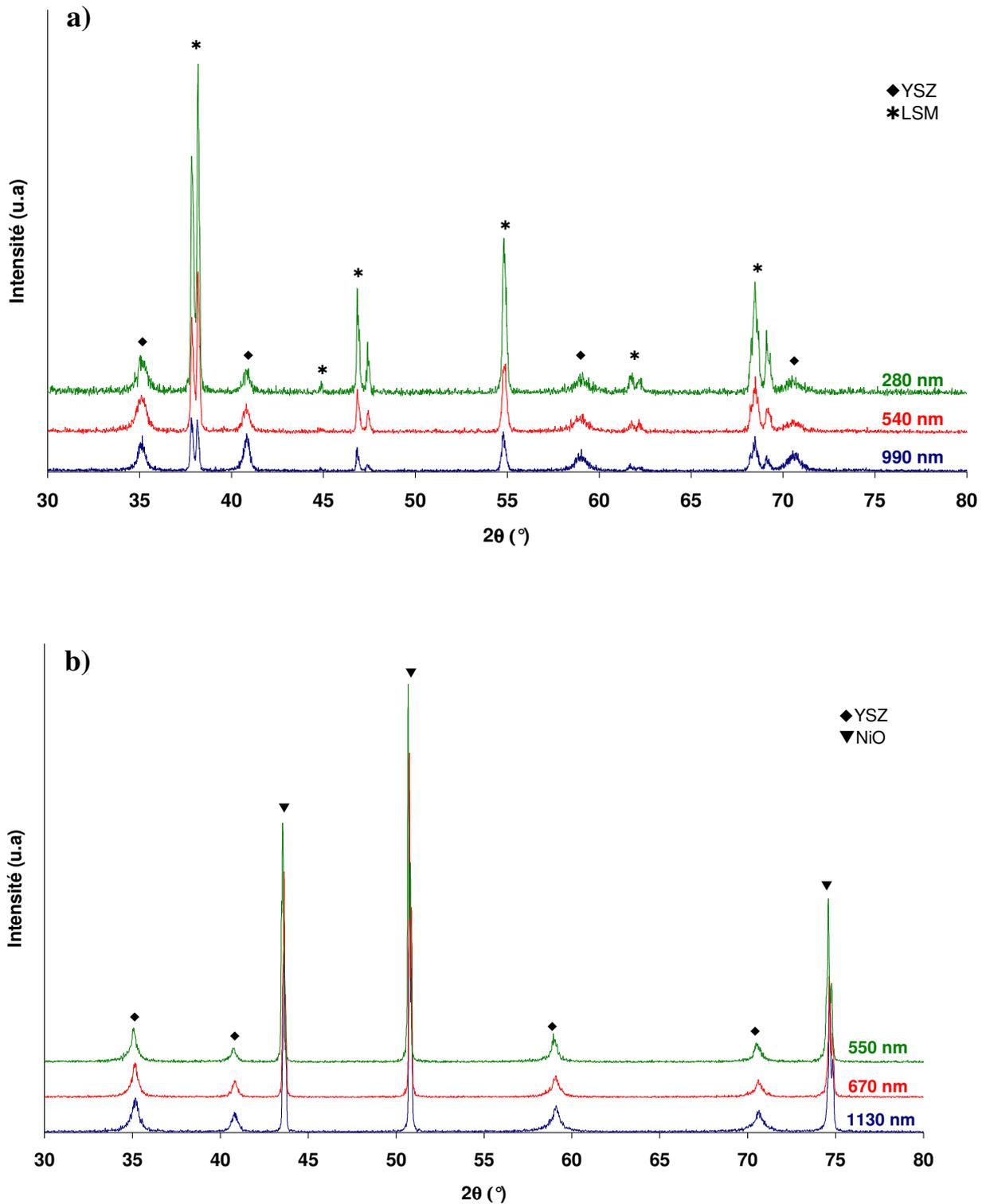


Fig.II.9. Diffractogrammes de couches minces de YSZ déposées par ALD à 300°C sur a) LSM, b) NiO-YSZ en suivant la séquence du tableau II.1.

Le substrat LSM est polycristallin et présente des pics de diffraction très fins dont l'intensité diminue lorsque l'épaisseur de la couche de YSZ augmente (Figure II.9 a)). Inversement, l'intensité des raies correspondant à YSZ (au voisinage de $2\theta = 35^\circ, 41^\circ, 59^\circ, 71^\circ$) augmente légèrement avec l'épaisseur du dépôt. Aucun décalage n'est observé, aussi bien pour les raies de LSM ou de YSZ, quelle que soit l'épaisseur du film déposé (280 nm, 540 nm et 990 nm). Les trois dépôts réalisés à 300°C sont bien cristallisés sans qu'aucune étape de recuit n'ait été réalisée. Cette caractéristique est à souligner puisque les couches élaborées par ALD ne sont souvent que faiblement cristallisées en raison de la faible température de dépôt. La formule de Scherrer appliquée au pic le plus intense a permis de calculer la taille des cristallites, une valeur moyenne de 18 nm a été ainsi déterminée.

Les dépôts de YSZ sur le composite NiO-YSZ dont les diffractogrammes sont présentés sur la figure II.9 b) présentent les mêmes caractéristiques observées pour les dépôts sur LSM. Les raies correspondant au substrat (NiO-YSZ) ne sont clairement observables que pour l'oxyde de nickel puisque celles correspondant à YSZ se confondent avec les pics du dépôt. La figure II.10 compare les diffractogrammes de film de YSZ déposés sur du LSM et du cermet d'épaisseurs respectives 540 nm et 550 nm. Aucun décalage ou déplacement des pics n'est observé lorsque le substrat change. Le calcul de la taille des cristallites pour le dépôt sur cermet montre une légère variation en fonction du substrat. En effet, la taille moyenne des cristallites sur NiO-YSZ est de 22 nm alors qu'elle est de 18 nm sur LSM, ce qui pourrait être dû au YSZ du substrat.

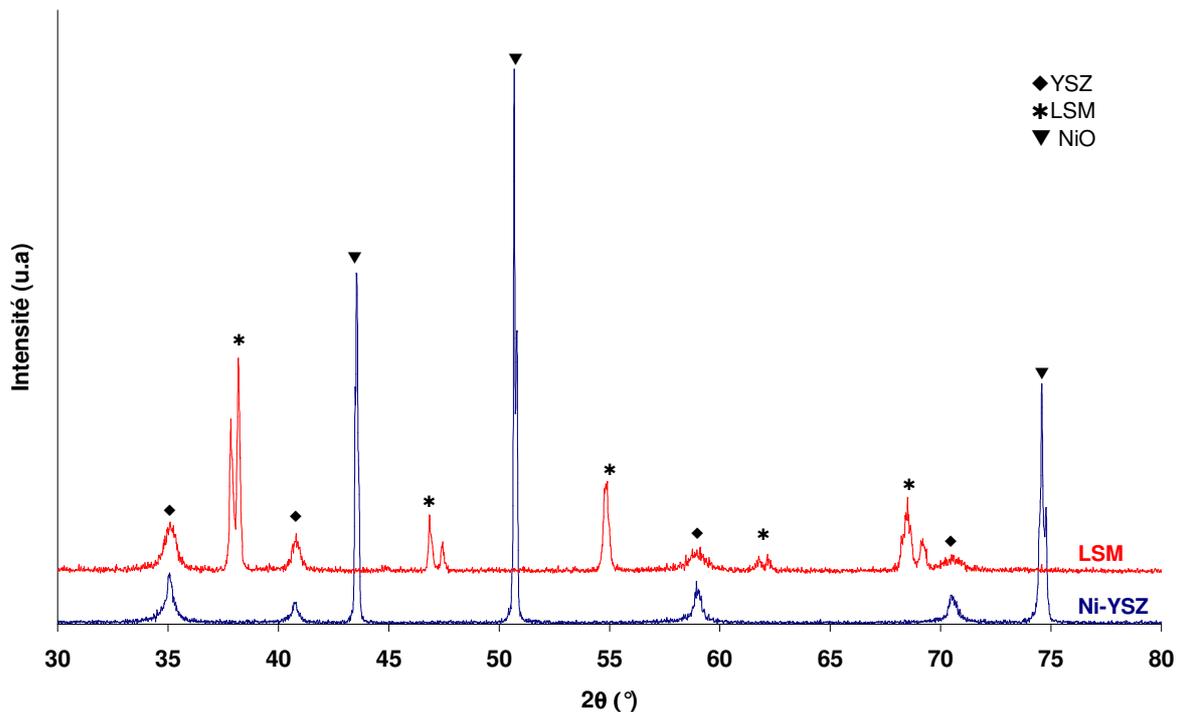
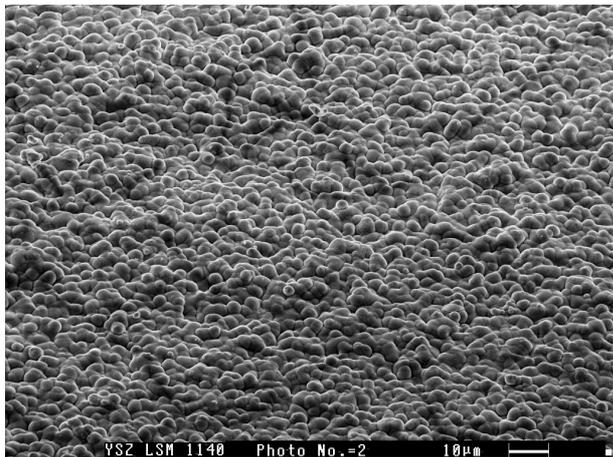


Fig.II.10. Diffractogrammes de couches minces de YSZ déposées par ALD à 300°C sur LSM (540 nm) et cermet NiO-YSZ (550 nm) en suivant la séquence du tableau II.1.

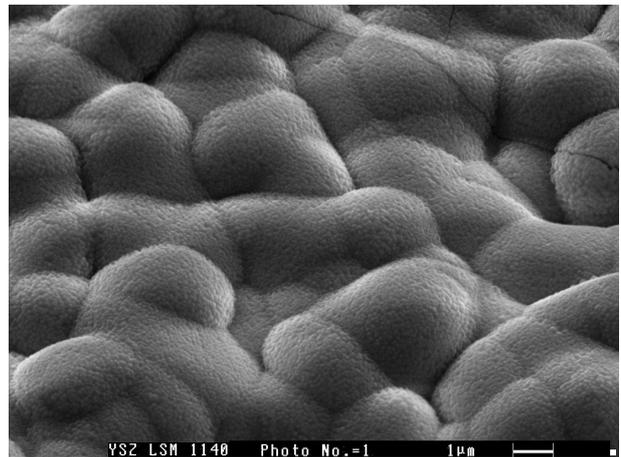
Quel que soit le substrat envisagé (LSM ou NiO-YSZ), les raies correspondant à YSZ peuvent être attribuées aussi bien à la zircone yttrée cubique qu'à la zircone yttrée quadratique (annexe 3). Distinguer la phase cubique de la phase quadratique est difficile. Cette difficulté a déjà fait l'objet de précédents travaux de Bernay et coll. [36; 53] traitant du dépôt de YSZ par ALD sur différents substrats. Ces auteurs ont mentionné le fait que bien que les pics de diffraction X des phases cubique et quadratique soient très proches, la structure quadratique peut être identifiée puisque certaines des raies qui la caractérisent peuvent être dédoublées lorsque les paramètres de maille a et c ne satisfont pas à l'égalité $c=a\sqrt{2}$ [62]. Lorsque le dédoublement des raies n'est pas observé, comme dans le cas présent, différencier les deux phases est délicat et d'autres techniques, comme la spectroscopie Raman, sont nécessaires pour mieux observer les changements de structure. Bernay et coll. ont montré, grâce à la spectroscopie Raman, la présence de la phase cubique de YSZ sur le LSM poreux et d'un mélange des structures cubique et quadratique sur le composite NiO-YSZ. Par conséquent, nous pouvons conclure que dans notre cas la structure cubique de YSZ est dominante lorsque la cathode poreuse de LSM est utilisée comme substrat. Néanmoins, aussi

bien la structure cubique que quadratique [63] de la zircone yttrée conviendrait aux applications SOFC.

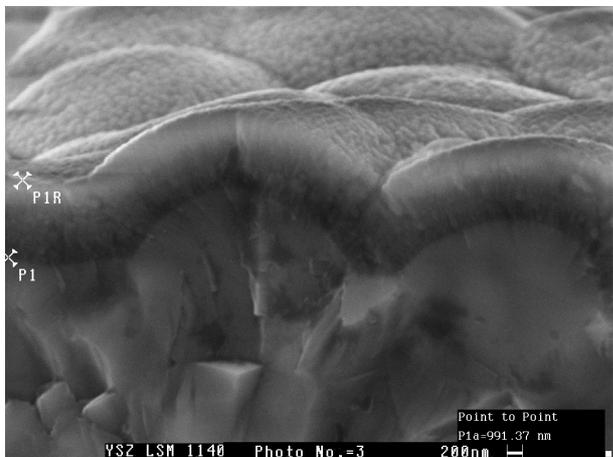
II.3.4.1.2. Morphologie-Analyse par MEB



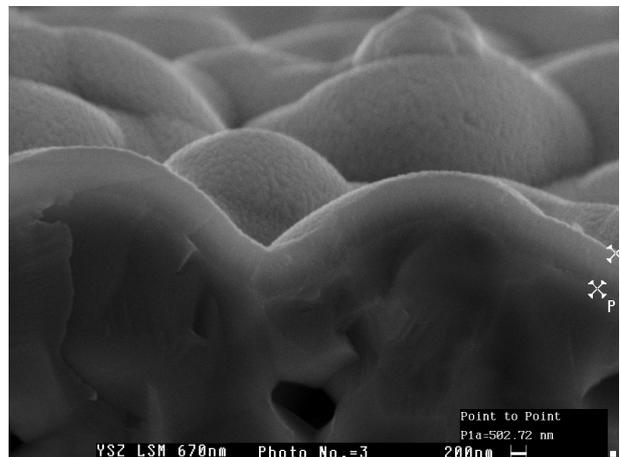
(a)



(b)



(c)



(d)

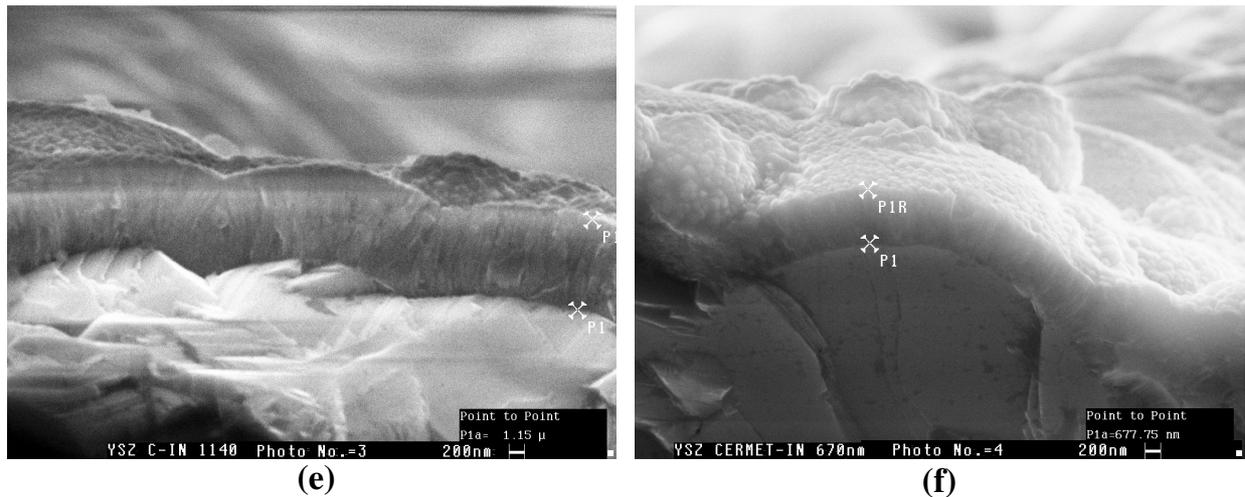


Fig.II.11. Micrographies MEB des couches minces de YSZ déposées par ALD à 300°C sur LSM et NiO-YSZ. (a) surface d'une couche de 990 nm de YSZ déposée sur LSM, (b) agrandissement de (a), (c) vue sur fracture de (a), (d) vue sur fracture d'une couche de 540 nm de YSZ déposée sur LSM, (e) vue sur fracture d'une couche de 1130 nm de YSZ déposée sur NiO-YSZ, (f) vue sur fracture d'une couche de 670 nm déposée sur NiO-YSZ.

La morphologie des couches minces de YSZ élaborées par ALD a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures II.11 (a) et II.11 (b) montrent les micrographies MEB de la surface d'une couche de 990 nm de YSZ déposée sur LSM. Les films de zircone yttrée sont denses, sans porosité apparente, bien couvrants et très uniformes. La vue sur fracture des dépôts de YSZ élaborés sur LSM (figures II.11 (c) et II.11 (b)) et sur cermet (figures II.11 (e) et II.11 (f)) montre que le dépôt suit parfaitement la rugosité et les dénivellations de la surface des substrats poreux sans pénétrer à l'intérieur de ceux-ci quelle que soit l'épaisseur du film déposé. Ainsi, la porosité initiale de la cathode et de l'anode n'est plus visible sur la surface du dépôt de YSZ, ce qui constitue un aspect fondamental pour l'application SOFC. Il faut aussi souligner le fait que bien que l'ALD soit une méthode permettant de réaliser des dépôts qui épousent parfaitement les formes du substrat, le temps suffisamment court de mise en contact des précurseurs et du substrat prévient la diffusion dans les pores du substrat. En effet, les précurseurs réagissent avec les premiers sites disponibles à la surface du substrat et sont « purgés » avant de pouvoir atteindre les pores internes. Ainsi, le dépôt n'a lieu qu'en surface et permet de combler progressivement les pores superficiels.

II.3.4.1.3. Composition des couches de YSZ- Analyse EDS

Afin de déterminer la composition des couches minces de YSZ, des mesures par EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* ; Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) ont été effectuées. Un exemple de spectre obtenu pour un film de zircone yttriée élaboré par ALD sur LSM est présenté dans la figure II.12.

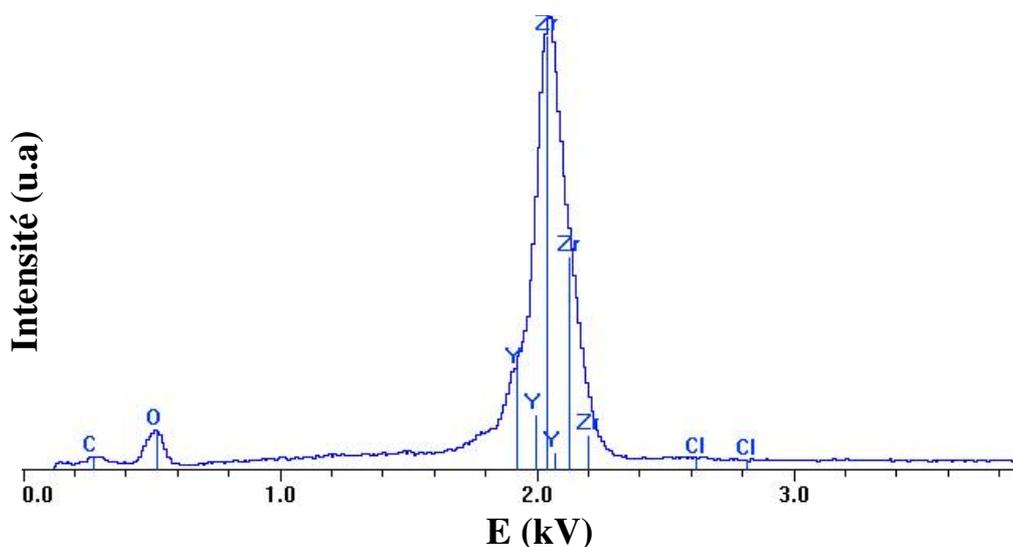


Fig.II.12. Spectre EDS (15 keV) d'une couche mince de 990 nm de YSZ déposée sur LSM par ALD à 300°C

Les pics relatifs au zirconium et à l'yttrium sont très proches, la quantification des compositions molaires des oxydes de zirconium et d'yttrium ne peut donc être évaluée avec une erreur inférieure à 10%. La teneur en yttrium dans les dépôts est de 10 ± 1 mol%. Les taux d'impuretés sont bas : $\leq 1,7$ at% pour le chlore et 0 at% pour le carbone. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues précédemment par TOF-ERDA (Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis) [35], au Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki.

II.4. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Des couches minces de YSZ et CGO, en considérant les deux électrolytes séparément ou comme un système bicouche, ont été réalisées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en collaboration avec le Laboratoire de Sciences et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy. De l'acier inoxydable (acier inoxydable 430, Goodfellow) et du manganite de lanthane dopé au strontium (LSM, Indec) ont été utilisés comme substrats. L'élaboration de ces matériaux a fait l'objet de la thèse de Monsieur Pascal Briois [64].

II.4.1. Présentation et principe de la méthode

La pulvérisation cathodique fait partie du groupe des techniques PVD (*physical vapor deposition*). C'est une technique qui a été très largement appliquée au niveau industriel dans l'élaboration d'une grande variété de revêtements, sur de grandes surfaces, visant à améliorer les propriétés optiques, les résistances à l'usure, à la corrosion et au frottement ainsi que les propriétés électriques [65].

Les procédés PVD consistent à déposer par condensation un matériau produit par une émission de matière à partir d'une cible composée des éléments constituant le matériau à déposer.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, une cible (cathode) est bombardée par des ions produits par un plasma. Un gaz plasmagène, généralement l'argon, est introduit dans la chambre de réaction. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et le substrat conduit à la création d'un plasma composé principalement d'ions Ar^+ et d'électrons. Les ions Ar^+ , accélérés par le champ électrique, bombardent la cible et provoquent sa pulvérisation sous la forme d'un nuage d'atomes. Ces atomes sont pulvérisés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se condenser sur le substrat placé en face de la cible pour former une couche mince. Sous l'effet du bombardement ionique, des électrons secondaires sont également émis par la cible. Ces électrons jouent un rôle important dans la stabilisation du plasma (figure II.13).

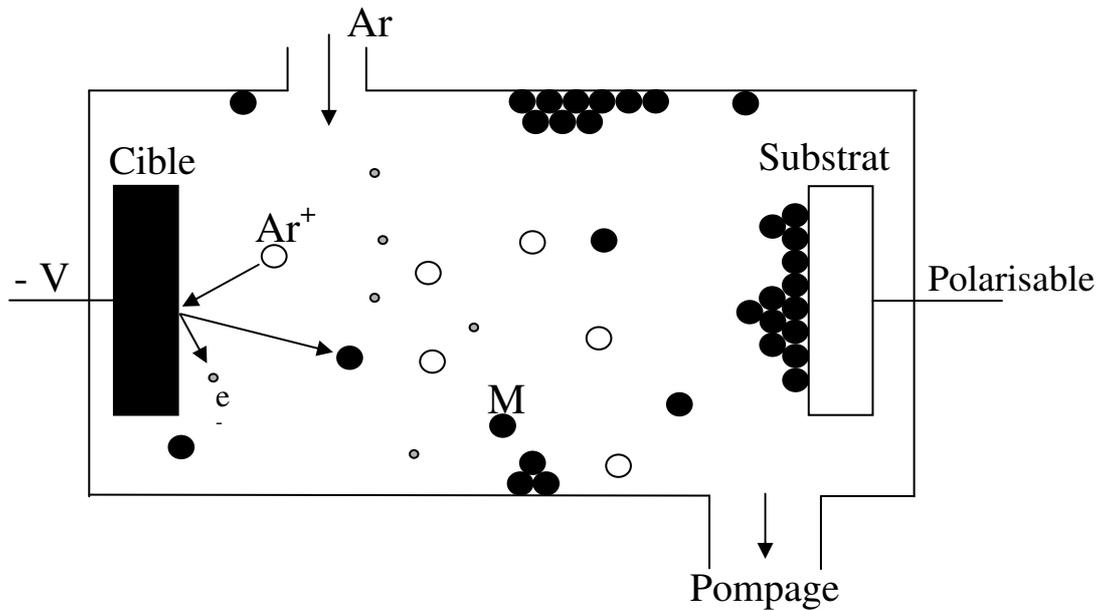


Fig.II.13. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est une technique assez simple à mettre en œuvre, permettant d'obtenir des dépôts de bonne qualité. Néanmoins, ce procédé est limité par de faibles vitesses de croissance et un bas taux d'ionisation dans le plasma. Le développement de la pulvérisation cathodique magnétron a permis de pallier ces limitations.

La pulvérisation cathodique magnétron consiste à créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible qui confine les électrons secondaires émis au voisinage de la cathode, augmentant le taux d'ionisation du gaz plasmagène dans cette région.

Ce fort taux d'ionisation obtenu grâce à la configuration magnétron induit de plus importantes vitesses de pulvérisation et par conséquent une augmentation de la vitesse de croissance sur le substrat. Un autre avantage des décharges de type magnétron est qu'elle permet de maintenir la décharge à de plus faibles pressions de travail que dans le cas de la configuration classique (10^{-3} mbar contre 10^{-2} mbar) [66].

La configuration magnétron permet d'obtenir des dépôts reproductibles, d'épaisseurs et de morphologies quasiment uniformes mais néanmoins contrôlées [67]. Cependant, le confinement par le champ magnétique des électrons au centre de la cible entraîne une usure localisée/hétérogène de celle-ci ce qui compromet ses caractéristiques électriques.

La pulvérisation de la cible diffère suivant le type de matériau à déposer. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, permet uniquement l'emploi de

matériaux conducteurs, alors que la pulvérisation cathodique magnétron en mode radio fréquence (RF) utilise aussi bien des cibles électriquement isolantes que des cibles métalliques oxydées [65 ; 68].

Dans le cas de la pulvérisation magnétron en condition réactive, les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec les molécules d'un gaz réactif (l'oxygène dans le cas de la synthèse d'oxydes) ajouté au gaz porteur.

Le problème de cette technique réside dans l'interaction des molécules gazeuses réactives avec la cible ce qui induit un changement de surface de la cathode. Cette contamination de la cible est généralement accompagnée d'une diminution du taux de pulvérisation.

Dans la pulvérisation magnétron en mode radiofréquence, la polarisation alternative de la cible est nécessaire. Les ions positifs du plasma percutent la surface de la cible éjectant un mélange d'oxygène, de métal et d'oxydes métalliques qui vont se condenser sur le substrat [65].

II.4.2. La pulvérisation cathodique magnétron pour les SOFC

Plusieurs travaux ayant pour objectif l'élaboration de couches minces d'électrolyte pour les SOFC par pulvérisation cathodique magnétron ont été reportés dans la littérature. L'élaboration de couches minces de zircone yttrée, aussi bien par pulvérisation cathodique en mode RF [69-72] qu'en condition réactive [73-76] a largement été étudiée. Les couches minces de YSZ élaborées par ces deux techniques sont généralement homogènes, de grandes surfaces, denses et dépourvues de fissures et craquelures. Les vitesses de dépôt obtenues pour le dépôt de YSZ dans le cas de la pulvérisation cathodique en mode RF sont inférieures à 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ alors que la pulvérisation cathodique en condition réactive permet d'atteindre des vitesses de l'ordre de 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ [65]. Des électrolytes autres que YSZ ont aussi été déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Ainsi, Gourba et coll. ont déposé des couches minces (0,5 à 5,5 μm) et denses de cérine gadolinée sur des substrats en verre par pulvérisation cathodique en condition réactive [38 ; 78]. Honegger et coll. ont déposé par la même technique une bicouche constituée de 1 μm de cérine dopée à l'oxyde d'yttrium sur 5 μm de YSZ. Des couches minces de cérine dopée à l'oxyde de samarium ont également été déposées par pulvérisation cathodique en mode RF sur des substrats de Ni-YSZ afin de diminuer les

surtensions anodiques [79]. Une étude concernant le dépôt par pulvérisation cathodique d'électrolytes de gallate de lanthane en vue de l'application SOFC a été publiée par Singh et coll. [80]. Wang et Barnett ont réduit la résistance interfaciale électrode-électrolyte en déposant par pulvérisation cathodique en condition réactive une couche intermédiaire de 50 nm d'oxyde de bismuth dopé à l'yttrium entre l'électrolyte YSZ et différents matériaux cathodiques tels que la cobaltite de lanthane dopé au strontium [73 ; 81; 82].

Bien que la pulvérisation cathodique ait été le plus souvent appliquée à l'élaboration de couches minces d'électrolytes solides, il existe dans la littérature de nombreux exemples de synthèse de matériaux poreux ou denses d'électrodes tels que le manganite de lanthane [83 ; 84], la cobaltite de lanthane [85] et le nickelate de lanthane [86].

II.4.3. Elaboration de couches minces de YSZ et CGO par pulvérisation cathodique magnétron

Des couches minces de YSZ et de CGO ainsi que des bicouches composées de ces deux électrolytes ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en collaboration avec le Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy. Les paramètres utilisés dans l'élaboration de ces matériaux ont été mis au point lors des travaux de thèse de Messieurs Emmanuel Gourba [37] et Pascal Briois [64]. Le LSM, le composite NiO-YSZ et l'acier inoxydable ont été utilisés comme substrats.

Toutes les bicouches ont été élaborées de telle sorte que la couche mince de CGO soit directement déposée sur le substrat puis recouverte d'un film mince de YSZ :

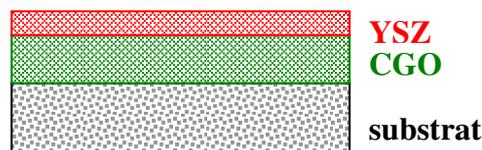


Fig.II.14. Représentation schématique d'une bicouche YSZ-CGO.

II.4.3.1. Paramètres agissant sur la vitesse de dépôt et les propriétés microstructurales

II.4.3.1.1. *Rugosité du substrat*

Si la surface du substrat présente des irrégularités telles que des inclusions ou des particules étrangères, des nucléations préférentielles et des croissances incontrôlées peuvent avoir lieu et entraîner l'apparition de structures aberrantes. Afin d'obtenir une couche de bonne qualité, il faut que le substrat soit bien poli, propre et homogène [87].

II.4.3.1.2. *Rendement de pulvérisation S*

Le rendement de pulvérisation correspond au nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement va dépendre de la nature de la cible (matériau, état de surface), de la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif), de l'énergie des ions incidents et de l'angle d'incidence. Il ne dépend ni de la température de la cible, ni de l'état des particules incidentes (ionisées ou pas).

La notion de rendement est importante dans la mesure où elle permet de prévoir les vitesses de dépôts pour un matériau cible donné [87].

II.4.3.2. Paramètres expérimentaux

Les dépôts de zircone stabilisée à l'yttrium ainsi que ceux de l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

Elaboration de YSZ

- cible : alliage de zirconium et d'yttrium Zr-Y (84-16) % at ;
- distance cible-substrat : 50 mm ;
- débit d'oxygène : $2,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
- débit d'argon : de 40 à 61 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, permettant d'atteindre une pression totale dans la chambre de réaction de l'ordre de 0,75 et 1,25 Pa, respectivement ;
- courant de décharge de 0,5 A en courant pulsé de fréquence 20 kHz

La vitesse moyenne de dépôt obtenue pour les couches de YSZ est de 540 nm.h^{-1} .

Elaboration de CGO

- cible : alliage de cérium et de gadolinium Ce-Gd (90-10) % at ;
- distance cible-substrat : 50 mm ;
- débit d'oxygène : $2,5 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$;
- débit d'argon : de 40 à $70,5 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, permettant d'atteindre une pression totale dans la chambre de réaction de l'ordre de 0,75 et 1,30 Pa, respectivement ;
- courant de décharge de 0,5 A en courant pulsé de fréquence 20 kHz.

La vitesse moyenne de dépôt obtenue pour les couches de CGO est de 210 nm.h^{-1} .

II.4.3.3. Aspects structuraux et microstructuraux

II.4.3.3.1. *Analyse par diffraction des rayons X*

La figure II.15 compare les diffractogrammes des rayons X d'une bicouche composée d'une couche mince de $1,35 \mu\text{m}$ de CGO déposée sur un substrat d'acier inoxydable et recouverte de 990 nm de YSZ à ceux obtenus pour les monocouches correspondantes de CGO et YSZ élaborées séparément. Aussi bien la bicouche que les monocouches ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et sont bien cristallisées même pour une température de dépôt relativement faible (de l'ordre de $80 \text{ }^\circ\text{C}$). Les monocouches de cérium dopée au gadolinium et de zircone yttrée présentent une structure de type cubique à faces centrées ([88] et [89], respectivement) dont les raies caractéristiques sont retrouvées sur le diffractogramme de la bicouche. Les tailles moyennes des cristallites calculées par la formule de Scherrer pour CGO et YSZ sont respectivement de 29 et 22 nm dans la bicouche, alors qu'elles sont de l'ordre de 22 nm dans la monocouche de CGO et 18 nm dans la monocouche de YSZ.

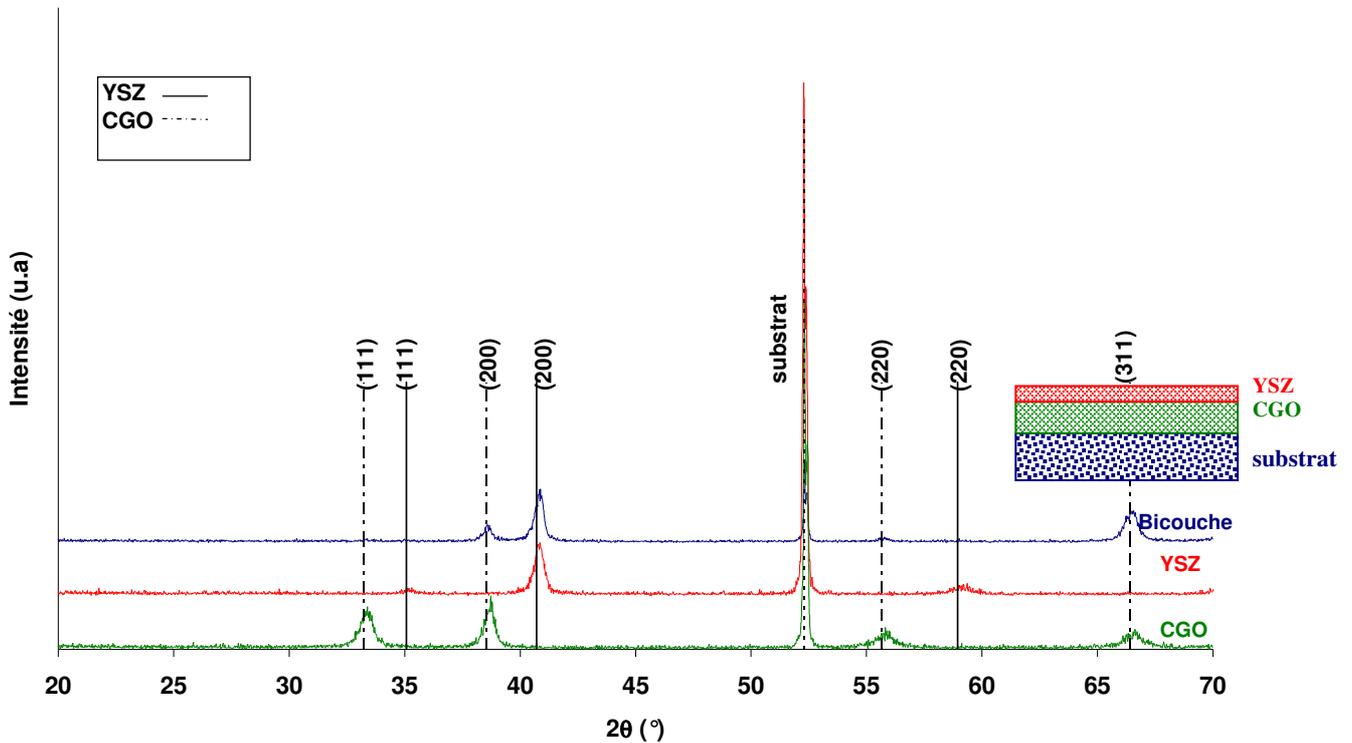


Fig.II.15. Diffractogrammes d'une bicouche de YSZ-CGO et des monocouches correspondantes (1,35 μm de CGO et 990 nm de YSZ) déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

La figure II.16 montre l'évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de l'épaisseur des couches minces de YSZ et CGO dans la bicouche. Il apparaît que les intensités relatives des pics correspondant à CGO et à YSZ ne suivent pas l'évolution de l'épaisseur dans la bicouche. Ainsi, pour les raies (111) et (220) de CGO cubique [88], le pic obtenu pour la bicouche 1 est plus intense que pour la bicouche 2 alors que cette dernière présente une épaisseur de CGO plus importante. On observe le même type de comportement pour la raie de YSZ [89], pour laquelle l'intensité la plus importante est obtenue pour la bicouche qui contient le moins de YSZ (bicouche 3). Ainsi, bien que toutes les bicouches aient été préparées dans les mêmes conditions, leurs structures cristallines présentent des différences importantes. Etant donné l'impact important que peuvent avoir les caractéristiques structurales d'un matériau sur ses propriétés électriques, ces différences pourraient entraîner des problèmes lors des caractérisations électriques de ces couches minces.

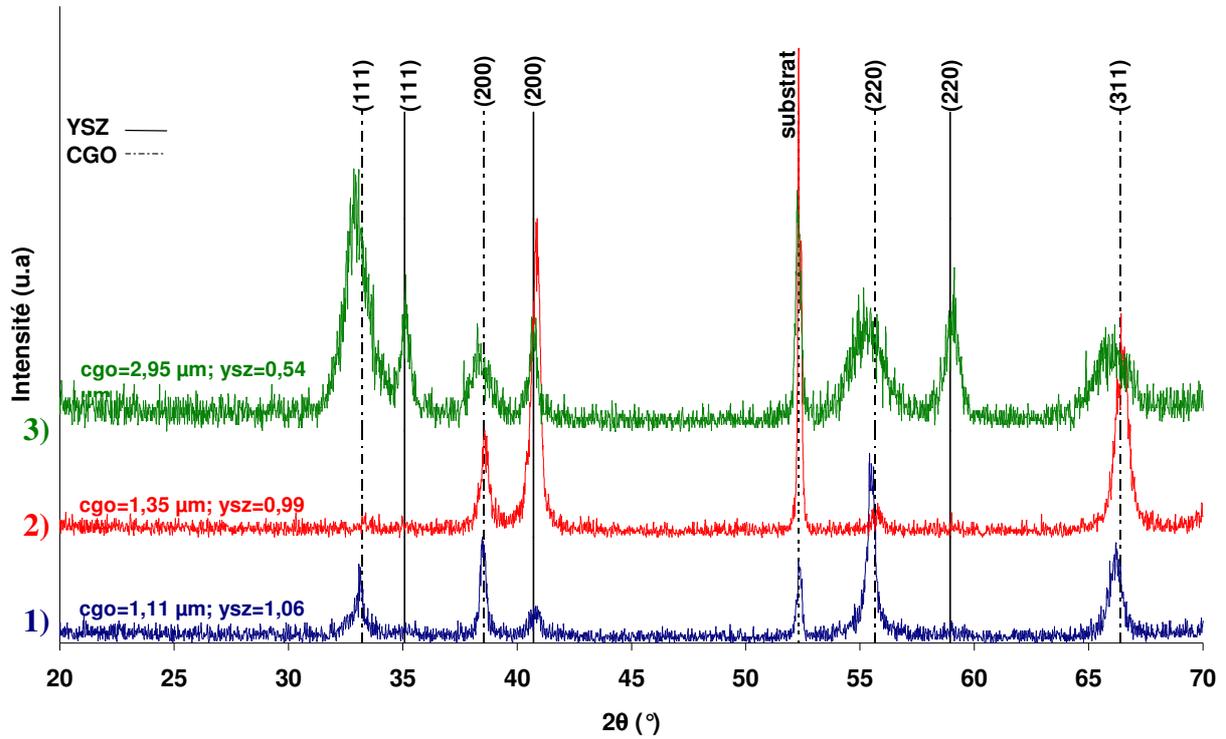


Figure II.16. Evolution de l'allure des diffractogrammes relatifs aux bicouches de YSZ-CGO en fonction de l'épaisseur. Couches minces déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

II.4.3.3.2. Morphologie- Analyse par MEB

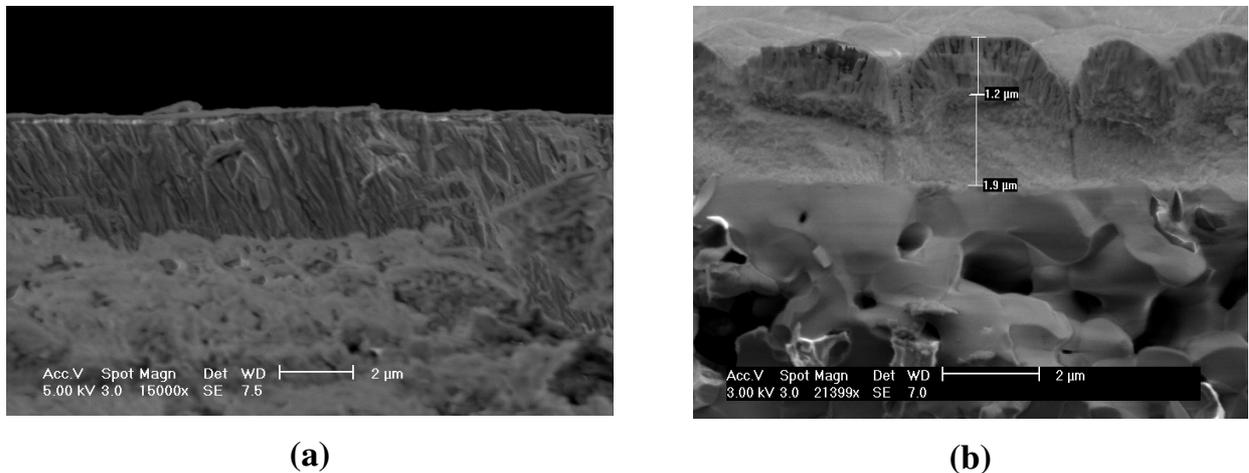


Fig.II.17. Micrographies MEB de bicouches YSZ-CGO déposée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (a) sur acier inoxydable (190 nm de YSZ sur 5 µm de CGO), (b) sur NiO-YSZ (1,2 µm de YSZ sur 1,9 µm de CGO).

Les micrographies MEB présentées sur la figure II.17 montrent la vue sur fracture de deux bicouches élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. La figure II.17 a) correspond à une bicouche composée d'une couche de CGO de 5 µm d'épaisseur déposée sur acier inoxydable et recouverte d'un film de YSZ de 190 nm. La couche de CGO déposée sur acier inoxydable présente une structure fortement colonnaire alors que celle réalisée sur NiO-YSZ (figure II.17 b)), d'épaisseur 1,9 µm, semble plus compacte. D'autre part, la couche de YSZ relative à la bicouche sur NiO-YSZ est dense mais présente une structure plutôt colonnaire. La microstructure des dépôts semble donc changer suivant le matériau déposé et le substrat utilisé.

II.5. Dépôt par chemical bath deposition (CBD)

Dans l'optique d'une technique de dépôt à faible coût, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de CeO_2 et Gd_2O_3 par la méthode du dépôt chimique en solution. Des substrats en verre et en acier inoxydable ont été recouverts.

II.5.1. Introduction bibliographique

Le dépôt chimique en solution ou *Chemical Bath Deposition* (CBD) est l'analogie en solution du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température ($< 100\text{ °C}$). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des sélénures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [90 ;91].

La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par simple immersion dans un bain où, comme pour la CVD, tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps.

Contrairement aux techniques sous vide, la CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température. Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché. Comme la conductivité électrique du substrat n'est pas une condition nécessaire, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt ($< 100\text{ °C}$) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques.

L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel [90; 92], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS (CuIn(Ga)Se_2) sur des surfaces allant jusqu'à 1 m^2 [93].

Le dépôt par CBD est basé sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction. Lorsque cette entité est un électron, on parle de CBD redox ou de «*electroless deposition*» (ED), si c'est un ligand (la valence de l'élément ne change pas), il s'agit de CBD d'échange de ligand ou «*liquid phase*

deposition » (LPD). Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et qu'un élément chimique est échangé, la méthode est souvent simplement appelée « *chemical bath deposition* » [94].

II.5.2. Synthèse d'oxydes par CBD

Jusqu'aux années 1980, seuls quelques cas de dépôt d'oxydes ont été cités dans la littérature. Des oxydes tels que PbO_2 , MnO_2 et Ti_2O_3 [95 ;96] ont été élaborés par CBD redox alors que l'oxyde d'indium a été déposé par hydrolyse [97].

L'introduction de la *Liquid phase deposition* (LPD- CBD d'échange de ligand) à la fin des années 1980, a permis d'étendre le dépôt de couches minces d'oxydes au silicium [98], au zirconium [99] ou au vanadium [100].

Des couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'yttrium ont été déposées sur des substrats de silicium à partir de l'hydrolyse à 80 °C d'une solution métastable de sulfate de zirconium et sulfate d'yttrium en présence d'urée dont le rôle est de favoriser et d'amorcer l'hydrolyse des espèces métalliques. Les films de ZrO_2 dopé avec Y_2O_3 sont continus, d'épaisseur uniforme (environ 3 nm/heure) et amorphes. Un recuit à 500 °C permet d'obtenir un dépôt complètement cristallisé [101].

L'oxyde de cérium a aussi été synthétisé par dépôt chimique en solution. Edington et coll. [102] ont déposé des couches minces de CeO_2 (40 à 250 nm ; 10 nm/min) en immergeant des feuilles de cuivre préalablement traitées par de l'acide sulfurique dans un bain contenant une solution aqueuse de nitrate de cérium et d'eau oxygénée. En dessous de 150 nm d'épaisseur, les dépôts obtenus sont adhérents, semblent relativement denses et homogènes, mais sont craquelés et fissurés pour des épaisseurs plus importantes. Bien que les auteurs aient observés des pics par diffraction des rayons X, aucune fiche JCPDS ne correspond au dépôt obtenu. Y. Kobayashi et Y. Fujiwara [103] ont directement formé des films de CeO_2 cristallin sur des substrats de nickel (Ni déposé sur des feuilles de cuivre par dépôt galvanostatique) trempés dans une solution aqueuse de nitrate de cérium à une température comprise dans la gamme 30-70 °C (6,7 nm/min à 50 °C et 22 nm/min à 70 °C, la vitesse augmentant avec la température). L'analyse XPS des couches déposées a montré que bien que le dépôt soit majoritairement formé d'oxyde de cérium (IV), la surface était recouverte de groupements hydroxyles.

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous intéresser à l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium, en adoptant un processus initialement étudié par Izaki et coll. [92] pour le dépôt de couches d'oxydes de zinc en utilisant une réaction de réduction des ions nitrate dans une solution aqueuse contenant le sel nitrate du composé à déposer en présence de diméthylamineborane (DMAB, $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$). Ces auteurs ont déposé par ce procédé des films d'oxyde de zinc [104-106], d'oxyde d'indium [107] et d'oxyde de cérium [92]. Ce procédé de dépôt en solution s'apparente à la technique dite *Electroless Deposition* (ED) car il y a échange d'électrons lors de la réduction des ions nitrate par le DMAB. Les couches minces de CeO_2 élaborées par Izaki et coll. [92] ont été directement déposés sur un substrat en verre à 60°C à partir d'une solution de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en présence de DMAB qui joue le rôle d'agent réducteur de l'ion nitrate. La vitesse de dépôt varie en fonction de la concentration en DMAB et atteint environ $7,7 \text{ nm/min}$ pour une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle que soit la concentration en DMAB, les dépôts obtenus sont cristallins, avec la structure cubique de CeO_2 . Une concentration de DMAB comprise entre $0,005$ et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à des surfaces de dépôt lisses alors qu'une valeur de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ donne une surface avec beaucoup d'irrégularités.

Emploi du DMAB comme agent réducteur des ions nitrate

Dans le cas d'un dépôt d'oxyde par « *electroless deposition* », l'ion métallique est réduit, non pas par une source de courant extérieure, mais par l'électron libéré par la réaction d'oxydation de l'agent réducteur. Le diméthylamineborane (DMAB) est un agent réducteur important utilisé dans les procédés d'*electroless deposition* des métaux, alliages et semi-conducteurs. L'industrie de la microélectronique est une application importante du dépôt par *electroless deposition* basé sur le DMAB, où il est étudié comme remplaçant des techniques sous vide en raison du faible coût de sa mise en œuvre et de la basse température de travail [108].

Dans le cas du dépôt d'oxyde de zinc, Izaki et coll. [106] ont tenté de présenter un mécanisme pour le dépôt chimique du ZnO et ont suggéré que la réaction de réduction des ions nitrate (qui est conduite par la réaction d'oxydation du DMAB) joue un rôle important dans la formation de l'oxyde.

II.5.3. Dépôt d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium par CBD

II.5.3.1. Dépôt d'oxyde de cérium

II.5.3.1.1. *Montage expérimental utilisé*

Le substrat, accroché à une tige de verre, est plongé dans un béccher contenant la solution aqueuse des précurseurs chimiques qui est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le bain chimique est placé dans un bain-marie thermostaté.

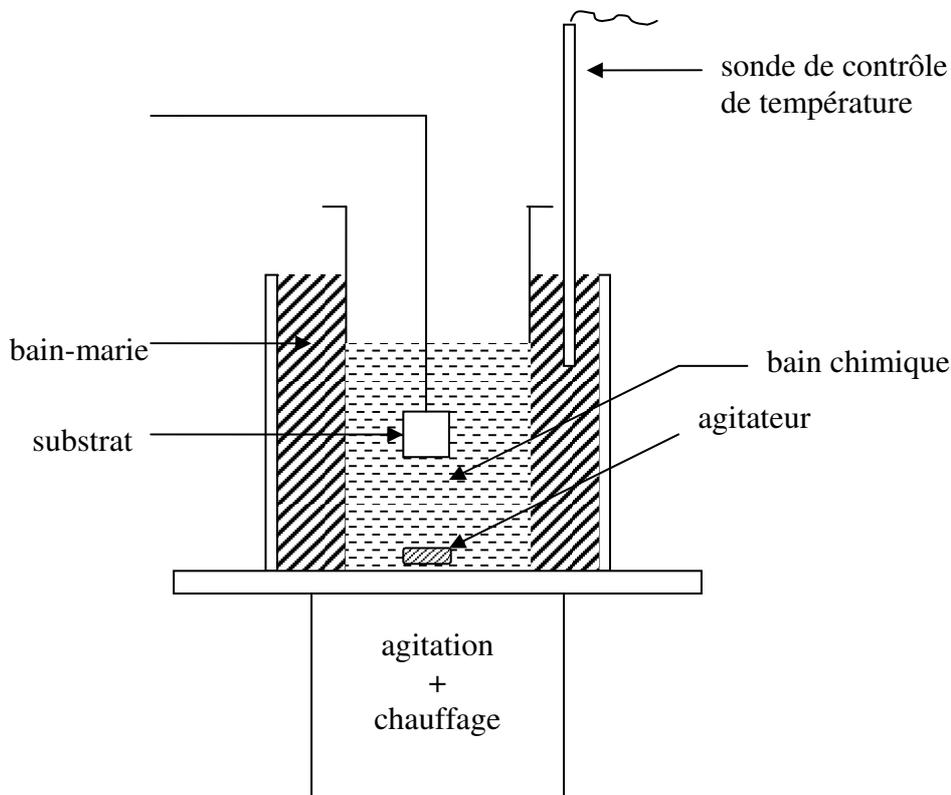


Fig.II.18. Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.

II.5.3.1.2. *Conditions expérimentales*

L'oxyde de cérium a été déposé en reprenant les paramètres étudiés par Izaki et coll. [92].

La solution de dépôt est une solution aqueuse de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99,5%) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de diméthylamineborane, DMAB ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, Alfa Aesar) de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est de 4,30 et la

température de dépôt est fixée à 60 °C. Des plaques de verre ou d'acier inoxydable (acier inoxydable 430 ou AISI-316 L, Goodfellow) de 2 x 2 cm² ont été utilisées comme substrats.

Avant d'être immergés dans la solution de travail, les substrats ont été lavés à l'acétone et à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 5 minutes avant d'être activés par un procédé de catalyse Pd/Sn utilisé en industrie [109] et qui est composé d'une étape de sensibilisation (SnCl₂.H₂O, 1 g.L⁻¹; HCl 37 %, 0,1 mL.L⁻¹) et une étape d'activation (PdCl₂, 0,1g.L⁻¹; HCl 37 %, 0,1mL.L⁻¹). Les substrats en verre ont été préalablement traités dans de l'acide chromique alors que les substrats en acier inoxydable ont été polis (tapis SiC Mecaprex 1200).

II.5.3.1.3. Prévision thermodynamique

Dans le but de déterminer les espèces susceptibles de se former et de vérifier la faisabilité du dépôt de l'oxyde de cérium dans les conditions de notre solution de travail, le diagramme de Pourbaix du système cérium-eau (figure II.19) a été tracé à l'aide du code de calcul Jchess 2.0 [110; 111] pour une température de 60 °C et une concentration 0,01 mol.L⁻¹ de nitrate de cérium. Le calcul thermodynamique par Jchess 2.0 tient compte de toutes les espèces présentes en solution aqueuse. D'après le diagramme de Pourbaix, il apparaît donc qu'il est bien possible de déposer l'oxyde de cérium CeO₂ quel que soit le pH de la solution.

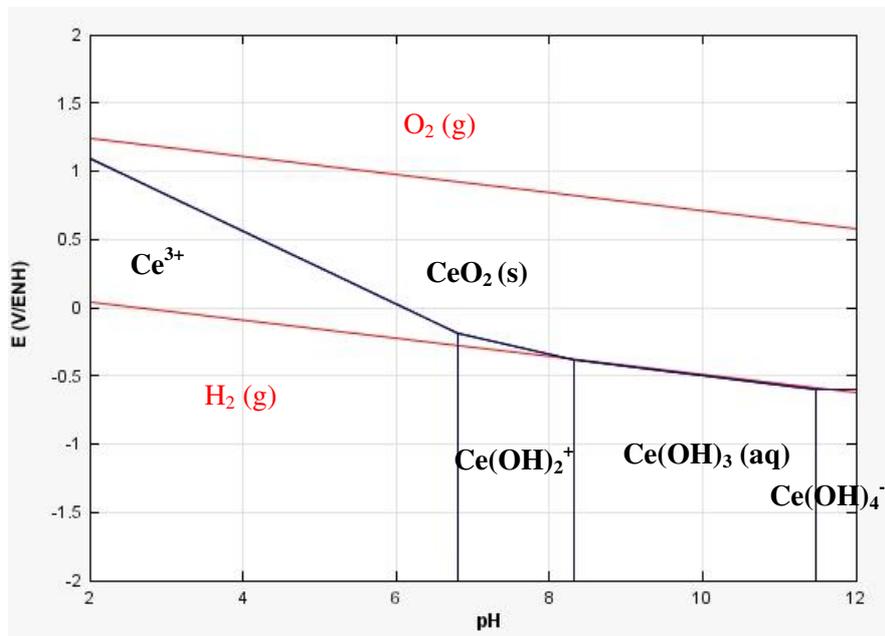


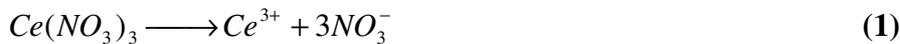
Fig.II.19. Diagramme de Pourbaix¹ du système Ce-eau à 60 °C avec [Ce]= 0,01 mol.L⁻¹.

¹ Calculs réalisés en collaboration avec Carine Mansour du LECA UMR 7575

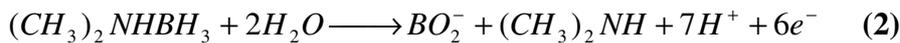
Rôle du DMAB

Le rôle que joue le DMAB dans la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 n'a pas été démontré par Izaki et coll. [92]. Ces auteurs se réfèrent à des travaux antérieurs relatifs au dépôt de ZnO [106]. Pour Izaki et coll., le DMAB permet de réduire les ions nitrate dont la réduction jouerait un rôle important dans la formation de l'oxyde de zinc en fournissant des ions hydroxyde. Par analogie avec leurs travaux [106], les réactions chimiques suivantes peuvent être écrites :

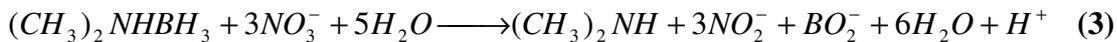
En solution aqueuse, le nitrate de cérium se dissocie selon la réaction suivante :



En présence du DMAB, les systèmes redox en présence sont:



La réaction chimique résultante de (1) et (2) donne :



Les réactions proposées par Izaki et coll. ne permettent pas d'expliquer de quelle façon le Ce^{3+} s'oxyde en Ce^{4+} . De plus, la réaction (3) résultante vient contredire leur raisonnement puisqu'une acidification de la solution a lieu sous l'effet de la formation de protons H^+ . Néanmoins, nous avons constaté expérimentalement que l'ajout du DMAB à une solution de nitrate de cérium provoque une légère basification de la solution de travail. Concernant l'oxydation du cérium, il est vraisemblable, en comparant les potentiels redox des systèmes O_2/O^{2-} (1,23 V/ENH [111']) et NO_3^-/NO_2^- (0,58 V/ENH, calculé pour les conditions de travail citées plus haut), que l'oxygène joue le rôle d'oxydant et permet, en accord avec le diagramme de Pourbaix de la figure II.19 d'obtenir directement CeO_2 .

Des travaux seront poursuivis au laboratoire pour élucider ces mécanismes qui sont d'une grande importance pratique pour effectuer des dépôts à bas coût. Ils n'ont pas pu être développés dans le cadre strict de ce mémoire de thèse.

II.5.3.1.4. Analyse par MEB et EDS

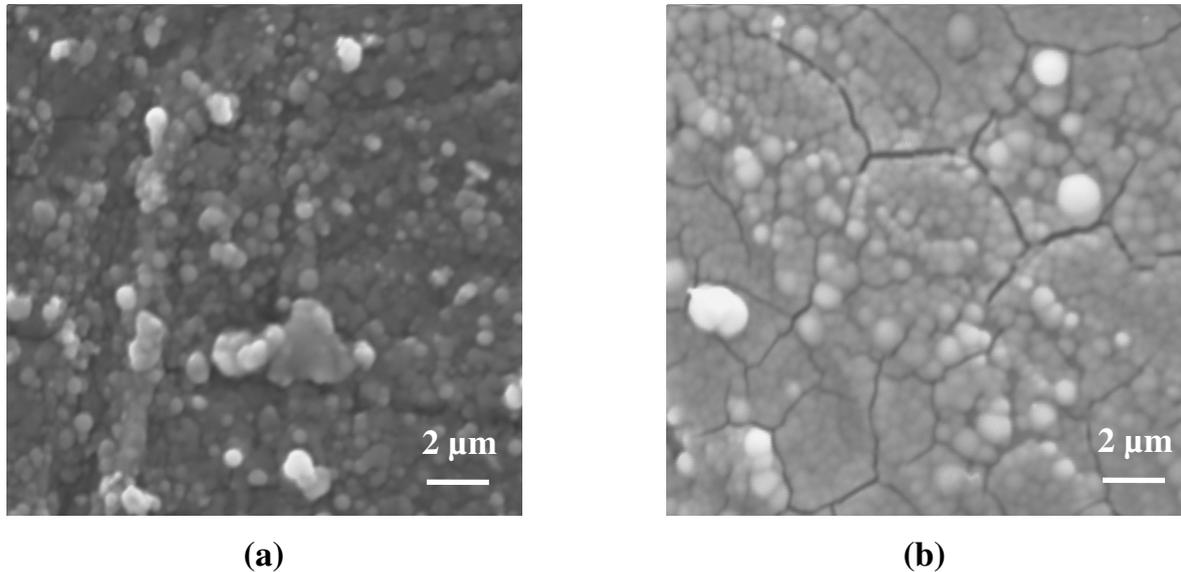


Fig.II.20. Micrographies MEB des couches minces d'oxyde de cérium déposées par CBD à 60°C sur acier inoxydable. (a) surface d'une couche après 2 heures d'immersion (~330 nm), (b) surface d'une couche après 6 heures d'immersion (~1000 nm).

Les dépôts obtenus sont de couleur blanchâtre lors de leur retrait de la solution de dépôt et virent au jaune pâle après séchage à l'air libre. Si l'activation chimique (procédé Pd/Sn) n'est pas effectuée, aucun dépôt n'est obtenu. L'épaisseur des films a été évaluée par microscopie électronique à balayage sur les tranches des dépôts. Elle varie entre 330 et 1000 nm et dépend du temps d'immersion dans le bain. La vitesse de croissance est de l'ordre de 2,8 nm/min. Cette vitesse, obtenue pour une concentration de DMAB de 0,01 mol.L⁻¹, est inférieure à celles déterminées par Izaki et coll. [92] qui trouvent des vitesses de 4,7, 5,8 et 7,7 nm/min pour des concentrations en DMAB de 0,005, 0,05 et 0,1 mol.L⁻¹, respectivement.

Les micrographies MEB représentées sur la figure II.20 correspondent aux dépôts obtenus à 60 °C sur des substrats d'acier inoxydable pour des temps d'immersion de 2 heures (environ 330 nm, figure II.20 a)) et 6 heures (environ 1 µm, figure II.20 b)).

Quelle que soit l'épaisseur, les dépôts obtenus recouvrent complètement la surface du substrat d'acier inoxydable. Sur la figure II.20 a), qui correspond à une épaisseur de 330 nm, le dépôt est relativement dense et la surface du dépôt est recouverte d'un grand nombre de petits grains de diamètres compris entre 0,5 et 1 µm. Lorsque la couche déposée est plus épaisse (figure II.20 b)), des craquelures apparaissent à la surface du dépôt.

L'analyse des dépôts par EDS (figure II.21) a confirmé la présence de cérium et d'oxygène dans les couches déposées (les raies de Cr et Fe sont relatives au substrat d'acier inoxydable).

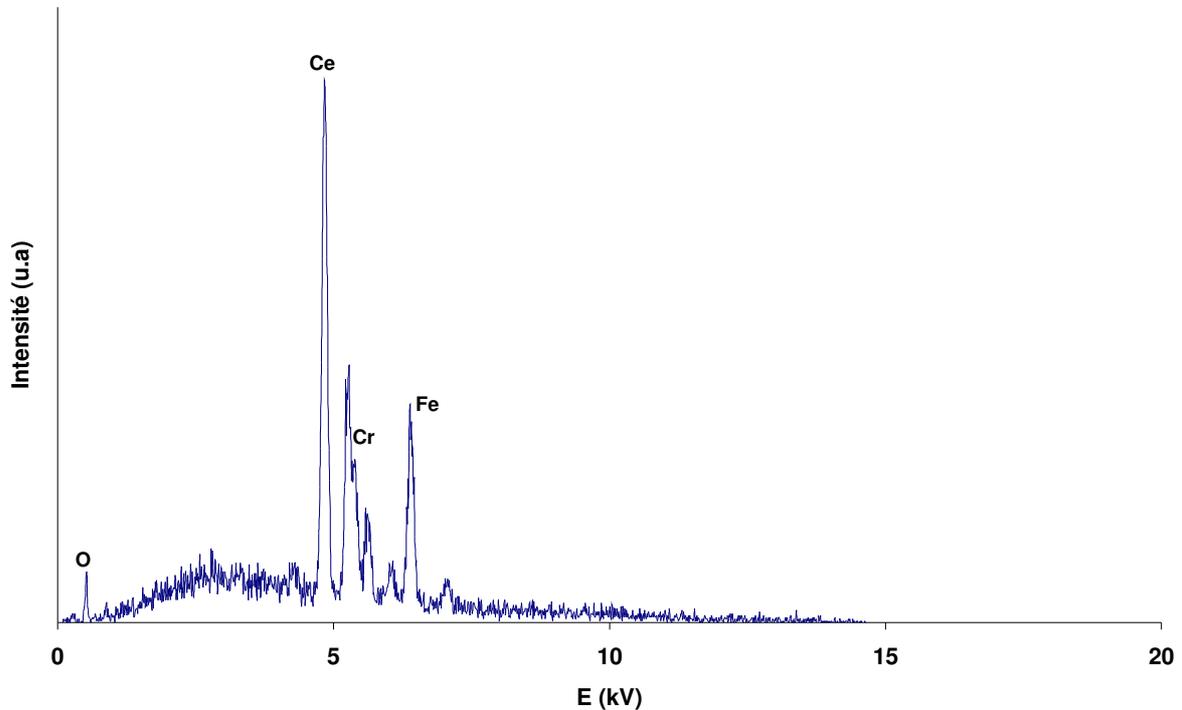


Fig.II.21. Spectre EDS (15 keV) d'une couche mince de $\sim 1 \mu\text{m}$ d'oxyde de cérium déposée sur acier inoxydable par CBD à 60°C .

II.5-3.1.5. Analyse par diffraction des rayons X

La figure II.22 montre le diffractogramme de rayons X obtenu pour un dépôt de $1 \mu\text{m}$ d'oxyde de cérium sur acier inoxydable (AISI-316L, Goodfellow). En plus des deux pics correspondant au substrat, le diffractogramme présente un pic très large vers $2\theta = 33^\circ$ qui correspond à la raie (111) de la phase cubique de CeO_2 [112]. Il est donc nécessaire de passer par une étape de recuit pour obtenir une meilleure cristallinité, ce qui n'est pas le cas de Izaki et coll. [92] qui obtiennent directement des couches bien cristallisées dans des conditions de dépôt identiques.

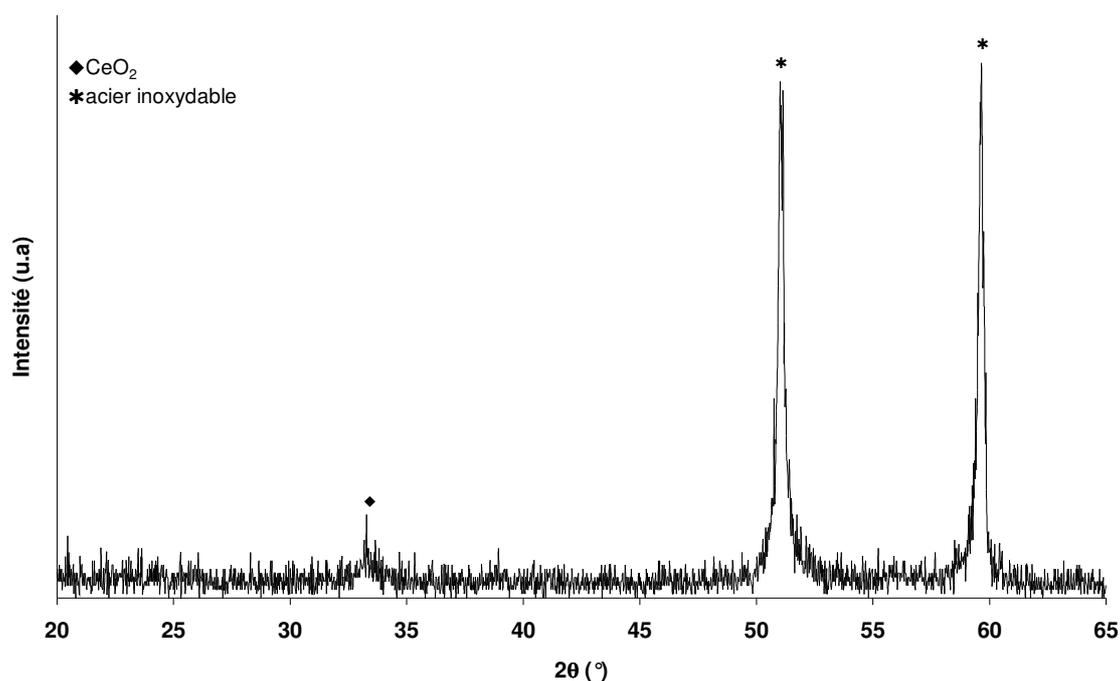


Fig.II.22. Diffractogramme des rayons X d'une couche mince de $\sim 1 \mu\text{m}$ d'oxyde de cérium déposée sur acier inoxydable par CBD à 60°C .

Afin de déterminer la température de cristallisation des dépôts, la structure cristallographique des dépôts obtenus a été étudiée par diffraction des rayons X en fonction de la température entre 25 et 800°C , par palier de 25°C . Sur la figure II.23 a), il est possible de distinguer, dès 25°C , trois pics correspondant à la phase cubique de l'oxyde de cérium [112] à $28,59^\circ$, $33,13^\circ$ et $47,56^\circ$. Au-dessus de 600°C , un grossissement important des cristallites est observé (figure II.23 b)).

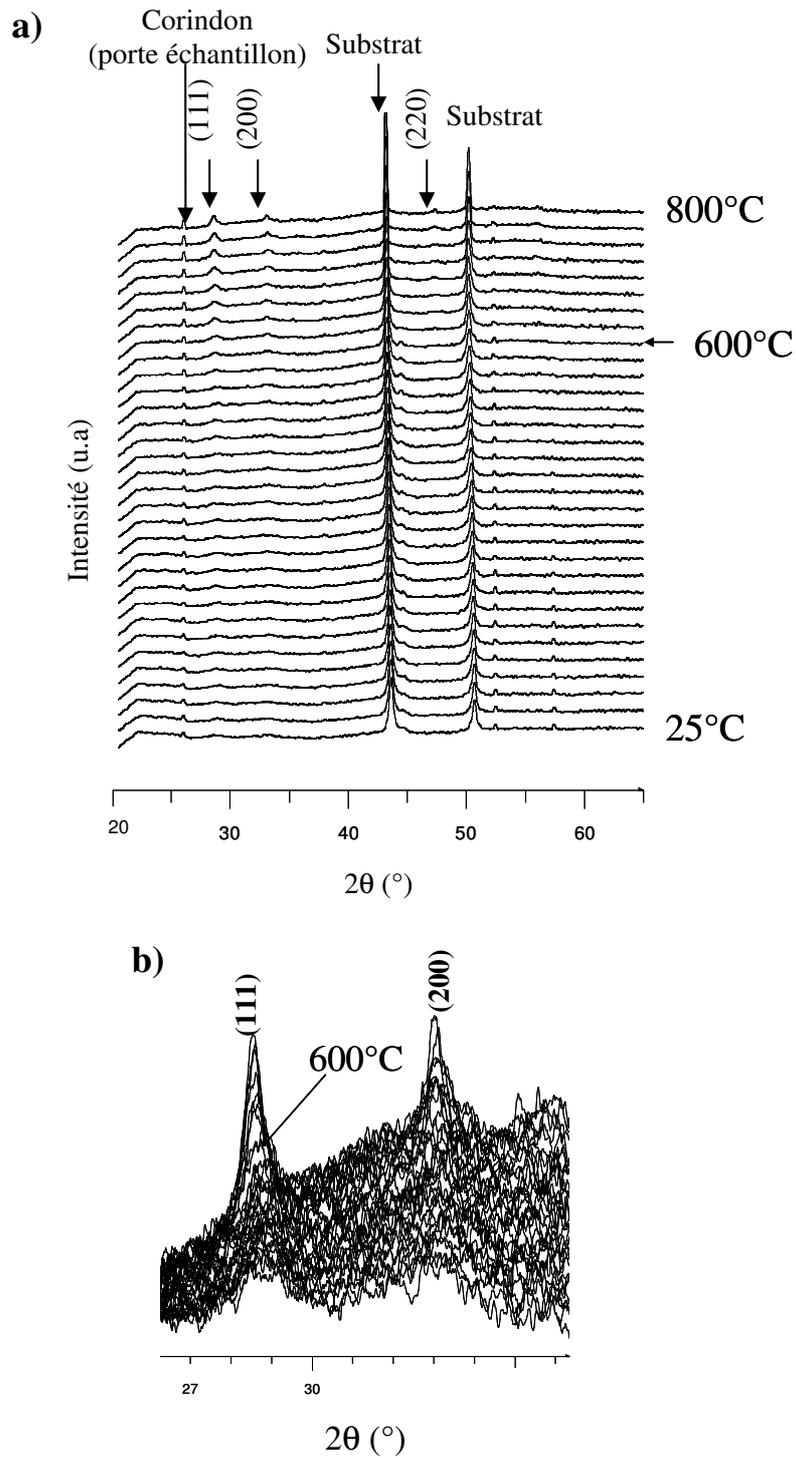


Fig.I.23.a) diffractogrammes des rayons X en fonction de la température d'une couche mince de $\sim 1 \mu\text{m}$ d'oxyde de cérium déposée sur acier inoxydable par CBD à 60°C, b) grossissement des cristallites à 600 °C.

II.5.3.2. Dépôt d'oxyde de gadolinium

L'oxyde de gadolinium présente un grand intérêt pour les applications microélectroniques ainsi qu'en solution solide avec la cérite, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-0,5x}$, comme électrolyte pour les SOFC à température intermédiaire. Des couches minces de Gd_2O_3 ont déjà été synthétisées par diverses méthodes telles que le dépôt assisté par faisceau ionique binaire (*dual ion beam deposition*) [113 ; 114], la MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) [115] et plus récemment par ALD [116]. Des techniques de dépôt moins coûteuses ont aussi été explorées : du Gd_2O_3 cubique a été obtenu après traitement thermique de films minces d'hydroxyde de gadolinium amorphe élaborés par électrodépôt [117]. Néanmoins, ce matériau n'a encore jamais été élaboré par CBD. Etant donné l'intérêt porté à l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium comme composant des SOFC à température intermédiaire, nous nous sommes intéressés lors de cette étape au dépôt d'oxyde de gadolinium en adaptant les paramètres utilisés pour la synthèse de CeO_2 dans le but de tenter ultérieurement de déposer du CGO par cette méthode moins onéreuse.

II.5.3.2.1. *Prévision thermodynamique*

Les conditions expérimentales mises en place pour le dépôt de l'oxyde de cérium ont été reprises pour l'oxyde de gadolinium.

Afin d'étudier la faisabilité de cette synthèse, le diagramme potentiel-pH du système Gd-eau (figure II.24) a été tracé pour une température de 60 °C et une concentration en gadolinium de 0,01 mol.L⁻¹ en utilisant le code de calcul Jchess 2.0 [110; 111] de la même façon que pour l'oxyde de cérium. Le diagramme de Pourbaix de la figure II.24 montre qu'à défaut de précipiter directement le Gd_2O_3 , il est possible de précipiter l'hydroxyde de gadolinium pour un pH supérieur à 6 dans les conditions choisies pour notre solution de travail.

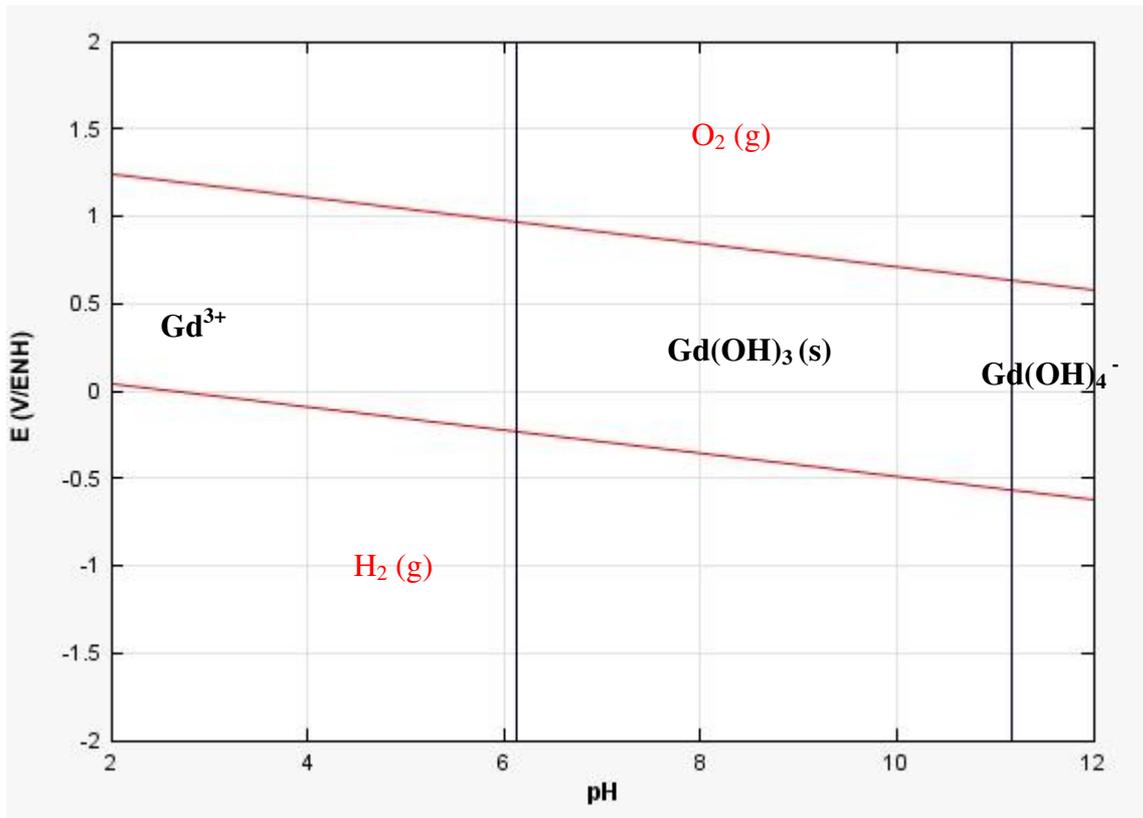


Fig.II.24. Diagramme de Pourbaix du système Gd-eau à 60 °C avec $[Gd] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.5.3.2.2. Conditions expérimentales

Le bain chimique de dépôt consiste en une solution aqueuse de nitrate de gadolinium ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99,9%) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de DMAB ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, Alfa Aesar) de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La température de dépôt est fixée à 60 °C et la solution obtenue a un pH compris entre 6,6 et 6,8. Dans ces conditions, on doit former l'hydroxyde de gadolinium d'après le diagramme de Pourbaix de la figure II.24.

Le montage expérimental ainsi que les substrats utilisés sont les mêmes que pour le dépôt de CeO_2 . Les substrats sont aussi activés par le procédé Pd/Sn.

II.5.3.2.3. Analyse par MEB et EDS

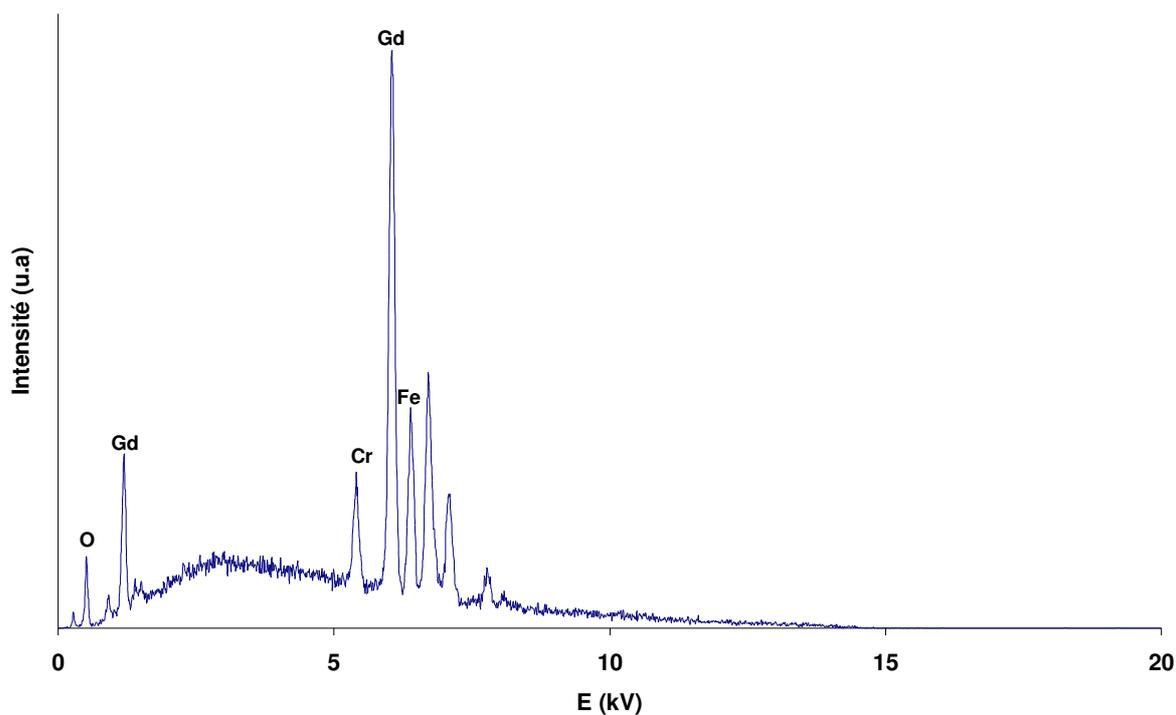


Fig.II.25. Spectre EDS (15 keV) d'une couche de $\sim 10 \mu\text{m}$ d'hydroxyde de gadolinium déposée sur acier inoxydable par CBD à 60°C à partir d'une solution contenant $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de DMAB et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

La figure II.25 montre le spectre EDS relatif à un dépôt d'hydroxyde de gadolinium obtenu pour une solution de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate de gadolinium et en DMAB. Les raies du chrome et du fer correspondent au substrat d'acier inoxydable. La présence de gadolinium et d'oxygène dans les couches déposées a été confirmée.

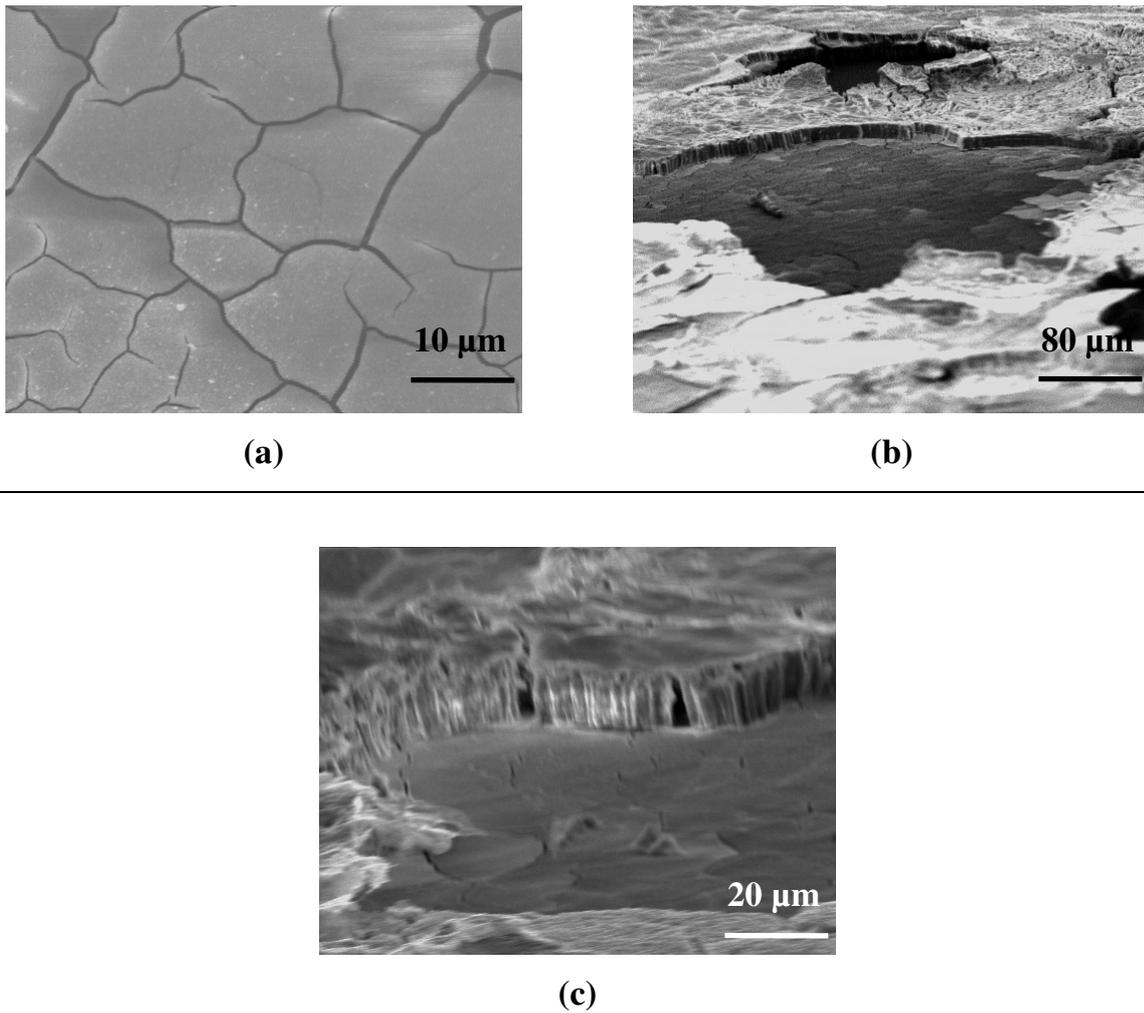


Fig.II.26. Micrographies MEB d'une couche d'hydroxyde de gadolinium déposée par CBD à 60 °C avec $[Gd(NO_3)_3]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DMAB]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur acier inoxydable pour un temps d'immersion de 6 heures. (a) surface de la couche, (b) crevasse, (c) agrandissement de (b).

Les micrographies MEB représentées sur la figure II.26 correspondent à une couche d'hydroxyde de gadolinium déposée sur acier inoxydable à partir d'une solution contenant $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de DMAB et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de $Gd(NO_3)_3$ pour un temps d'immersion de six heures. La surface de la couche obtenue (figure II.26 a)) présente des craquelures qui forment des écailles agglomérées entre elles. La figure II.26 b) montre une crevasse due au départ d'une écaille dont l'agrandissement est représenté sur la figure II.26 c). Sur ces deux figures il est possible de voir que le départ de cette écaille révèle la présence d'une autre couche d'hydroxyde de gadolinium. Le dépôt est donc formé de plusieurs strates successives

présentant une structure de type colonnaire. L'épaisseur de la couche déposée après six heures d'immersion est d'environ 10 μm ce qui donne une vitesse de dépôt de l'ordre de 28 nm/min. Afin de mieux comprendre l'influence de certains paramètres sur la croissance et la morphologie des couches déposées, nous avons fait varier le temps d'immersion et les concentrations en DMAB et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

Influence du temps de dépôt

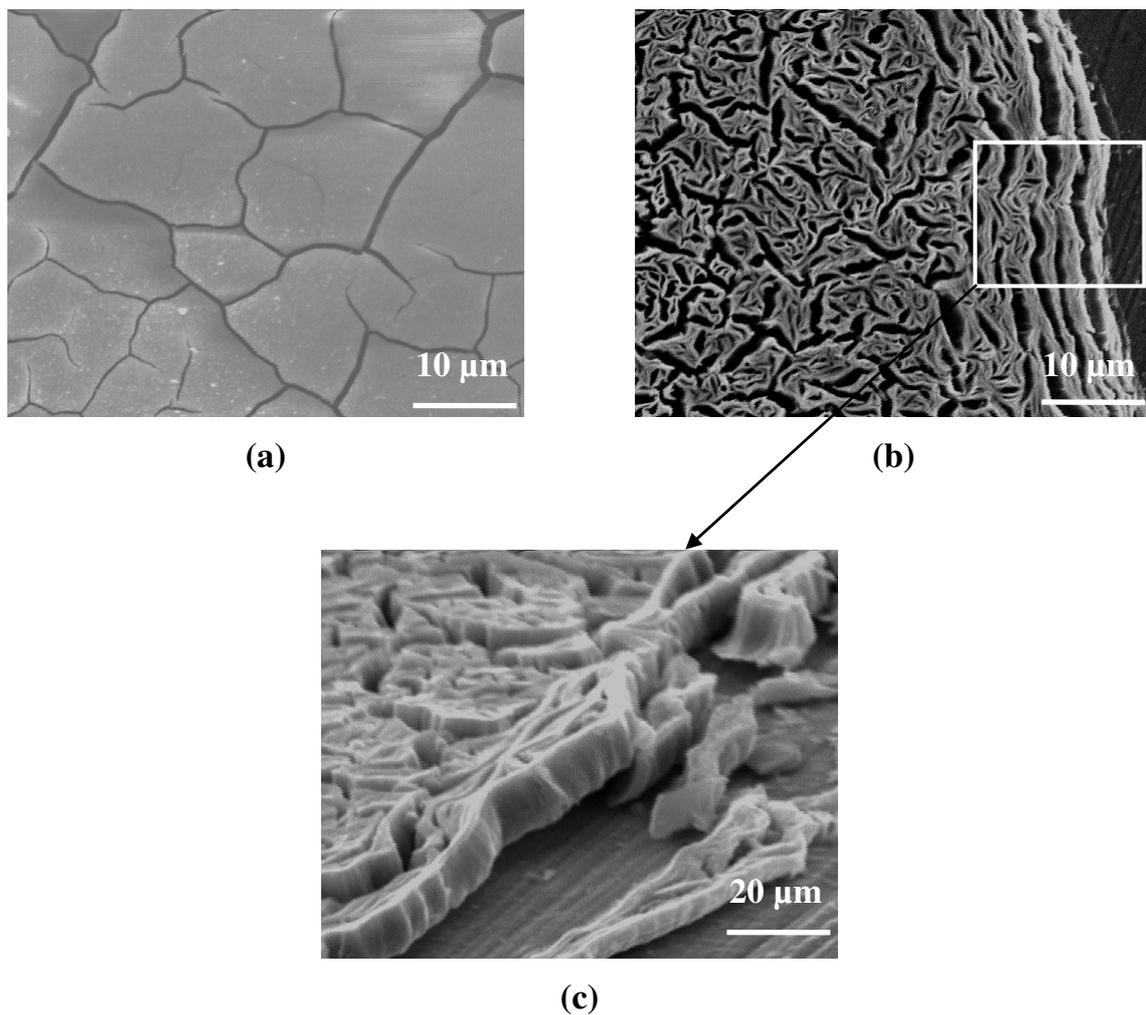


Fig.II.27. Micrographies MEB d'une couche d'hydroxyde de gadolinium déposée par CBD à 60°C avec $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{DMAB}]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sur acier inoxydable. (a) surface de la couche pour un temps d'immersion de 6 heures, (b) et (c) surface de la couche pour un temps d'immersion de 1 heure.

Les micrographies présentées sur les figures II.27 a) et II.27 b) correspondent à un dépôt sur acier inoxydable d'hydroxyde de gadolinium par CBD pour 6 heures et 1 heure d'immersion, respectivement. Contrairement à la couche déposée en 6 heures, le dépôt obtenu après une heure d'immersion n'est pas couvrant (voir l'agrandissement de la figure II.27 c)) et présente une morphologie dentelée et ajourée constituée d'une seule couche et non pas d'une superposition de couches comme c'est le cas pour une immersion de 6 heures (figure II.26 c)).

L'épaisseur du film déposé est de l'ordre de 3 μm ce qui correspond à une vitesse de croissance de 50 nm/min. Après six heures d'immersion, la couche déposée devrait théoriquement présenter une épaisseur de l'ordre de 18 μm , or l'épaisseur réellement obtenue est de 10 μm . La vitesse de croissance n'est donc pas constante dans le temps, mais la microstructure non plus. En effet, le dépôt obtenu après 1 heure d'immersion n'est ni couvrant ni compact. Il est donc probable que, pour un dépôt de 6 heures, la matière vienne d'abord combler les interstices, ce qui ralentirait la croissance de la couche. Une autre explication pourrait être que la première couche d'hydroxyde de gadolinium vient se déposer sur le substrat en acier inoxydable dont la surface a été activée chimiquement par le procédé Pd/Sn, alors que les couches qui viendront se déposer par la suite rencontreront une surface modifiée par le dépôt entraînant probablement ainsi une diminution de la vitesse de croissance.

Influence de la concentration de DMAB

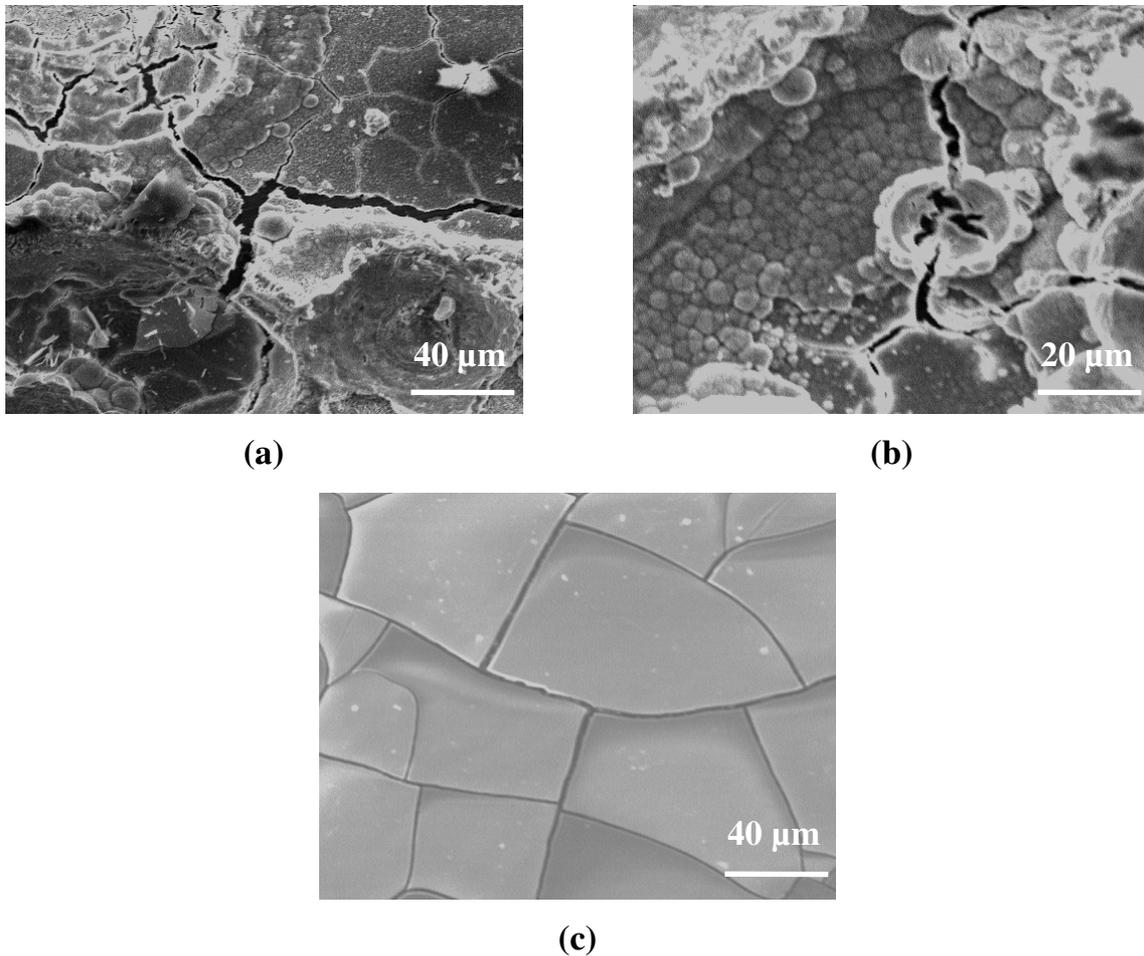


Fig.II.28. Micrographies MEB d'une couche d'hydroxyde de gadolinium déposée par CBD sur acier inoxydable à 60°C avec $[Gd(NO_3)_3]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et 6 heures d'immersion. (a) et (b) surface de la couche pour $[DMAB]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) surface de la couche pour $[DMAB]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les figures II.28 a) et II.28 b) correspondent à la surface d'un dépôt d'hydroxyde de gadolinium obtenu pour une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de DMAB avec deux agrandissements différents. Le film déposé semble formé de plusieurs billes de nucléi de diamètre $\sim 3 \mu\text{m}$ agglomérées entre elles (figure II.28 b)) alors que la surface de la couche obtenue pour une solution $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de DMAB est constituée d'un assemblage d'écailles dont la surface est lisse et compacte (figure 27 c)). Pour la concentration en DMAB la plus

élevée ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), l'épaisseur du dépôt est de $4 \mu\text{m}$ alors qu'elle est de $10 \mu\text{m}$ pour la solution $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Il semblerait donc que dans notre cas, l'augmentation de la concentration de DMAB tende à diminuer la vitesse de dépôt, contrairement à ce qu'avaient observé Izaki et coll. dans le cas du dépôt de CeO_2 [92].

Influence de la concentration de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

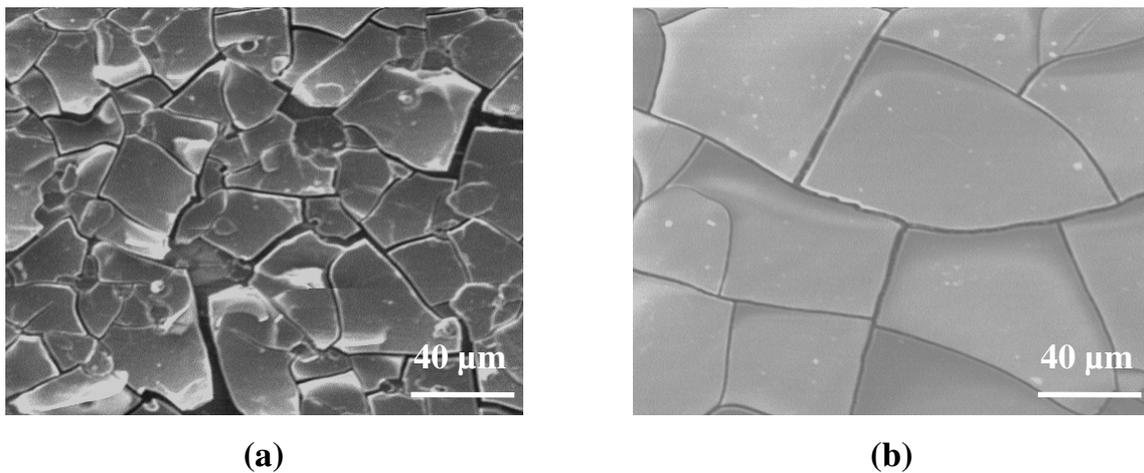
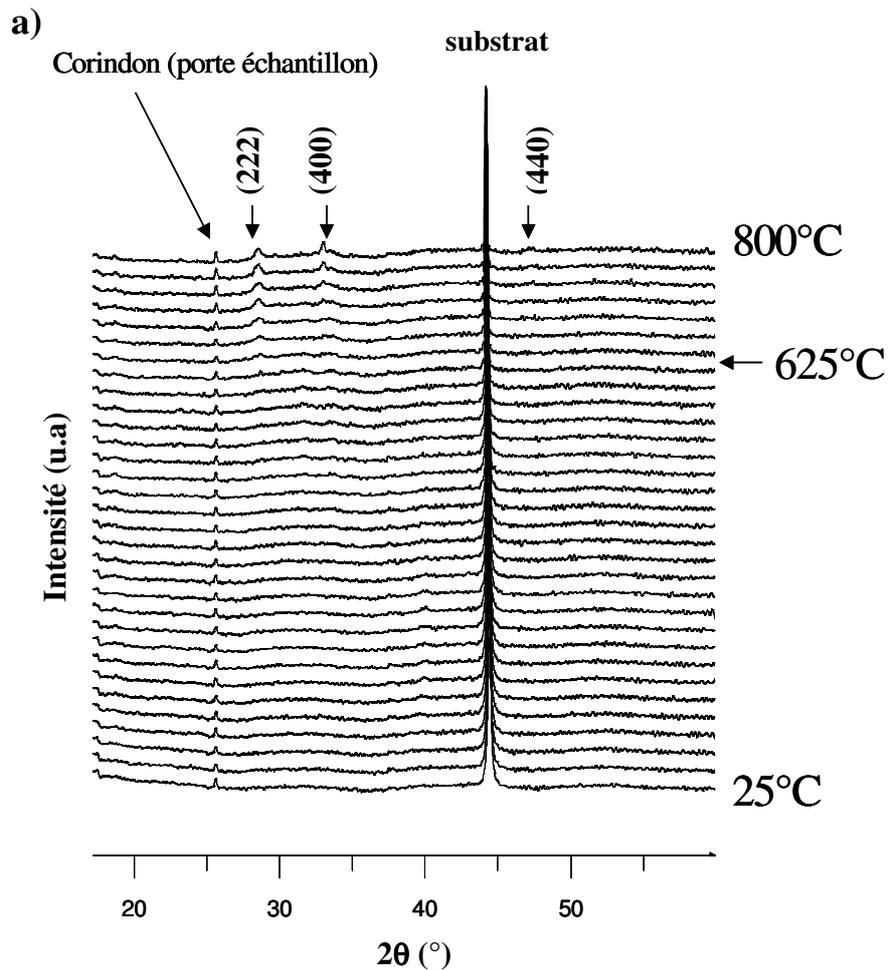


Fig.II.29. Micrographies MEB d'une couche d'hydroxyde de gadolinium déposée par CBD sur acier inoxydable à 60°C avec $[\text{DMAB}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et 6 heures d'immersion. (a) surface de la couche pour $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) surface de la couche pour $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La comparaison des micrographies MEB des surfaces des dépôts réalisés avec des solutions de travail de concentrations en $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ différentes, montrent que les deux couches sont craquelées et formées d'un assemblage d'écailles, mais que celles-ci sont deux fois plus petites lorsque la concentration en nitrate de gadolinium est deux fois plus importante (figure II.29 a)). Une hypothèse serait que, pour une concentration de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, on apporte plus de matière et plus rapidement vers le substrat, empêchant un arrangement plus compact et plus lisse des nucléi. L'épaisseur obtenue est pratiquement la même ($\sim 10 \mu\text{m}$) quelle que soit la concentration en $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$.

II.5.3.2.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'étude thermodynamique des dépôts réalisés ayant montré que seul l'hydroxyde de gadolinium pouvait être déposé, nous avons procédé à une étude de la structure des couches déposées par diffraction des rayons X en fonction de la température (entre 25 et 800 °C, paliers de 25 °C) afin de déterminer la température de formation de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 . On peut voir sur la figure II.30 a), et plus clairement sur la figure II.30 b), que le Gd_2O_3 se forme à 625 °C. On peut alors distinguer trois contributions principales correspondant à la phase cubique de l'oxyde de gadolinium [118] vers 28,58 °, 33,11 ° et 47,53 °.



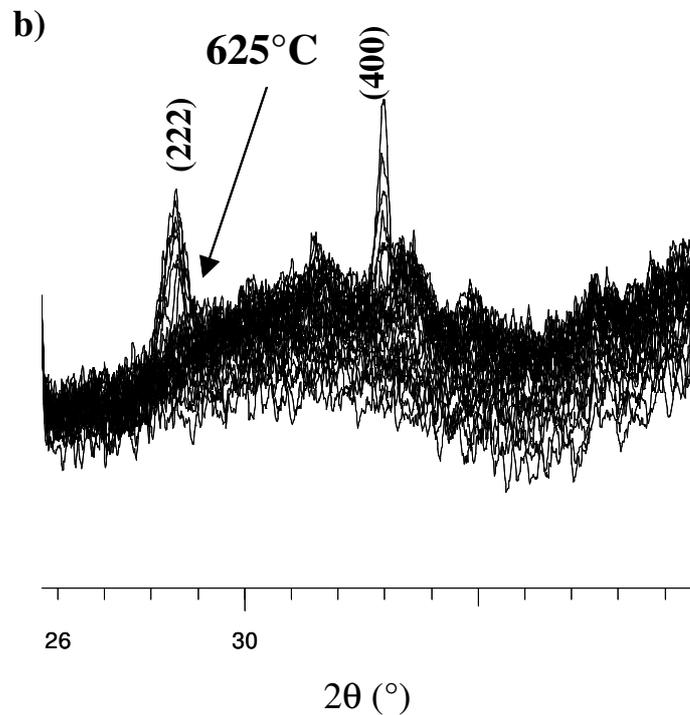


Fig.II.30. a) Recherche de la température de formation de Gd_2O_3 par diffraction des rayons X, b) recristallisation de Gd_2O_3 à 625 °C.

II.6. Conclusion

Des couches minces de YSZ, CGO, CeO_2 et Gd_2O_3 ont été élaborées sur des substrats poreux (LSM, NiO-YSZ) et denses (acier inoxydable et silicium) par trois techniques différentes : deux techniques d'élaboration sous vide, l'une chimique, l'ALD et l'autre physique, la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et une méthode de dépôt chimique en solution, la CBD. Cette étude nous a permis de mettre en évidence et de comparer les principales caractéristiques de ces méthodes d'élaboration.

Si la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive permet d'atteindre des vitesses 20 fois supérieures à celles observées pour l'ALD, (540 contre 25,5 nm/h pour YSZ), les couches minces élaborées par ALD présentent de meilleures propriétés microstructurales. En effet, l'ALD a permis d'obtenir, pour des épaisseurs inférieures à 1 μm , des dépôts très adhérents, très denses, couvrants, uniformes et exempts de microfissures, alors que la

pulvérisation cathodique a tendance à induire une croissance colonnaire qui affecte la densité du matériau. D'un point de vue cristallographique, nous avons pu constater que dans le cas des électrolytes bicouches YSZ-CGO élaborés par pulvérisation cathodique, bien que tous les dépôts obtenus soient cristallisés, les propriétés structurales varient d'un échantillon à un autre et les intensités des raies évoluent aléatoirement avec l'épaisseur. En comparaison, l'ALD permet d'obtenir des dépôts directement cristallisés à des températures relativement basses (300 °C) et présentant des caractéristiques structurales identiques quelle que soit l'épaisseur. Néanmoins, même si l'ALD semble donner des couches de bien meilleure qualité que celles réalisées par pulvérisation cathodique, ses très faibles vitesses de croissance empêchent de l'envisager pour des matériaux d'électrolyte dont l'épaisseur serait supérieure à 2 ou 3 μm . Le choix de la technique d'élaboration dépend donc de l'application visée. Ainsi, pour l'élaboration de couches submicroniques interfaciales (ou *overlayers*), l'ALD s'avère être une méthode de choix. Dans le cas de l'élaboration d'électrolytes bicouches, il est donc intéressant d'employer la pulvérisation cathodique pour la synthèse de couches minces de CGO d'épaisseurs comprises entre 1 et 5 μm puis de faire intervenir l'ALD pour la préparation du film ultramince de YSZ ($\leq 1 \mu\text{m}$). La comparaison des propriétés électriques de tels échantillons, où la couche bloquante de YSZ est élaborée soit par ALD soit par pulvérisation cathodique, sera abordée dans le chapitre III.

Avec l'ALD et la pulvérisation cathodique, une technique de dépôt chimique en solution a été abordée, la CBD. Des couches minces d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium ont été élaborées sur des substrats d'acier inoxydable. Ce travail constitue la première étape d'une étude visant à synthétiser la cérine dopée au gadolinium par un procédé moins onéreux.

Bien que cette technique permette d'atteindre des vitesses de croissance très importantes par rapport à celles obtenues par ALD (28 nm/min contre 0,31 nm/min pour Gd_2O_3 [119]), les couches obtenues présentent d'importantes craquelures malgré leur caractère couvrant. Ceci pourrait être amélioré par une meilleure optimisation des paramètres de dépôt tels que la concentration des précurseurs et le temps d'immersion dans le bain chimique. D'autre part, les dépôts d'oxyde de cérium obtenus sont, contrairement à ce que préconisait Izaki et coll. [92], faiblement cristallisés et nécessitent un recuit à 600 °C. Il faut aussi signaler qu'à la différence de l'ALD, le Gd_2O_3 ne peut pas être directement synthétisé par CBD et le passage par une phase de recuit à 625 °C s'impose. Une étape supplémentaire consistant à optimiser les différents paramètres de la synthèse par CBD s'avère donc nécessaire avant de passer à l'élaboration de la cérine dopée au gadolinium.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons la caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches de YSZ élaborées par ALD ainsi que des bicouches élaborées par pulvérisation cathodique. La difficulté de la mesure sur des tels échantillons sera mise en évidence.

Références

- [1] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, E. Gehain, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 373
- [2] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- [3] R. Ihringer, J. Van Herle, A.J. McEvoy, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proc. 5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1997) 340
- [4] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 229
- [5] K.L. Choy, in: W.E. Lee (Ed.), *British Ceramic Proc.*, 54 (1995) 65
- [6] D. Perednis, unpubl. Results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, (1998)
- [7] J.P. Dekker, V.E.J. Van Dielen, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 143
- [8] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films. U.S. Patent No. 4,058,430, 1977; Finnish pat. Appl., 1974
- [9] <http://www.planar.com/>
- [10] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
- [11] M. Ritala and M. Leskelä, in *Handbook of Thin Film Materials*, ed. Nalwa, H.S., Academic Press, New York, 1 (2002) 103
- [12] R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
- [13] M. Leskelä, M. Ritala, *Nanotechnology*, 10 (1999) 19
- [14] S. Haukka, E. L. Lakomaa, A. Root, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5085
- [15] S. Haukka, E. L. Lakomaa, T. Suntola, *Thin Solid Films*, 225 (1993) 280
- [16] S. Haukka, E. L. Lakomaa, O. Jylhä, J. Vilhunen, S. Hornytzkyj, *Langmuir*, 9 (1993) 3497
- [17] E. L. Lakomaa, *Appl. Surf. Sci.*, 75 (1994) 185
- [18] M. Lindblad, S. Haukka, A. Kytökivi, E. L. Lakomaa, A. Rautiainen, T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.*, 121/122 (1997) 286
- [19] C. Dücsö, N. Q. Khanh, Z. Horvath, I. Barsony, M. Utriainen, S. Lehto, M. Nieminen, L. Niinistö, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 683
- [20] M. Utriainen, S. Lehto, L. Niinistö, C. Dücsö, N. Q. Khanh, Z. E. Horvath, I. Barsony, B. Pécz, *Thin Solid Films*, 297 (1997) 39
- [21] M. Putkonen, thèse Helsinki University of Technology, Finlande, (2002)

- [22] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
- [23] T. Suntola, and M. Simpson, "Atomic Layer Epitaxy", London : Chapman and Hall New York, (1990)
- [24] T. Suntola, "Handbook of crystal growth 3: thin films epitaxy, Part B". Bristol, UK : D. T. J. Hurle, (1994)
- [25] T. Suntola : « surface chemistry of materials deposition at atomic layer level », *Appl. Surf. Sc.*, 112 (1997) 223
- [26] M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films*, 409 (2002) 138
- [27] H. Seim, H. Mölsä, M. Nieminen, H. Fjellvåg, L. Niinistö, *J. Mater.Chem.*, 7 (1997) 449
- [28] H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, L.-S. Johansson, *Appl.Surf. Sci.*, 112 (1997) 243
- [29] M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2340
- [30] M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3148
- [31] O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvåg, L. Niinistö, A. Kjekshus, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1781
- [32] O. Nilsen, *Growth of Thin Films of Functional Oxides with the ALCVD Method*, Ph.D. Thesis, University of Oslo, Oslo, (2003)
- [33] P. Myllymäki, M. Nieminen, J. Niinistö, M. Putkonen, K. Kukli, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 563
- [34] T.T Van, J.P. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 011907
- [35] M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinistö, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 442
- [36] C. Bernay, A. Ringuedé, P. Colomban, D. Lincot, M. Cassir, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1761
- [37] E. Gourba, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2004)
- [38] E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, , J. Päiväsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Ionics*, 9 (2003) 15
- [39] A. Salzer, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1557
- [40] M. Tammenmaa, H. Antson, M. Asplund, L. Hiltunen, M. Leskelä, L. Niinistö, E. Ristolainen, *J. Cryst. Growth*, 84 (1987) 151
- [41] J. Aarik, A. Aidla, A. Jaek, M. Leskelä, L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.*, 75 (1994) 33
- [42] J. Päiväsaari, Thèse, Helsinki University of Technology, Finlande, (2006)
- [43] M. Tiitta, L. Niinistö, *Chem Vap. Deposition*, 3 (1997) 167

- [44] M. Leskelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen, M. Tiitta, *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 91
- [45] T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 185
- [46] K. J. Eisentraut, R.E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254
- [47] M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 7 (2001) 44
- [48] R. Huang, A.H. Kitai, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 1450
- [49] M. Putkonen, L. Niinistö, *Top. Organomet. Chem.*, 9 (2005) 125
- [50] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2953
- [51] M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 9 (2003) 207
- [52] H. Mölsä, L. Niinistö, M. Utriainen, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 4 (1994) 389
- [53] M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, 193 (2002) 120
- [54] M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3141
- [55] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *NanoStructured Materials*, 8 (1997) 785
- [56] M. Ritala, M. Leskelä, *Applied Surface Science*, 75 (1994) 333
- [57] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition*, 6 (2000) 297
- [58] K. Kukli, K. Forsgren, J. Aarik, T. Uustare, A. Aidla, A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, A. Härsta, *J. Cryst. Growth*, 231 (2001) 262
- [59] M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 9 (2003) 207
- [60] M. Cassir, D. Lincot, F. Goubin, C. Bernay, Patent WO02053798 (2002)
- [61] M. Ylilammi, T. Ranta-aho, *Thin Solid Films*, 232 (1993) 56
- [62] Base de données JCPDS, fiche n° 82-1245
- [63] T. Nguyen, E. Djurado, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 191
- [64] P. Briois, Thèse, INPL, Nancy, (2005)
- [65] L. R. Pederson et al., *Vacuum*, 80 (2006) 1066
- [66] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum*, 56 (2000) 159
- [67] P. J. Kelly, J. O'Brien, R. D. Arnell, *Vacuum*, 74 (2004) 1
- [68] J. Will et al., *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- [69] S. Fujimura, A. Nagata, Isa H. Shinku, *J. Vac. Soc. Jpn*, 48 (2005) 184
- [70] P. Fedtke, M. Wienecke, M. C. Bunesco, T. Barfels, K. Deistung, M. Pietrzak, *J. Solid State Electrochem*, 8 (2004) 626

- [71] J. La OG, J. Hertz, H. Tuller, Y. Shao-Horn, *J. Electroceram*, 13 (2004) 691
- [72] A. Nishimoto, T. Miichi, A. Shinku. Nagata, *J. Vac. Soc. Jpn*, 48 (2005) 130
- [73] L. S. Wang, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 273
- [74] T. Tsai, S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3084
- [75] P. Briois, E. Gourba, A. Billard, A. Ringuedé, M. Cassir, *Ionics*, 11 (2005) 301
- [76] K. Honegger, J. Krumeich, R. Diethelm, *European Fuel Cell Forum, Lucern, Switzerland*, 1 (2000) 29
- [94] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 633
- [79] X. Wang, N. Nakagawa, K. Kato, *Electrochemistry*, 70 (2002) 252
- [80] A. Singh, G. Jakovidis, J. R. Sellar, *J. Australian Ceram. Soc.*, 41 (2005) 26
- [81] L. S. Wang, S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 89
- [82] L. S. Wang, S. A. Barnett, *Electrochem. Soc.*, Honolulu, HI, USA, (1993) 649
- [83] K. Hayashi, O. Yamamoto, Y. Nishigaki, H. Minoura, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 49
- [84] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A210
- [85] A. Ringuedé, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 167
- [86] J. Echigoya, T. Ohfujii, H. Suto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13 (1994) 1098
- [87] A. Richardt, A.- M. Durand, *Le vide*, Editions In Fine, (1994)
- [88] Base de données JCPDS, fiche n° 75-0161
- [89] Base de données JCPDS, fiche n° 30-1468
- [90] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 1
- [91] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 61
- [92] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1972
- [93] T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, *Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France)*, 2003-32 (2003) 14
- [94] D. Lincot, G. Hodes, *Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France)*, 2003-32 (2003) 1
- [95] W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 615
- [96] W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 93
- [97] R. P. Goyal, D. Raviendra, B. R. K. Gupta, *Phys. Stat. Solidi.*, 87 (1985) 63
- [98] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2013
- [99] J. Ino, A. Hishinuma, H. Nagayama, H. Kawahara, *US Patent* 4, 882, 183 (1989)

- [100] S. Deki, Y. Aoi, Y. Miyake, A. Gotoh, A. Kajinami, *Mater. Research Bull.*, 31 (1996) 1399
- [101] M. Agarwal, M. R. De Guire, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 2967
- [102] J. Edington, M. J. O'Keefe, T. J. O'Keefe, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5733
- [103] Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412 (2005) 1157
- [104] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 2439
- [105] M. Izaki, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4517
- [106] M. Izaki, J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 210
- [107] M. Izaki, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1 (1998) 215
- [108] L. C. Nagle, J. F. Rohan, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 8 (5) (2005) C77
- [109] M. Schlesinger, *Modern Electroplating*, 4th Edition, ed. M. Schlesinger, M. Paunovic, Wiley-Interscience, New York, (2000) 668
- [110] Jan Van der Lee, *Jchess 2.0*, Ecole des Mines de Paris, Centre d'informatique géologique, 2000-2001, <http://chess.ensmp.fr>
- [111] Base de données de *Jchess 2.0*, The Thermodynamic Research Laboratory of the University of Illinois at Chicago
- [111'] *HANDBOOK of Chemistry and Physics*, David R. LIDE, 79th Edition, 1998-1999
- [112] Base de données JCPDS, fiche n° 65-5923
- [113] J. P. Zhou, C. L. Chai, S. Y. Yang, Z. K. Liu, S. L. Song, Y. L. Li, N. F. Chen, *Journal of Crystal growth*, 270 (2004) 21
- [114] J. P. Zhou, C. L. Chai, S. Y. Yang, Z. K. Liu, S. L. Song, N. F. Chen, *Journal of Crystal growth*, 260 (2004) 136
- [115] R. Luptak, K. Husekova, M. Tapajna, D. Machajdik, M. Jergel, J. P. Espinos, C. Mansilla, *Microelectronic Engineering*, 80 (2005) 154
- [116] J. Niinistö, N. Petrova, M. Putkonen, L. Niinistö, K. Arstila, T. Sajavaara, *Journal of Crystal Growth*, 285 (2005) 191
- [117] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Materials Letters*, 42 (2000) 273
- [118] Base de données JCPDS, fiche n° 43-1014
- [119] J. Niinistö, N. Petrova, M. Putkonen, L. Niinistö, K. Arstila, T. Sajavaara, *Journal of Crystal Growth*, 285 (2005) 191

Chapitre III :
Caractérisation électrochimique des couches
minces conductrices ioniques

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrolyte, YSZ, CGO et la combinaison des deux, sous forme de couches minces en contact avec le matériau cathodique usuel des SOFC, le LSM, ou avec un substrat dense conducteur électronique, l'acier inoxydable. Ces caractérisations ont été menées en utilisant la spectroscopie d'impédance, technique électrochimique la plus communément employée pour la détermination des propriétés électriques des matériaux céramiques.

Avant d'exposer les résultats et leur analyse, la technique de caractérisation utilisée sera présentée ainsi que la méthodologie suivie pour choisir les conditions expérimentales (géométrie des électrodes, configuration de la cellule de mesure...).

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les couches minces de YSZ déposées par ALD sur LSM ont été analysés pour deux configurations de mesure différentes. Puis nous avons étudié le comportement électrique des systèmes bicouches YSZ-CGO pour différentes épaisseurs de CGO et YSZ. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'effet du substrat utilisé sur les propriétés électriques des matériaux. Enfin, nous avons confronté les deux techniques de dépôt, ALD et pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, en comparant les résultats obtenus pour des bicouches où la couche de YSZ est déposée par l'une ou l'autre de ces deux méthodes.

Il est important de préciser que toutes les bicouches ont été élaborées de telle sorte que la couche mince de CGO soit directement déposée sur le substrat puis recouverte d'un film mince de YSZ (figure III.1).

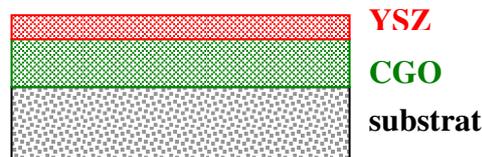


Fig.III.1. Représentation schématique d'une bicouche YSZ-CGO.

III.2. La spectroscopie d'impédance

III.2.1. Présentation de la technique

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'identification des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde. Cette méthode a été utilisée pour l'étude des propriétés de conduction des électrolytes de YSZ et de CGO envisagés séparément ou sous forme de bicouches. Dans ce travail, seules des mesures d'impédance sous air seront effectuées. Nous avons essentiellement utilisé la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance Z est représentée dans un repère cartésien orthonormé où l'axe des abscisses correspond aux valeurs de Z' (partie réelle de Z) et celui des ordonnées à celles de Z'' (partie imaginaire de Z). Le principe de la spectroscopie d'impédance est détaillé en annexe 4.

III.2. 2. Conditions expérimentales

Lorsqu'il s'agit d'étudier par spectroscopie d'impédance les propriétés de conduction d'un matériau d'électrolyte massif, généralement une pastille de plusieurs millimètres d'épaisseur, une couche métallique jouant le rôle d'électrode est déposée de part et d'autre de la pastille.

Le choix de la nature de l'électrode à utiliser dépend de la plage de température de mesure et de ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène de l'air. Si l'argent possède la meilleure activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène, il s'évapore aux hautes températures (> 600 °C). L'oxygène se réduisant plus difficilement sur l'or, l'utilisation du platine intervient donc comme une bonne solution intermédiaire.

Lors des premières caractérisations des couches minces de CGO et YSZ menées au sein du laboratoire [1], une première approche a consisté à déposer au pinceau une couche de laque de platine (#6082 Metalor) sur la couche mince d'électrolyte élaborée par pulvérisation cathodique. Le système obtenu est recuit pendant une heure à 900 °C sous air. Tous les diagrammes d'impédance obtenus pour ce type de dispositif de mesure présentent une boucle inductive caractéristique d'un système en court-circuit (figure III.2).

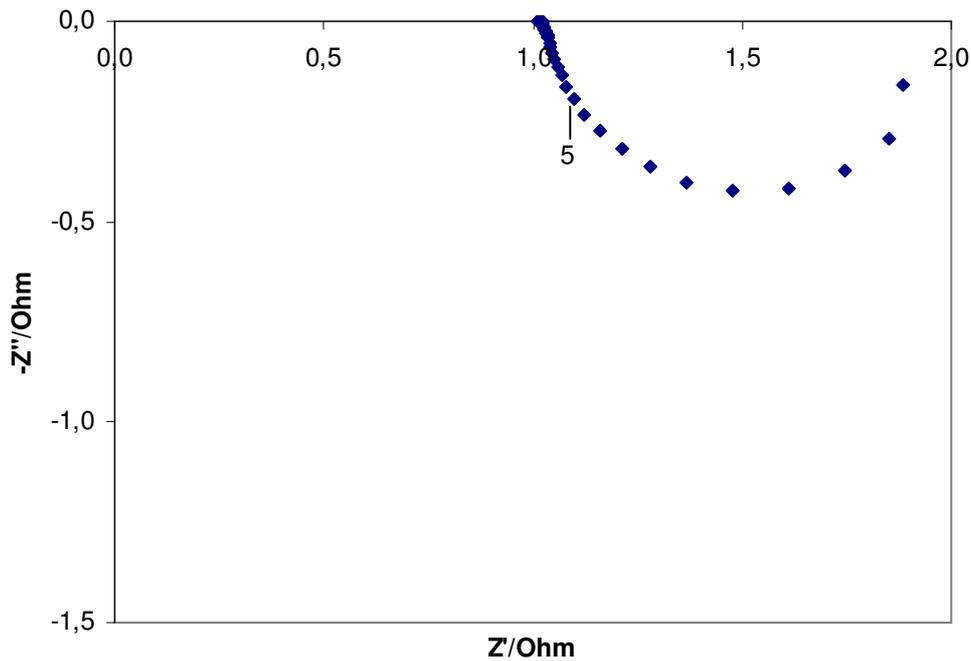


Fig.III.2. Diagramme d'impédance d'une couche mince de CGO d'épaisseur $5 \mu\text{m}$ déposée sur LSM par pulvérisation cathodique magnétron en mode RadioFréquence. Les électrodes sont préparées à partir d'une laque de platine [1].

D'après les diagrammes d'impédance obtenus, il semblerait que la laque de platine ait traversé la couche mince et soit entrée en contact avec le substrat conducteur électronique. En effet, pour ces films ultraminces, les défauts microstructuraux, les fissures, pouvant intervenir au sein de la couche, sont autant de canaux pouvant permettre la diffusion du platine à travers le matériau à étudier, phénomène d'autant plus facilité par l'étape de recuit à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure III.3 a) et b)).

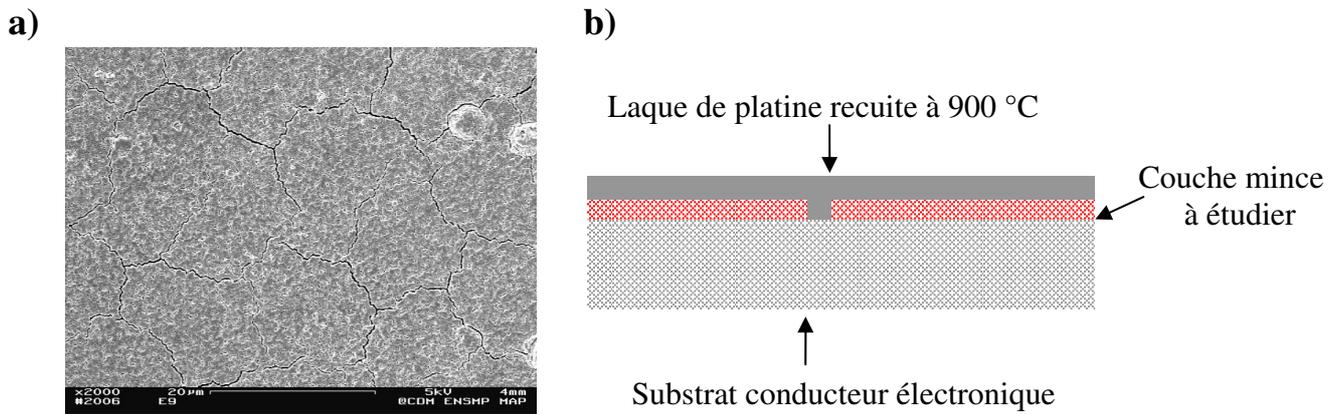


Fig.III.3. a) Micrographie MEB de la surface d'une bicouche de 560 nm de YSZ recouvrant 6,18 µm de CGO déposée sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, b) Illustration du phénomène de diffusion du platine à travers l'électrolyte.

Au vu de ces résultats, l'emploi d'une laque de platine comme électrode a été écarté et nous avons opté pour une électrode de platine ponctuelle (boule de platine) directement en contact avec la couche mince dont on désire étudier les propriétés électrochimiques. Cette électrode sert aussi de collecteur de courant et a été utilisée pour l'ensemble des mesures.

Montage et appareillage utilisés

Les échantillons à étudier sont placés au cœur d'un four permettant de réaliser des mesures dans une gamme de température allant de l'ambiante à 900 °C. Un thermocouple est systématiquement placé à côté de l'échantillon afin de mesurer sa température.

La figure III.4 montre les photographies du montage expérimental et des électrodes utilisées.





Fig.III.4. Photographies du montage expérimental.

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiostat Autolab Ecochemie BV- PGSTAT20. La fréquence balayée est comprise dans la gamme 10^{-2} - 10^6 Hz, le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance. L'amplitude du signal alternatif de tension varie entre 100 et 350 mV. Onze points par décade de fréquence ont été mesurés. Toutes les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon, c'est-à-dire sans polarisation continue. L'électrode de référence et la contre-électrode sont court-circuitées afin de travailler en configuration à deux électrodes, compte tenu du fait qu'aucune composante continue n'est appliquée. Pour l'étude des propriétés électriques des films d'électrolyte que nous avons élaborés, la cellule de mesure, représentée schématiquement sur la figure III.5, consiste en une électrode ponctuelle de platine (0,5 mm de diamètre) en contact avec la couche mince à étudier et une spirale de platine (6 mm de diamètre pour un fil de platine de 0,5 mm de diamètre) pressée contre le substrat (LSM ou acier inoxydable). La pointe de platine agit comme électrode et collecteur de courant, alors que la spirale de platine associée au substrat conducteur électronique sert uniquement de collecteur de courant. La surface de l'électrode ponctuelle a été évaluée par microscopie optique.

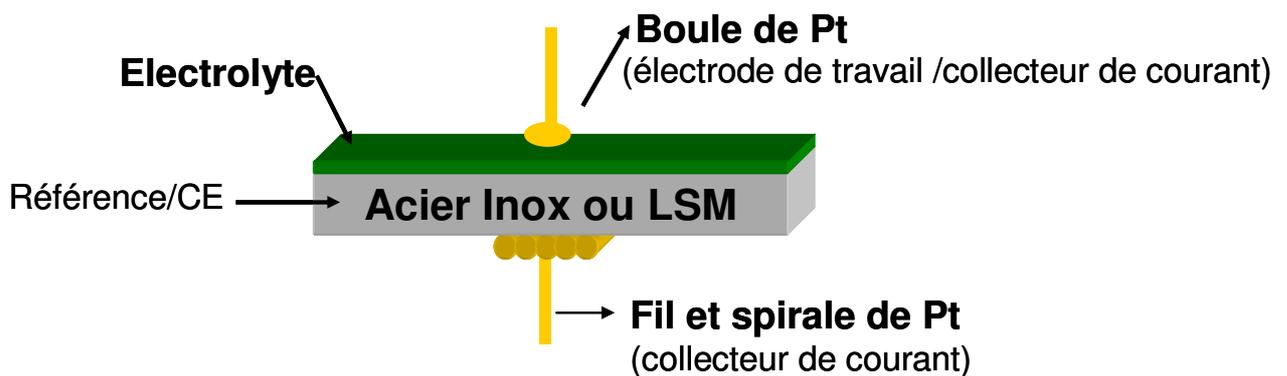


Fig.III.5. Représentation schématique de la cellule de mesure.

III.2.3. Problèmes liés à l'utilisation d'un montage dissymétrique

L'utilisation d'un montage comportant deux électrodes symétriques (c'est-à-dire des électrodes de même nature chimique, de même surface et parfaitement parallèles) pour l'étude des propriétés électriques d'une céramique massive permet de remonter facilement de la résistance expérimentale à la conductivité du matériau en appliquant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$$

où R est la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance, ℓ l'épaisseur du matériau et S la surface des électrodes.

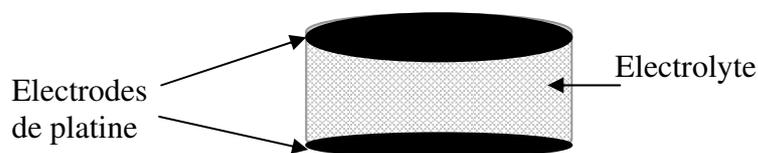


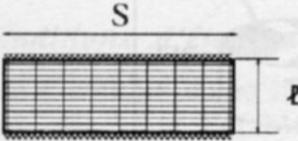
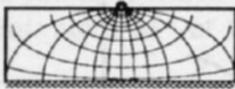
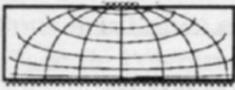
Fig.III.6. Exemple d'un montage symétrique : pastille d'électrolyte dont les deux faces sont recouvertes de platine.

Le montage que nous avons choisi d'utiliser pour les caractérisations électriques des couches minces d'électrolyte est constitué d'une part d'une électrode ponctuelle de platine et d'autre part du substrat conducteur électronique (acier inoxydable ou LSM). Le choix de cette configuration transversale a été motivé par la nécessité d'observer les différentes interfaces,

électrolyte/électrode et électrolyte/électrolyte dans le cas des bicouches. Les deux électrodes étant chimiquement et géométriquement différentes, notre cellule de mesure est fortement dissymétrique. Cette dissymétrie entraîne alors une distorsion des lignes de courant et complique de manière importante la distribution des équipotentiels ce qui empêche la détermination aisée de la conductivité du matériau étudié.

Le tableau III.1 présente trois formules reliant la résistance mesurée expérimentalement à la conductivité du matériau. Chaque relation a été déterminée pour une géométrie précise des électrodes, l'allure des équipotentiels et donc des lignes de courant dépendant de cette géométrie.

Tableau III.1. Valeurs de la résistance due à l'électrolyte solide suivant différentes géométries d'électrodes dans un montage qui en comporte deux. (S : surface de l'électrode, σ : conductivité électrique de l'électrolyte, ℓ : épaisseur de l'électrolyte) [2].

Montage	Distribution des équipotentiels	Résistance due à l'électrolyte
	Rectiligne	$R = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{S}$
<p>$S = 1/2 (4\pi r^2)$</p>  <p>Electrode assimilée à 1/2 sphère de rayon r</p>	Hémisphérique au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi S}}$
<p>$S = \pi r^2$</p>  <p>Electrode assimilée à un disque de rayon r</p>	Ellipsoïdale au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{2S}}$

Par analogie avec les relations du tableau III.1, l'expression reliant la résistance à la conductivité est de la forme :

$$R = \frac{1}{\sigma} f$$

Où f est le facteur géométrique de la cellule de mesure. Afin de connaître les propriétés de conduction du matériau étudié, il est nécessaire de connaître la valeur de f , ce qui constitue une première difficulté dans le cas des couches très minces.

Afin de relier la résistance déduite des diagrammes d'impédance à la conductivité du matériau en couche mince, une étude théorique et numérique a été menée dans le cadre du travail de thèse d'Emmanuel Gourba [1] au sein du laboratoire dans le but de trouver une relation entre résistance et conductivité appropriée pour les couches minces. Dans ce travail, il a été montré que les relations conductivité/ résistance proposées dans la littérature pour les matériaux massifs en fonction de la géométrie des électrodes ne sont pas extrapolables aux couches minces. Cette étude numérique a aussi permis de montrer que dans le cas des couches d'épaisseur inférieure à 10 μm , la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$ (où R est la résistance mesurée, ℓ l'épaisseur de la couche mince et S la surface de l'électrode) était la plus adaptée car, dans cette configuration, les cartographies des champs de potentiel suggèrent que la distribution des équipotentielles est quasiment rectiligne.

L'excellente qualité microstructurale des couches minces élaborées par ALD (couches denses, couvrantes et uniformes, figure III.7), nous a permis d'utiliser également de la laque de platine comme électrode.

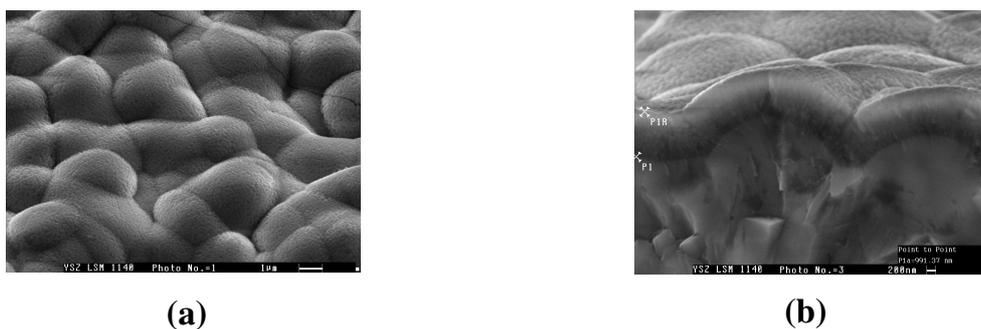


Fig.III.7. Micrographies MEB d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée par ALD sur LSM. (a) surface, (b) vue sur fracture de (a).

Des mesures d'impédance ont donc été réalisées sur les films minces de YSZ déposés par ALD sur substrat de LSM en utilisant aussi bien la cellule de mesure représentée sur la figure III.5 mais aussi une deuxième configuration où l'électrode utilisée est désormais un disque de platine de surface géométrique $0,238 \text{ cm}^2$ peint directement sur la couche mince d'électrolyte et recuit à 900 °C pendant une heure (figure III.8). Ce type de configuration a été récemment utilisé dans la littérature par Joo et coll. [3]. Ces auteurs ont déterminé la conductivité de couches minces de YSZ ($0,6\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$) élaborées par ablation laser (*pulsed laser deposition*- PLD) sur des substrats conducteurs de platine en utilisant une électrode de platine de dimension inférieure à celle du substrat ($0,05 \text{ cm}^2$). L'électrode de platine a été directement déposée sur la surface des films de YSZ par pulvérisation cathodique. Les valeurs de conductivité déterminées par Joo et coll. [3] avec cette configuration d'électrodes se sont avérées très peu différentes de celles obtenues par des mesures longitudinales de conductivité pour des couches minces de YSZ identiques mais déposées sur des substrats de saphir. De plus, les deux configurations, transversale et longitudinale, ont abouti à des conductivités comparables à celles établies pour la zircone yttrée massive.

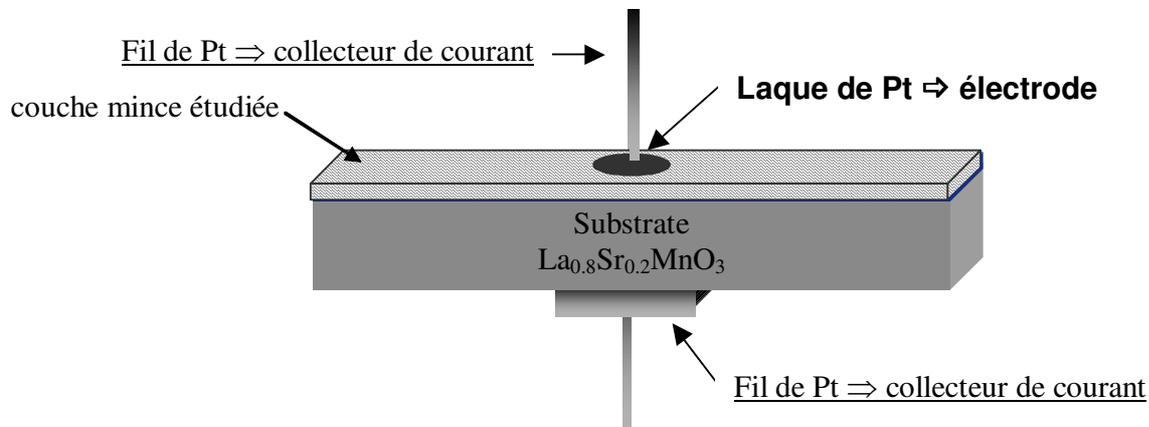


Fig.III.8. Représentation schématique de la cellule de mesure où l'électrode est un disque de platine.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de vérifier notre estimation de la surface de l'électrode ponctuelle de platine en appliquant la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$ aux valeurs des résistances obtenues pour les deux configurations pointe de platine et laque de platine.

III.3. Etude des couches minces de YSZ déposées sur LSM par ALD

III.3.1. Etude comparative entre laque de platine et pointe de platine dans la détermination des propriétés électriques des couches minces de YSZ

L'analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage des couches minces de YSZ préparées par ALD (chapitre II) a montré que les dépôts obtenus sur LSM étaient denses, sans porosité apparente, bien couvrants et très uniformes. Il est donc possible d'envisager d'utiliser de la laque de platine comme électrode sans craindre de provoquer un court-circuit, même pour de très faibles épaisseurs. Afin de minimiser les risques de diffusion du platine à travers le matériau et ainsi de l'endommager, l'échantillon le plus épais (990 nm) a été choisi. Un disque (de surface connue) de laque de platine a été peint sur la surface de l'échantillon avant d'être recuit à 900 °C (montage de la figure III.8).

Dans le but d'évaluer la qualité des résultats obtenus à partir de la pointe de platine (montage de la figure III.5), nous les avons comparés à ceux obtenus avec la laque de platine.

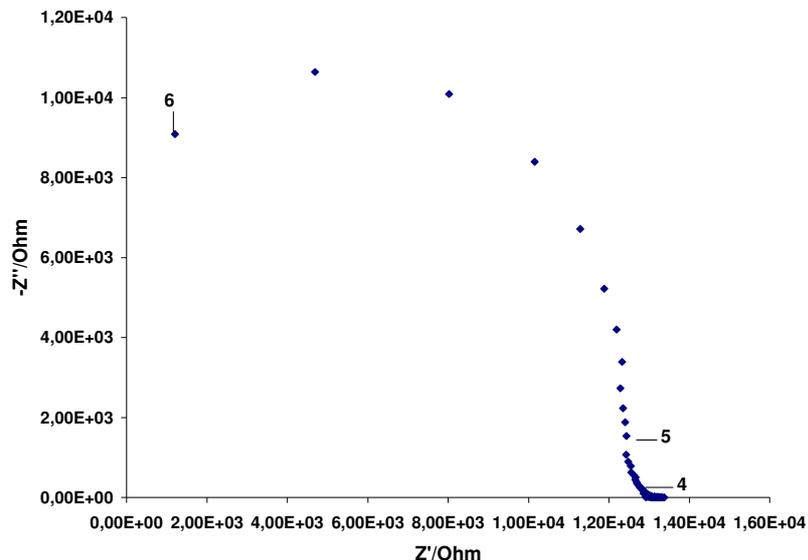


Fig.III.9. Diagramme d'impédance d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistré à 480 °C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme.

La figure III.9 représente le diagramme de Nyquist d'une couche mince de YSZ déposée par ALD sur LSM et enregistré à 480 °C en utilisant une pointe de platine pour une amplitude de tension sinusoïdale de 200 mV. Le diagramme d'impédance obtenu est très décentré par rapport à l'axe des abscisses et semble aberrant. Néanmoins, cette distorsion pourrait être attribuée à l'appareillage. En effet, le potentiostat utilisé (Autolab Ecochemie BV- PGSTAT20) ne permet pas d'obtenir une bonne résolution pour les fréquences supérieures à 100 kHz. De plus, le diagramme de Nyquist (figure III.10), enregistré à 480 °C pour différentes valeurs d'amplitude du signal, montre que les réponses se superposent parfaitement quelle que soit la fréquence et que le point sur l'axe des abscisses permettant d'évaluer la résistance de la réponse ne varie que très faiblement. La contribution observée aux hautes fréquences serait donc *a priori* attribuable uniquement à la réponse de la couche mince de YSZ. Une explication potentielle à l'absence de la contribution des électrodes serait que leur résistance est beaucoup plus faible que celle de l'électrolyte. Le même phénomène est observé par Suzuki et coll. [4] et Joo et coll. [3] qui supposent que l'absence de la contribution électronique est due au fait que le facteur géométrique de la cellule de mesure est très grand (5 m^{-1} dans notre cas).

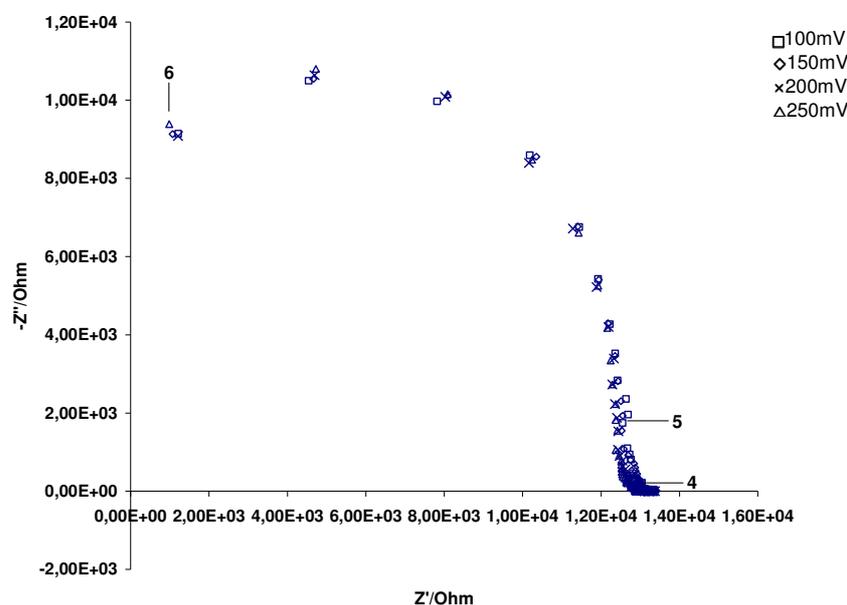


Fig.III.10. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistrés à 480 °C sous air pour $\Delta V=100, 150, 200$ et 250 mV . Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme.

Sur la figure suivante on peut voir les diagrammes de Nyquist (figure III.11a)) et de Bode (figure III.11b)), enregistrés dans les mêmes conditions de température et d'amplitude que celui de la figure III.9, pour la même couche mince de YSZ, mais en utilisant une électrode de platine peinte et recuite.

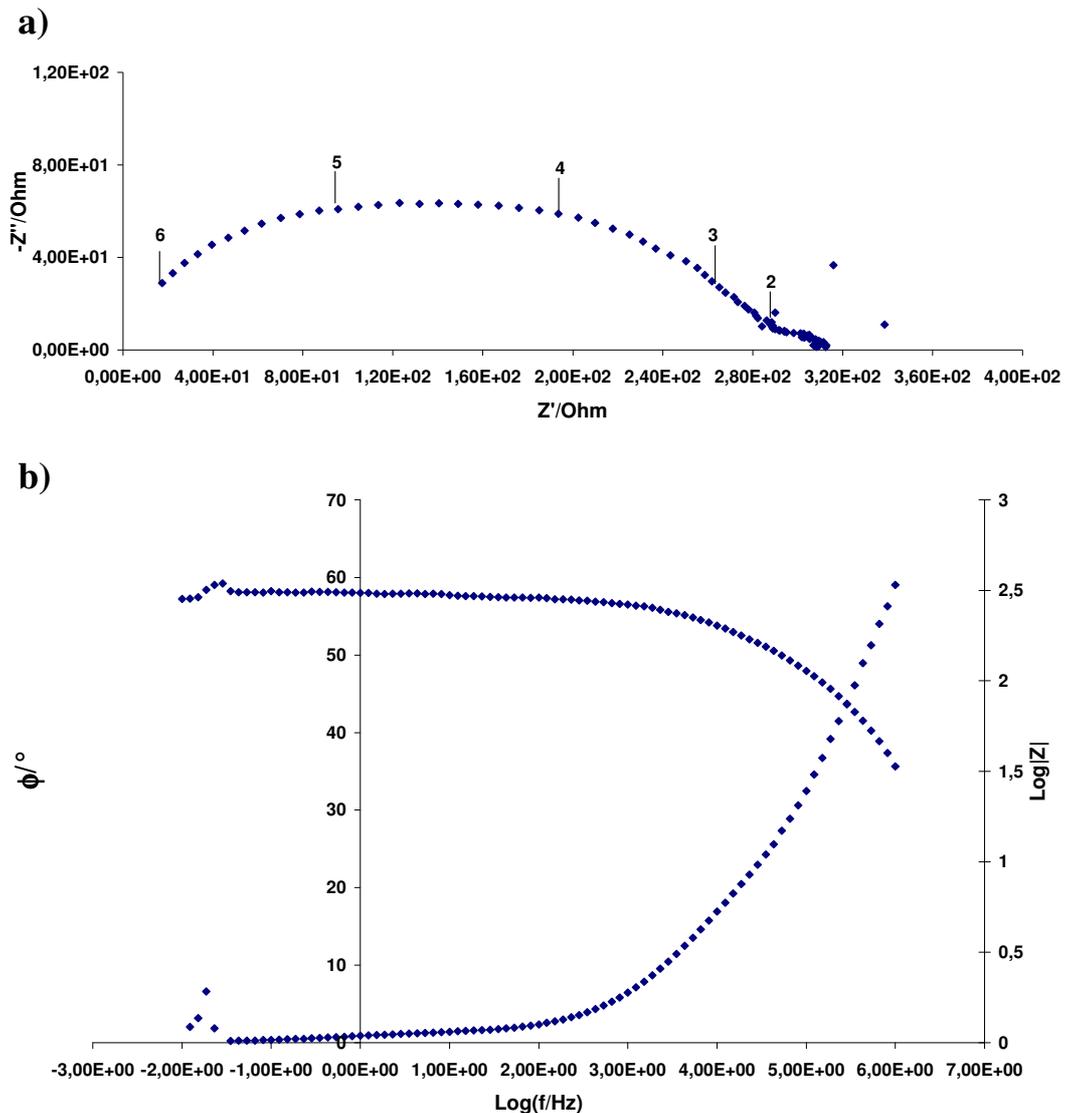


Fig.III.11. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistrés à 480 °C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Une laque de platine a été utilisée comme électrode. (a) diagramme de Nyquist (le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme) ; (b) diagramme de Bode.

En comparant le diagramme de la figure III.11 a) à celui de la figure III.9, il apparaît que l'allure des diagrammes d'impédance ainsi que la distribution en fréquence diffèrent selon le collecteur de courant utilisé. Lorsque la laque de platine est utilisée, la réponse électrique semble mieux définie et le phénomène de relaxation intervient à une fréquence plus basse. De plus, deux contributions principales sont observées sur le diagramme : une large contribution intervenant pour les fréquences supérieures à 100 Hz et une petite contribution apparaissant aux basses fréquences.

Sur la figure III.12 sont présentés les diagrammes d'impédance enregistrés à 540 °C pour différentes valeurs d'amplitude du signal.

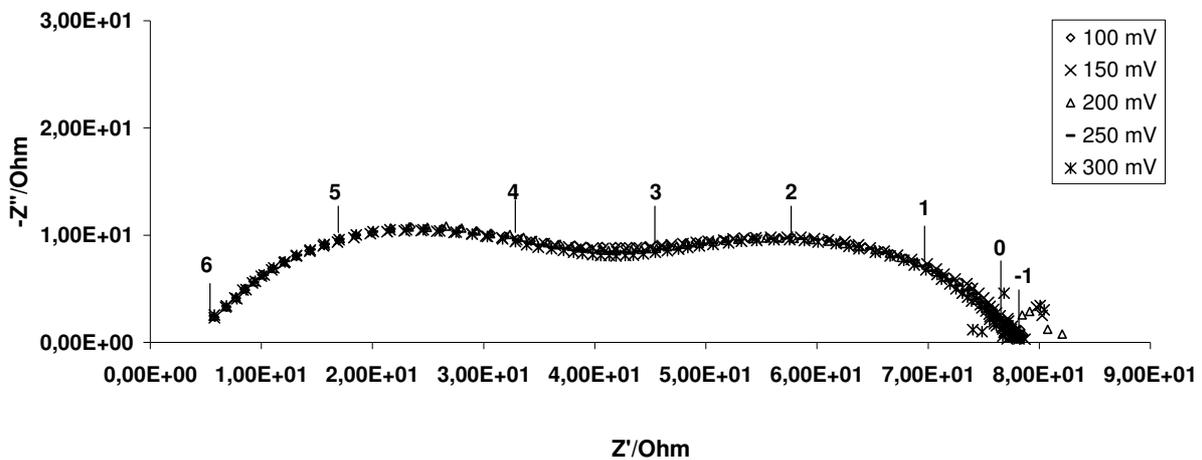


Fig.III.12. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistrés à 540 °C sous air pour $\Delta V=100, 150, 200, 250$ et 300 mV. Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme.

On peut tout d'abord remarquer qu'on observe toujours les deux contributions à plus haute température et qu'aucune d'entre elles n'est affectée par la variation de l'amplitude. Aucune de ces deux réponses ne peut être attribuée aux électrodes. D'autre part, nous avons superposé sur la figure III.13 les contributions à basse fréquence des diagrammes enregistrés à 540 et 570 °C : la contribution à basse fréquence n'est pas activée thermiquement et sa résistance vaut environ 40 Ω . Compte tenu de ces observations, il nous est encore impossible d'identifier cette seconde contribution de 40 Ω . Nous prendrons donc cette résistance en considération dans le reste des calculs. Cette contribution, non activée thermiquement et non

influencée par l'amplitude du signal alternatif, pourrait être liée à l'interface laque de Pt/collecteur ponctuel en Pt. Néanmoins, son amplitude diminue avec l'épaisseur de la couche de YSZ déposée : 2Ω pour une épaisseur de 540 nm puis non observable pour la couche de 280 nm de YSZ.

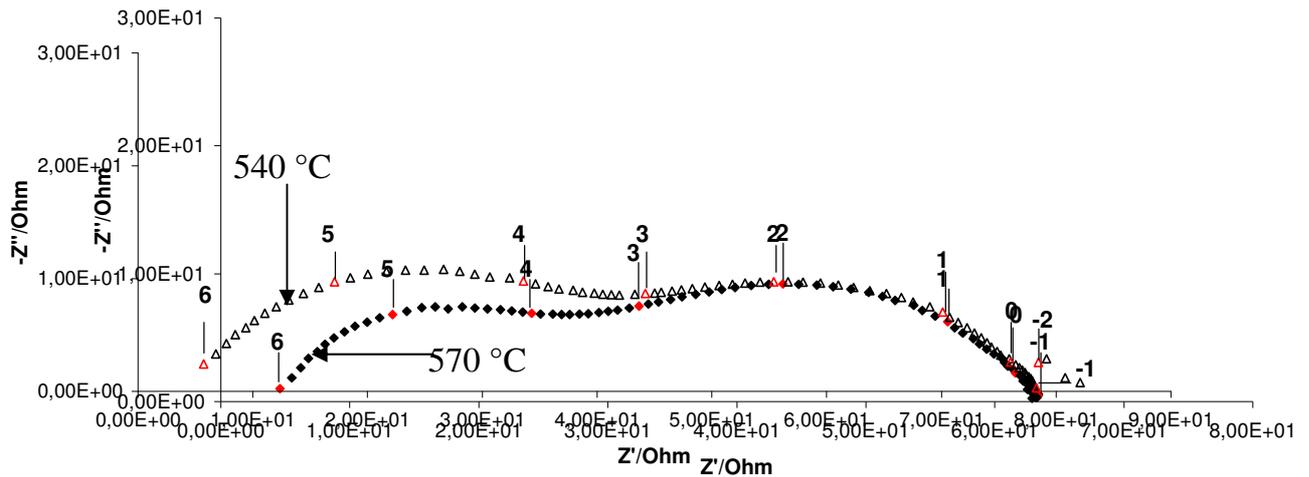


Fig.III.13. Superposition des contributions à basse fréquence des diagrammes d'impédance d'une couche mince de YSZ (990 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistrés à 540 °C et 570°C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Une laque de platine a été utilisée comme électrode.

Les diagrammes d'Arrhenius des résistances de la couche mince de YSZ obtenues avec la pointe de platine et la laque de platine, avec ou sans les 40 Ω de la résistance de la contribution basse fréquence, sont représentés sur la figure III.14.

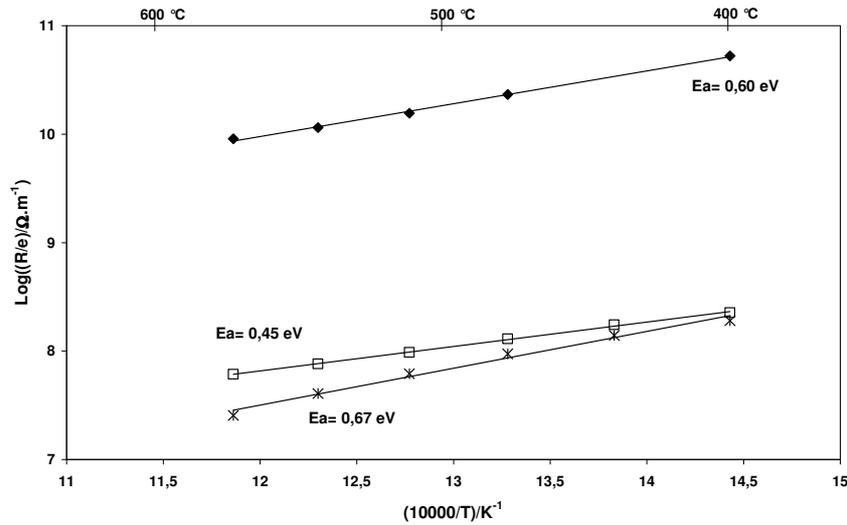


Fig.III.14. Diagrammes d'Arrhenius des résistances relatives à la couche mince de YSZ (990 nm) dans le cas de la laque de platine (□ sans les 40 Ω ; * avec les 40 Ω) et de la pointe de platine (◆).

Les valeurs des résistances déterminées à l'aide de la pointe de platine sont plus importantes que celles mesurées avec la laque. L'énergie d'activation correspondant au système employant l'électrode ponctuelle (0,60 eV) est supérieure à celle calculée pour la laque de platine lorsque la résistance du cercle basse fréquence est prise en compte (0,45 eV) mais elle est légèrement plus faible quand on considère uniquement la contribution à haute fréquence (0,67 eV).

Comme expliqué au début de ce chapitre, nous allons utiliser les valeurs des résistances déterminées pour la couche mince de YSZ déposée par ALD par les deux configurations laque et pointe de platine afin de confronter les résultats numériques aboutissant à la relation $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$, aux données expérimentales.

Etant donné que la conductivité ionique de YSZ est intrinsèque à la couche mince étudiée, la formule $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$, si elle est correcte, permettrait d'aboutir à la relation:

$$\frac{S_{laque}}{S_{pointe}} = \frac{R_{pointe}}{R_{laque}}$$

La surface de l'électrode utilisée dans ce travail a été calculée pour la laque de platine et

estimée par microscopie optique pour la pointe ; on en déduit : $\frac{S_{laque}}{S_{pointe}} = 120$.

Le calcul du rapport entre les résistances obtenues pour la pointe de platine et celles obtenues par la configuration laque a permis de déterminer, sur la gamme de température étudiée,

l'égalité moyenne suivante: $\frac{R_{pointe}}{R_{laque}} = 170$ lorsque les 40Ω de la contribution haute fréquence

sont pris en compte et $\frac{R_{pointe}}{R_{laque}} = 280$ sans cette contribution. D'après ces calculs, l'erreur

entachant l'évaluation de la surface de la pointe est d'environ un facteur 2, celle-ci aurait donc été surévaluée.

Dans la suite de ce travail, nous allons, en tenant compte de ces observations, considérer la relation $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$ afin de remonter à la conductivité des couches minces étudiées.

III.3.2. Etude des propriétés électriques des couches minces de YSZ élaborées par ALD en utilisant la laque de platine

La figure III.15 représente les diagramme d'impédance de Nyquist typiques obtenus à 270 °C pour trois couches minces de YSZ d'épaisseurs différentes (280, 540 et 990 nm) à l'aide d'une électrode de laque de platine. La résistance du système diminue, de 1300 à 100 Ω , en fonction de l'épaisseur de la couche, de 990 à 280 nm, respectivement.

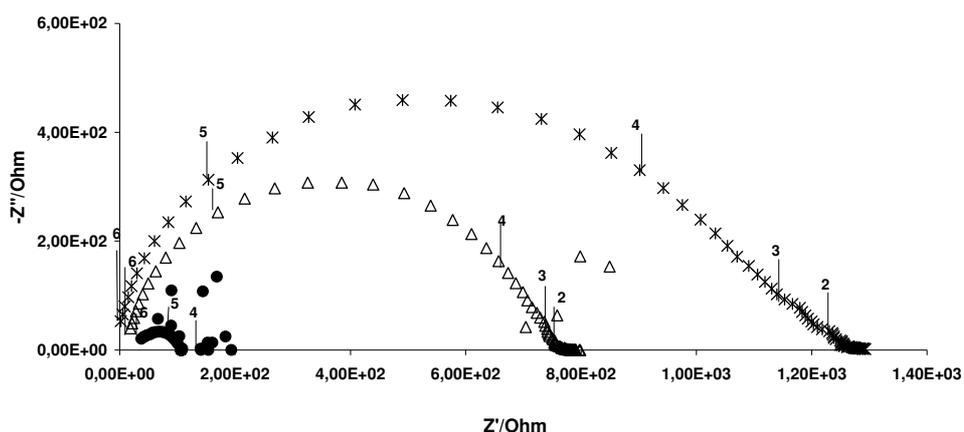


Fig.III.15. Diagrammes d'impédance de 3 couches minces de YSZ (280, 540 et 990 nm) élaborées par ALD enregistrés à 270 °C sous air à $\Delta V=200$ mV avec la laque de platine. Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme.

Les conductivités relatives aux couches minces de YSZ préparées par ALD ont été évaluées à partir des résistances correspondantes à l'aide de la formule : $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$. Les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des trois échantillons présentés sur la figure III.16 montrent qu'il existe une relation linéaire entre $\text{Log } \sigma$ et $1/T$ pour toutes les épaisseurs. L'énergie d'activation calculée à partir de la pente des diagrammes d'Arrhenius a une valeur moyenne de 0,36 eV. Cette valeur est faible en comparaison de celles habituellement obtenues pour l'électrolyte YSZ sous forme massive (1 eV) [5; 6]. Néanmoins, des énergies d'activation de 0,69 et 0,40 eV ont été déterminées par Hartmanova et coll. [7] pour des couches minces de YSZ (60 nm) déposées par *electron beam evaporation* sur du silicium Si(100). Une énergie d'activation de 0,41 eV a aussi été observée pour la conductivité des grains de pastilles d'apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [8]. Ce comportement pourrait être dû à la microstructure particulière des couches minces de YSZ élaborées par ALD ou au fait que la contribution des électrodes n'a pas été prise en compte puisqu'elle n'a pas pu être observée sur les diagrammes d'impédance. Si la réaction d'électrode était prise en compte, une baisse de la résistance de l'électrolyte serait observée et la pente du diagramme d'Arrhenius, ainsi que l'énergie d'activation, seraient augmentées.

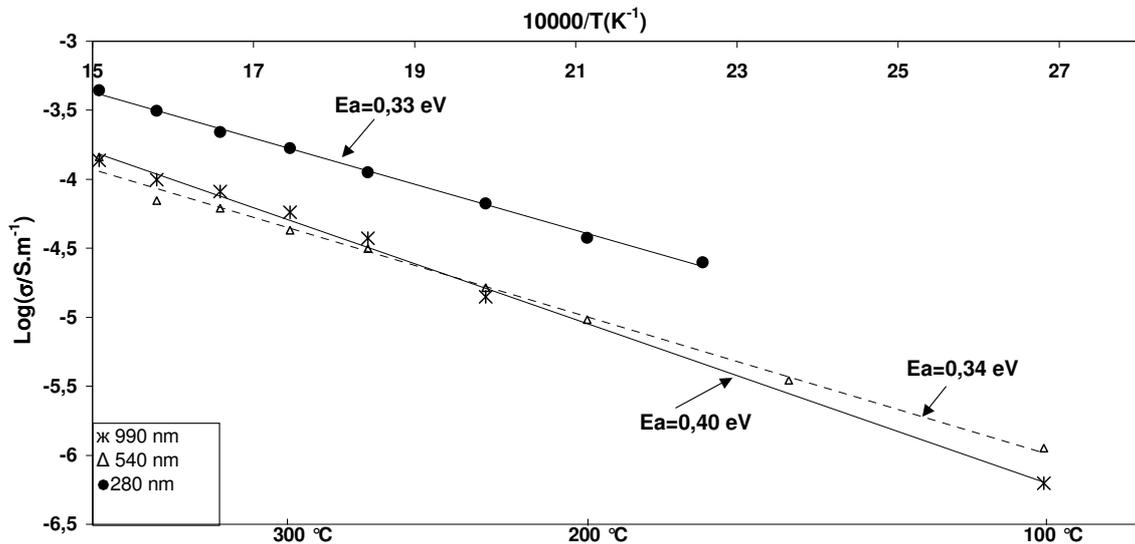


Fig.III.16. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à la couche mince de YSZ déposées par ALD pour trois épaisseurs.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs de conductivités correspondant aux échantillons étudiés ainsi que quelques valeurs de conductivité prises dans la littérature [9; 10]. A 400 °C, les conductivités des films minces déposés par ALD sont de $1,66 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, $1,81 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ et $4,52 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pour les épaisseurs 990, 540 et 280 nm, respectivement. Ces valeurs sont au moins dix fois plus faibles que la conductivité de YSZ massif. En effet, Gibson et coll. [10] ont étudié de la zircone yttrée à 9,5 mol% de Y_2O_3 (9,5 YSZ) dans une gamme de température allant de 300 à 1000 °C et ont déterminé des conductivités de $4,13 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 390 °C et $4,70 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 400 °C. Les résultats établis par ces auteurs sont en accord avec ceux produits par Yamamoto [9] qui a étudié la zircone yttrée à 10 mol% de Y_2O_3 (10YSZ). Néanmoins, une étude menée par Wanzenberg et coll. [5] sur les propriétés électriques de couches minces (3-9 μm) de zircone yttrée (11 mol% de Y_2O_3) élaborées par pulvérisation cathodique en condition réactive a montré des valeurs de conductivité quatre fois plus faibles que celles du matériau massif. Pour expliquer cette différence, ces auteurs invoquent un contact incomplet entre l'électrode utilisée (pâte d'argent) et la couche mince de YSZ.

Tableau III.2. Comparaison des conductivités des couches minces de YSZ élaborées par ALD avec les valeurs de la littérature.

Couches minces de YSZ par ALD (10 mol% Y_2O_3)			
T(°C)	$\sigma \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}$		
	990 nm	540 nm	280 nm
300	$5,78 \cdot 10^{-7}$	$4,27 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$
330	$8,17 \cdot 10^{-7}$	$6,16 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$
360	$9,95 \cdot 10^{-7}$	$7,00 \cdot 10^{-7}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$
390	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$4,41 \cdot 10^{-6}$
400	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$
YSZ massif dans la littérature			
T(°C)	$\sigma \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}$		
	9,5YSZ [10]	10YSZ [9]	
300	$2,00 \cdot 10^{-6}$		
330	$6,99 \cdot 10^{-6}$		
360	$2,11 \cdot 10^{-5}$		
390	$4,13 \cdot 10^{-5}$		
400	$4,70 \cdot 10^{-5}$		
		$4,68 \cdot 10^{-5}$	

On peut aussi remarquer que lorsque l'épaisseur de la couche mince de YSZ passe de 540 à 990 nm, les valeurs de conductivités obtenues restent quasiment les mêmes. En revanche, pour l'échantillon de 280 nm les conductivités obtenues sont environ trois fois supérieures. On pourrait donc penser que la relation utilisée pour relier la résistance à la conductivité de la couche mince n'est valable que dans une gamme restreinte d'épaisseur.

III.4. Détermination par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques des bicouches YSZ-CGO

Tous les diagrammes d'impédance présentés dans cette partie ont été obtenus à l'aide de la configuration à deux électrodes utilisant une électrode ponctuelle de platine. Bien que des caractérisations électriques aient été réalisées sur des électrolytes bicouches déposés sur la cathode LSM, la plupart des résultats présentés ont été obtenus pour des couches minces déposées sur acier inoxydable. Etant donné le nombre important d'échantillons étudiés, l'acier inoxydable a été choisi parallèlement au LSM non seulement en raison de son bas coût mais aussi parce qu'il représente un substrat conducteur électronique plan et dense.

III.4.1. Analyse des diagrammes d'impédance mesurés pour les bicouches YSZ-CGO

III.4.1.1. Etude des bicouches YSZ-CGO déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

Un exemple de diagramme d'impédance obtenu pour une bicouche composée de 1,11 μm de CGO recouverts de 1,06 μm de YSZ et déposée sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive est reporté sur la figure III.17.

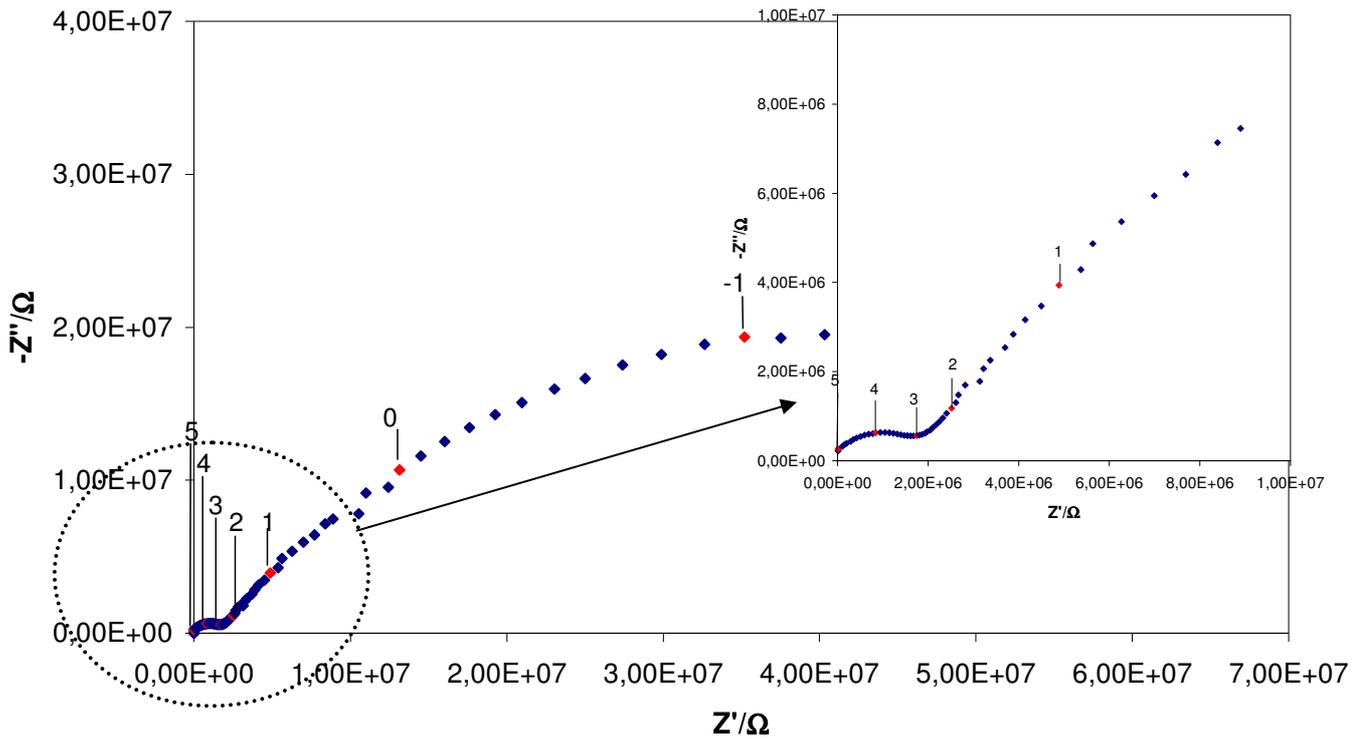


Fig.III.17. Diagramme d'impédance d'une bicouche ($1,11 \mu\text{m}$ de CGO et $1,06 \mu\text{m}$ de YSZ) déposée sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive enregistré à 420°C sous air à $\Delta V=200 \text{ mV}$. Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme.

La variation de l'amplitude du signal de tension alternative permet de mettre en évidence deux contributions principales (figures III.18 a) et b)). Pour les fréquences supérieures à environ 10^3 Hz , les quatre diagrammes d'impédance sont parfaitement superposés, ce qui n'est plus le cas pour les fréquences inférieures. La première contribution relative aux hautes fréquences (jusqu'à 1 kHz) peut donc être attribuée à l'électrolyte bicouche alors que la partie basse fréquence correspond à la réponse des électrodes.

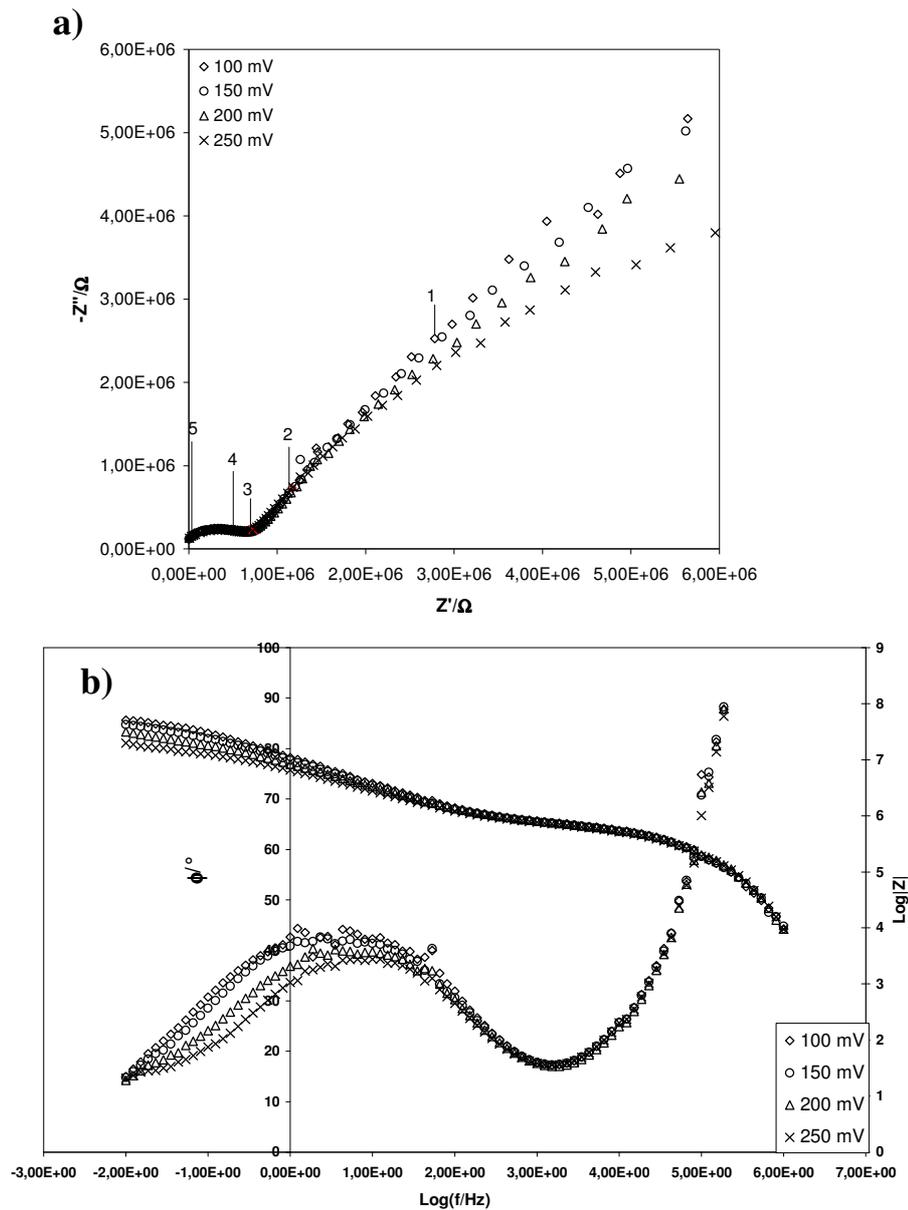


Fig.III.18. Diagrammes d'impédance d'une bicouche (1,11 μm de CGO et 1,06 μm de YSZ) déposée sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique en condition réactive enregistrés à 450 °C sous air pour $\Delta V=100, 150, 200$ et 250 mV. (a) diagrammes de Nyquist (le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme) ; (b) diagrammes de Bode.

Etant donné que l'électrolyte étudié est composé de deux monocouches de matériaux différents, nous avons tenté dans une première approche d'isoler la contribution électrique de chacune en étudiant plusieurs systèmes bicouches avec des épaisseurs en CGO et YSZ différentes. Néanmoins, la complexité du système étudié, la multiplicité des interfaces, rend impossible une quelconque tentative de décomposition des diagrammes d'impédance qui ne

serait pas aléatoire. Nous avons donc choisi de considérer la résistance totale de la contribution ionique à haute fréquence. En utilisant la relation $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$, nous avons calculé une pseudo conductivité pour les bicouches en considérant la somme des épaisseurs des monocouches de CGO et de YSZ. L'évolution avec la température de cette résistance et de la conductivité correspondante pour plusieurs bicouches déposées sur acier inoxydable (dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.3) est reportée sur la figure III.19.

Tableau III.3. Caractéristiques des bicouches YSZ-CGO étudiées.

Echantillon	e_{CGO} (μm)	e_{YSZ} (μm)	$e_{\text{CGO}}/e_{\text{YSZ}}$	$e_{\text{CGO}+\text{YSZ}}$ (μm)	Ea (eV)
1	1,35	0,99	1,36	2,34	1,49
2	1,37	0,12	11,42	1,49	1,39
3	1,11	1,06	1,05	2,17	1,44
4	1,74	0,56	3,11	2,30	1,16
5	2,95	0,54	5,46	3,49	1,30
6	6,18	0,56	11,04	6,74	0,86 (360-450 °C) 1,39 (450-570 °C)
7	2,00	0,49	4,08	2,49	1,22
8	2,37	0,59	4,02	2,96	1,16
9	1,89	0,63	3,00	2,52	1,12

Comme attendu, la résistance de l'électrolyte bicouche diminue avec la température pour les neuf échantillons étudiés (figure III.19 a)). En comparant les diagrammes d'Arrhenius tracés pour la résistance des bicouches à ceux relatifs à la pseudo-conductivité, il apparaît que l'ordre des échantillons diffère. Cette différence pourrait provenir de l'épaisseur prise en compte pour appliquer la relation $\sigma = \frac{1}{R S} \ell$. En effet, pour calculer la pseudo-conductivité des bicouches, nous avons considéré la somme des épaisseurs de deux matériaux aux propriétés électriques distinctes, CGO et YSZ.

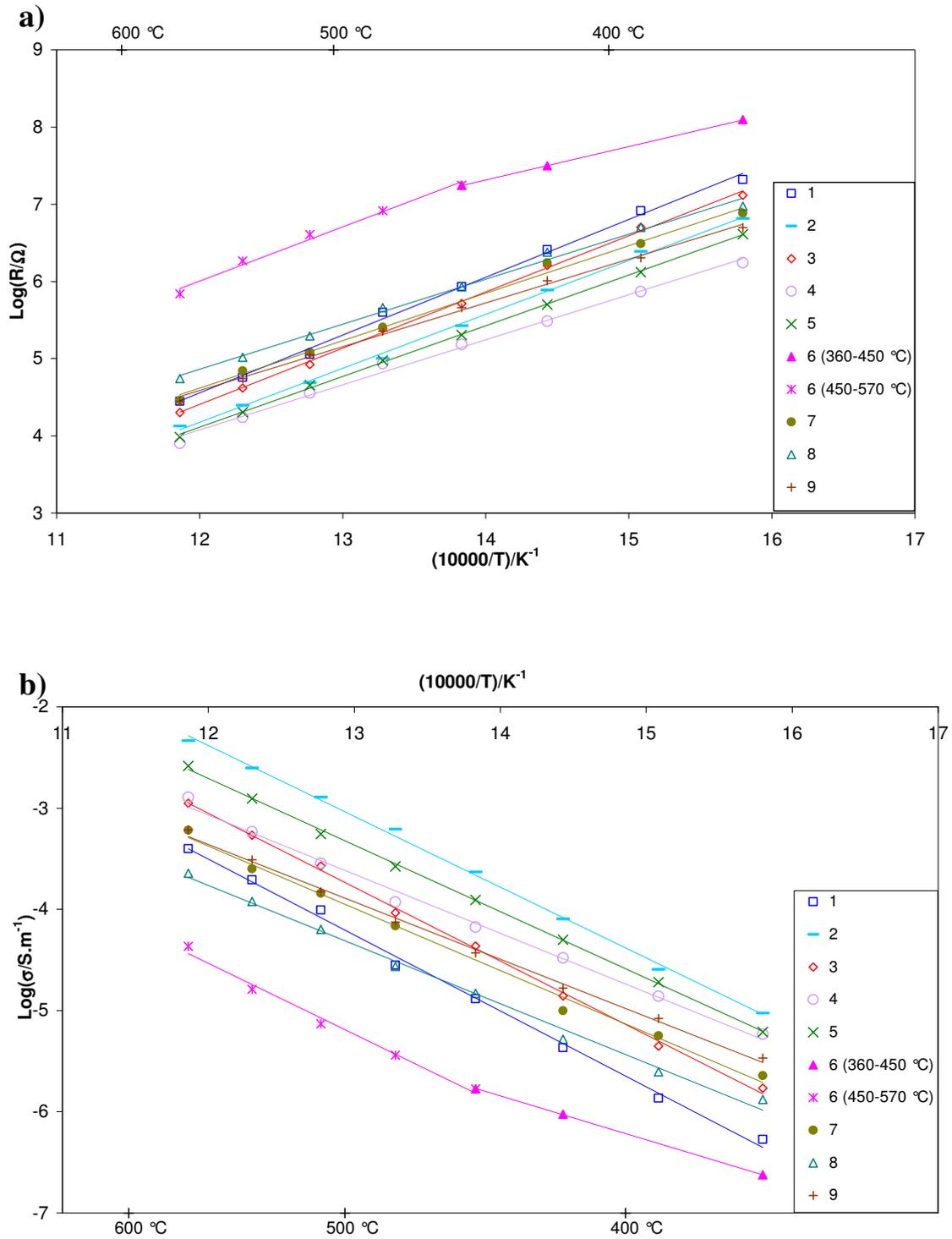


Fig.III.19. Superposition des diagrammes d'Arrhenius des contributions relatives aux bicouches YSZ-CGO déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique en condition réactive décrites dans le tableau 3. a) diagrammes d'Arrhenius des résistances, b) diagrammes d'Arrhenius des conductivités.

Afin de mieux visualiser l'évolution de la résistance et de l'énergie d'activation pour les différentes bicouches, nous avons tracé le logarithme de la résistance en fonction de l'épaisseur totale pour la température 390 °C (figure III.20 a)), ainsi que l'énergie d'activation en fonction du rapport des épaisseurs CGO/YSZ (figure III.20 b))

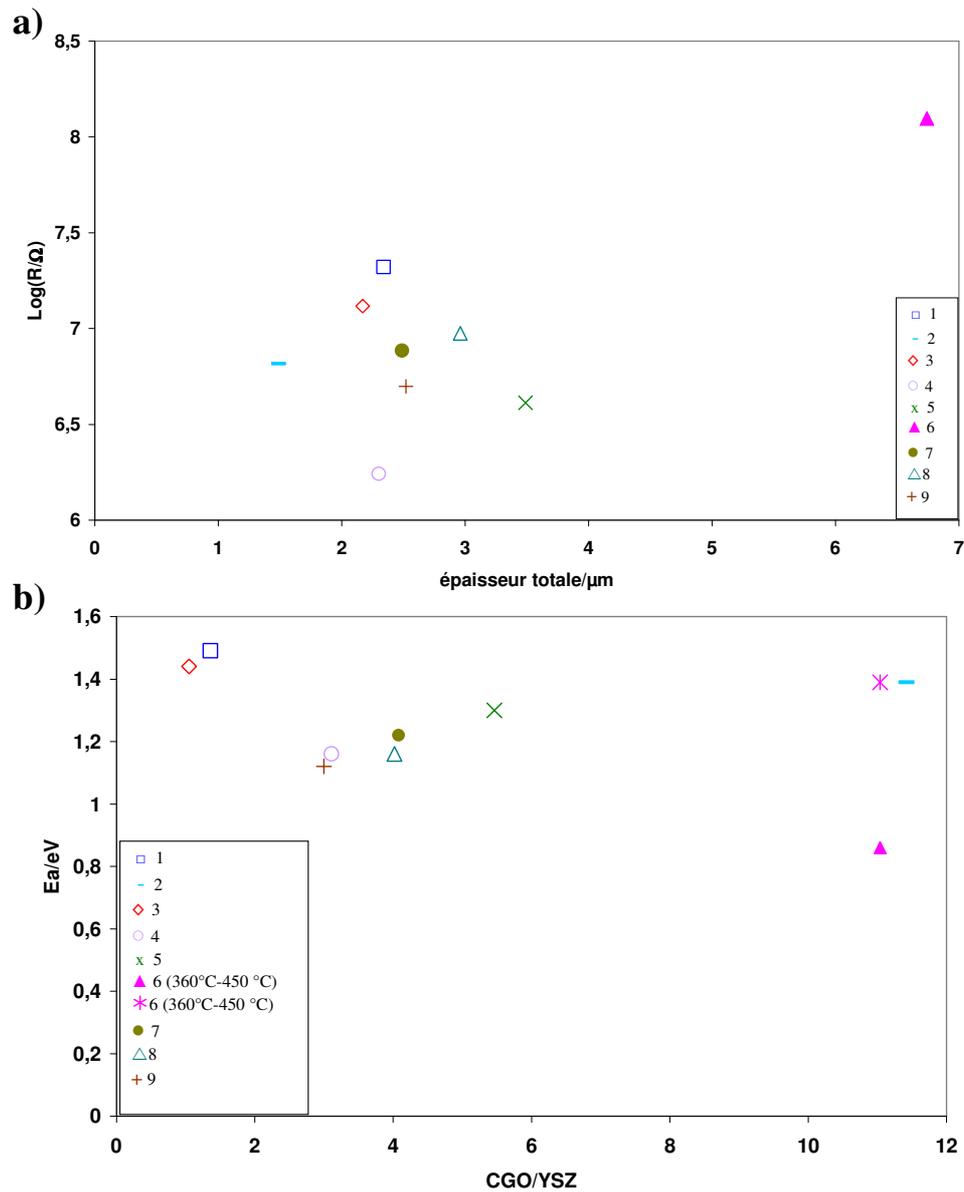


Fig.III.20. a) évolution à 390 °C de la résistance en fonction de l'épaisseur et b) évolution de l'énergie d'activation en fonction du rapport CGO/YSZ pour les bicouches déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique en condition réactive.

La figure III.20 a) montre que l'épaisseur totale ne peut pas être considérée comme un paramètre de référence. En effet, bien que la bicouche possédant l'épaisseur totale la plus importante (échantillon 6) soit la plus résistante, toutes les autres épaisseurs présentent un comportement aléatoire. Néanmoins, lorsque l'épaisseur d'une des monocouches augmente, la résistance totale de l'électrolyte bicouche évolue dans le même sens. Si on considère les échantillons 1 et 2 d'épaisseur équivalente en CGO, l'augmentation de l'épaisseur de YSZ (de 0,12 μm à 0,99 μm) entraîne un accroissement de la résistance totale. Le même comportement est observé pour les échantillons 4 et 6 où l'épaisseur de CGO varie pour une même monocouche de YSZ.

D'autre part, il est intéressant de noter que les échantillons possédant des valeurs comparables du rapport CGO/YSZ (par exemple les échantillons 4 et 9 et 7 et 8, deux à deux) présentent des énergies d'activation équivalentes (figure III.20 b) et tableau III.3). Le rapport CGO/YSZ pourrait donc constituer un paramètre à prendre en compte dans les propriétés électriques des bicouches.

Il est important de souligner un autre type de comportement. Si on compare l'évolution de la résistance pour les échantillons 1 et 5 (ou encore 3 et 5), il apparaît que la résistance de 1 est plus élevée alors que son épaisseur totale et son épaisseur de CGO sont plus faibles que celles de 5. Ainsi, il semblerait que la monocouche de YSZ ait plus d'influence que la couche de CGO.

Afin de mieux comprendre le comportement de la contribution ionique à haute fréquence de l'électrolyte bicouche étudié, nous avons eu recours aux diagrammes de Schouler. Schouler et coll. [11] ont montré que l'évolution de la fréquence de relaxation f_0 en fonction de la température est indépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon et peut constituer une signature des différentes contributions observées.

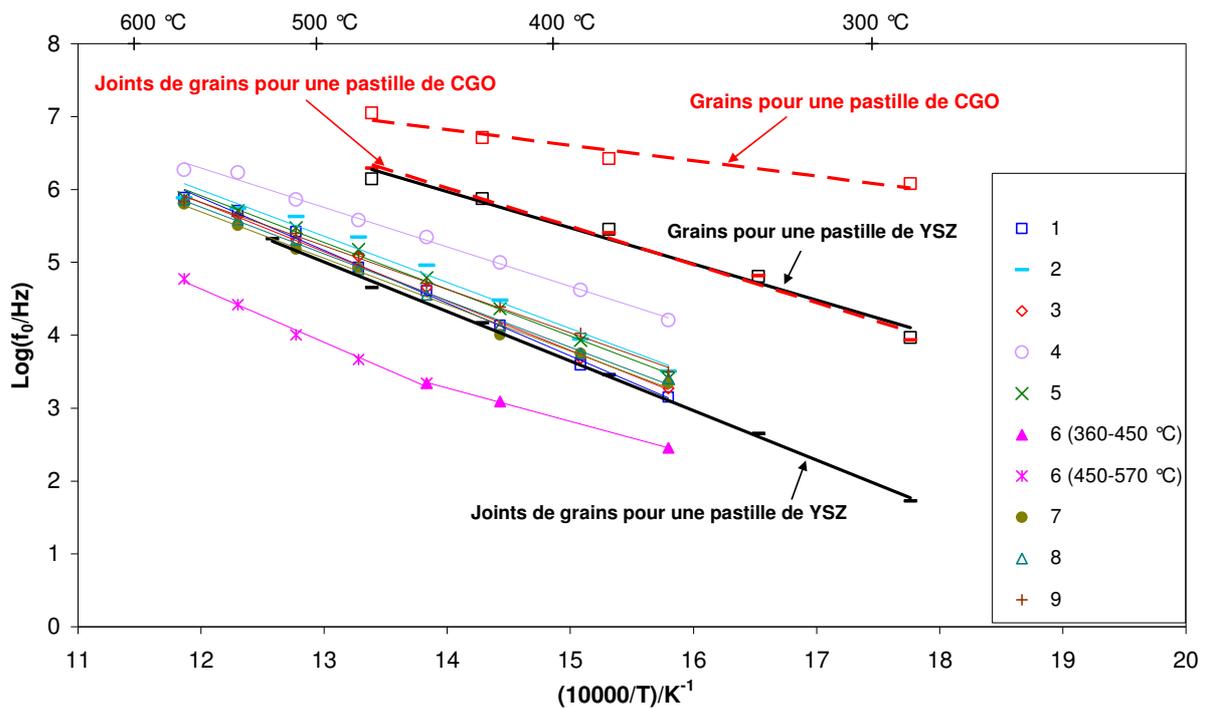


Fig.III.21. Superposition des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation de la contribution haute fréquence des bicouches YSZ-CGO déposées sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique en condition réactive décrites dans le tableau 3 et des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques et de la réponse additionnelle associée aux joints de grains pour des pastilles de CGO et YSZ.

La figure III.21 compare les fréquences de relaxation f_0 obtenues pour la contribution haute fréquence des différentes bicouches décrites dans le tableau III.3 aux différentes contributions présentes sur les diagrammes d'impédance d'une pastille de CGO (10 mol% de Gd_2O_3) et de YSZ (8 mol% de Y_2O_3).

A l'exception des échantillons 4 et 6, les valeurs des fréquences de relaxation des électrolytes bicouches étudiés forment un faisceau compact et sont très proches de celles correspondant aux joints de grains d'une pastille de YSZ. Ainsi, il est probable que la réponse des bicouches YSZ-CGO soit du même ordre que celle des joints de grains d'un matériau massif de YSZ.

III.4.1.2. Etude de l'influence du substrat sur le comportement électrique des bicouches YSZ-CGO

Les bicouches dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III.4 ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sur du LSM, dans les mêmes conditions que sur l'acier inoxydable.

Tableau III.4. Caractéristiques des bicouches YSZ-CGO déposées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sur LSM.

Echantillon	e_{CGO} (μm)	e_{YSZ} (μm)	$e_{\text{CGO}}/e_{\text{YSZ}}$	$e_{\text{CGO}+\text{YSZ}}$ (μm)	E_a (eV)
A	4,00	0,86	4,65	4,86	1,29
B	4,00	0,40	10	4,40	1,32
C	5,90	0,40	14,75	6,30	1,79 (390-450 °C) 0,88 (450-540 °C)
D	5,90	0,86	6,86	6,76	1,29

Comme on peut le voir sur la figure III.22, les bicouches YSZ-CGO déposées sur LSM présentent les mêmes caractéristiques que celles déposées sur acier inoxydable et décrites dans le paragraphe précédent. On peut voir sur le tableau III.4 que les énergies d'activation des bicouches déposées sur LSM présentent des valeurs beaucoup moins dispersées que celles des bicouches élaborées sur acier inoxydable (voir paragraphe précédent), et la valeur moyenne de ces énergies d'activation est de 1,3 eV, à l'exception de l'échantillon C.

Une constatation importante réside dans le fait que l'échantillon C, qui possède des épaisseurs de CGO et de YSZ proches de celles de l'échantillon 6 déposé sur acier inoxydable (tableau III.3), présente la même cassure de pente que ce dernier à la même température de 450 °C. Ce type de comportement a déjà été observé pour les diagrammes d'Arrhenius des résistances de YSZ pour lesquels la température de cassure est généralement comprise entre 500 et 600 °C [12].

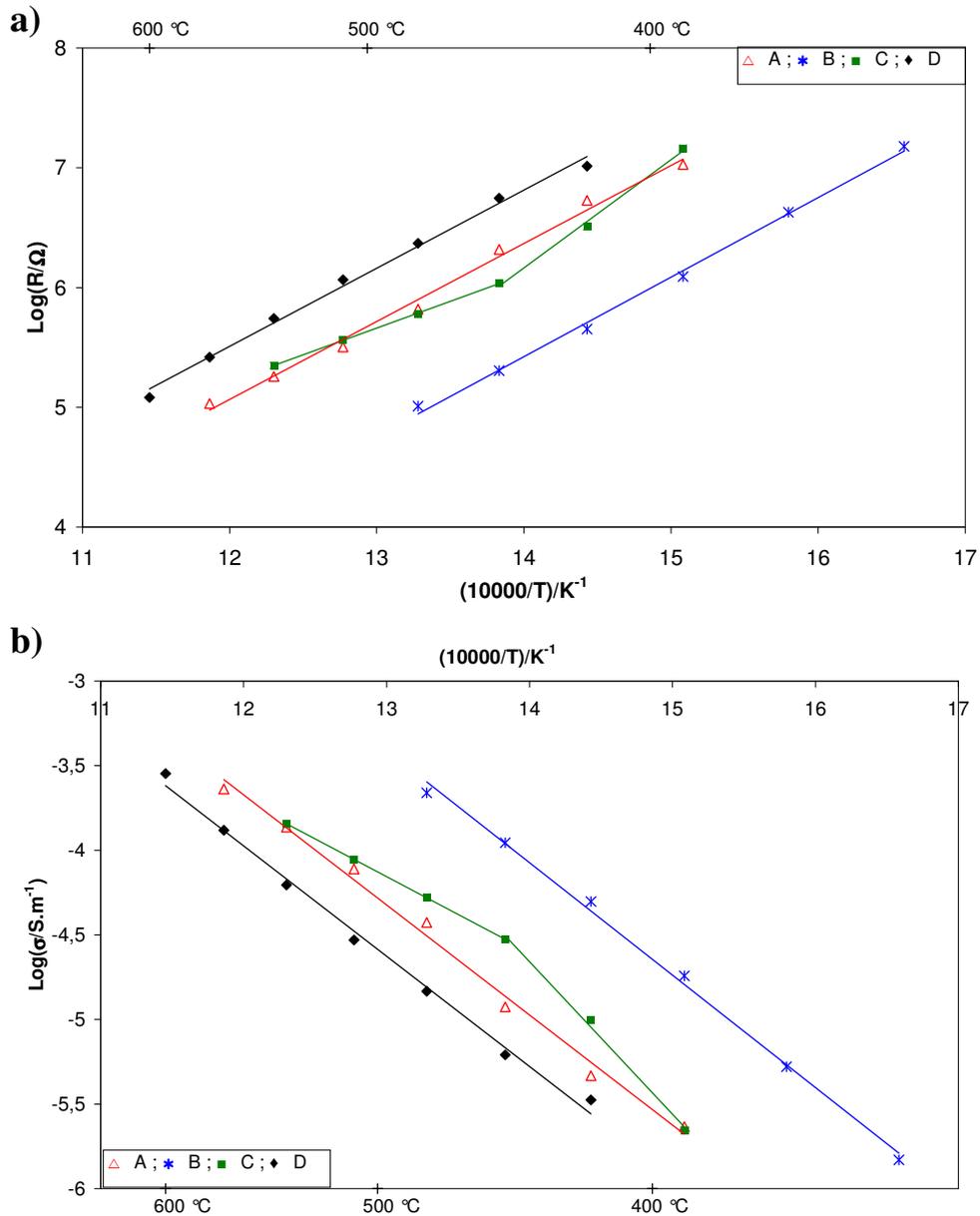


Fig.III.21. Superposition des diagrammes d'Arrhenius des contributions relatives aux bicouches YSZ-CGO déposées sur LSM par pulvérisation cathodique en condition réactive décrites dans le tableau 4. a) diagrammes d'Arrhenius des résistances, b) diagrammes d'Arrhenius des conductivités.

De plus, comme nous l'avons observé pour les bicouches sur acier inoxydable, les fréquences de relaxations des bicouches déposées sur LSM ont des valeurs très semblables à celles calculées pour la contribution relative aux joints de grains d'une pastille de zircon

stabilisée à l'yttrium (figure III.20). Ces différentes constatations nous poussent à envisager la possibilité que le comportement des bicouches YSZ-CGO serait régi par la couche mince de YSZ, quelle que soit son épaisseur, et qui prendrait le dessus sur CGO dans la gamme de température étudiée.

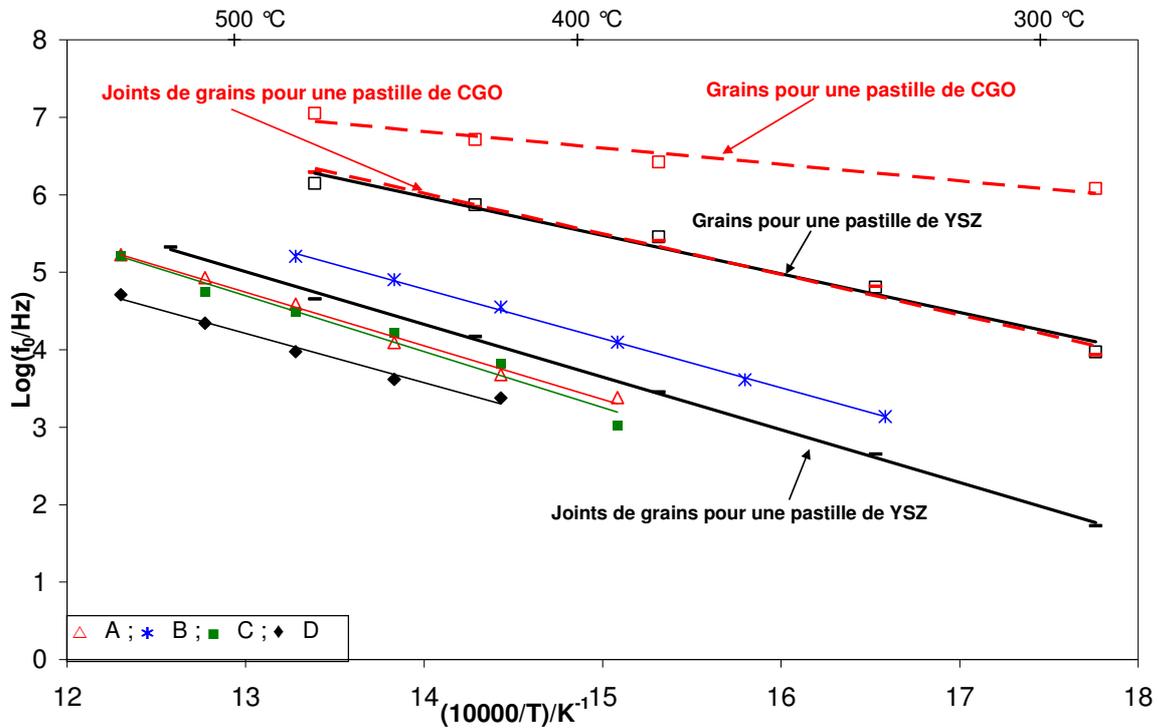


Fig.III.22. Superposition des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation de la contribution haute fréquence des bicouches YSZ-CGO déposées sur LSM par pulvérisation cathodique en condition réactive décrites dans le tableau 4 et des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques et de la réponse additionnelle associée aux joints de grains pour des pastilles de CGO et YSZ.

Afin d'identifier plus clairement l'influence du substrat utilisé sur le comportement électrique des électrolytes bicouche étudiés, des dépôts identiques aux échantillons A et D (tableau III.4) appelés A' et D', ont aussi été déposés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sur acier inoxydable.

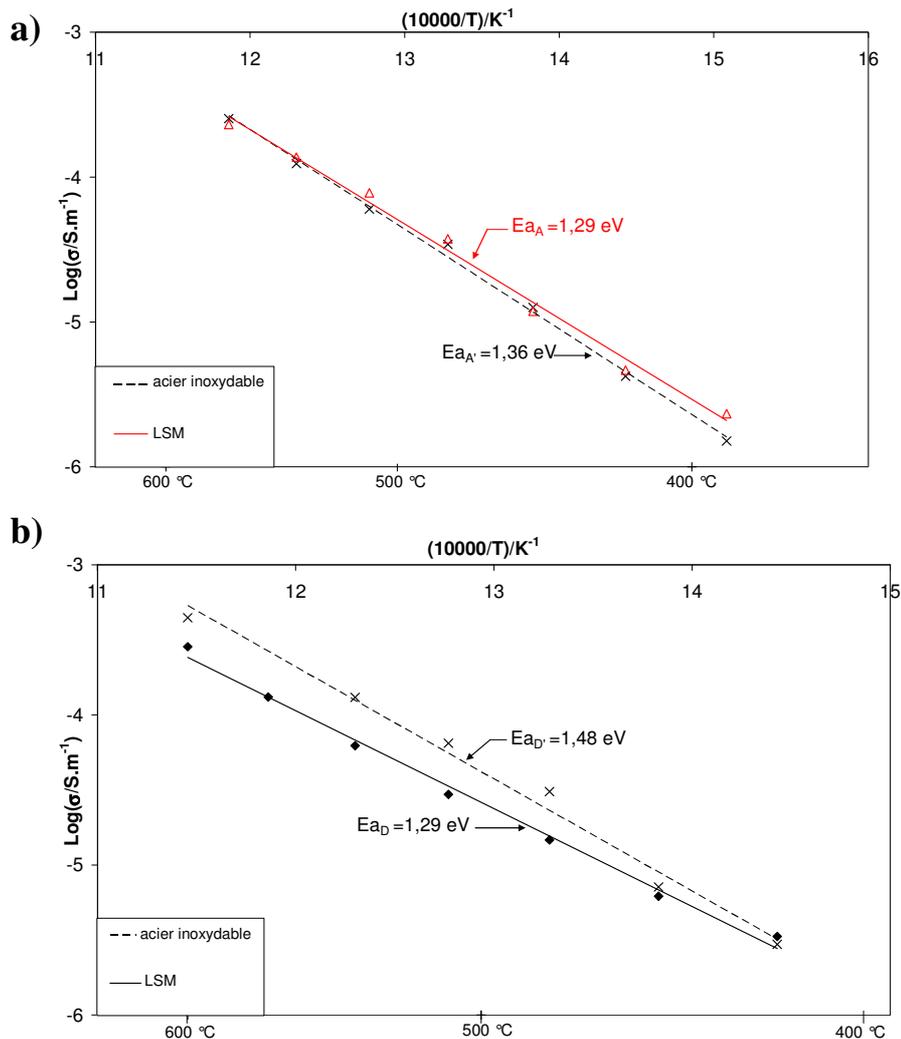


Fig.III.23. Comparaison des diagrammes d'Arrhenius des conductivités des contributions relatives aux bicouches YSZ-CGO déposées par pulvérisation cathodique en condition réactive sur acier inoxydable et sur LSM (tableau III.4). a) échantillon A et son homologue A' sur acier inoxydable. B) échantillon D et son homologue D' sur acier inoxydable.

La figure III.23 compare les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des deux bicouches A, D du tableau III.4 selon qu'elles soient déposées sur LSM ou sur acier inoxydable. Les valeurs des énergies d'activation obtenues sont différentes d'un substrat à un autre. Il est à noter que pour les électrolytes en contact avec le matériau cathodique LSM, elles sont identiques et valent 1,29 eV. A l'inverse, l'utilisation d'un substrat en acier inoxydable a conduit à des énergies d'activation différentes : 1,36 et 1,09 eV. L'utilisation du substrat poreux, cathode SOFC, semble donc donner des résultats plus homogènes.

Pour une meilleure évaluation des différences engendrées par le substrat utilisé, les diagrammes de Schouler des bicouches sur LSM et sur acier inoxydable ont été comparés sur la figure III.24.

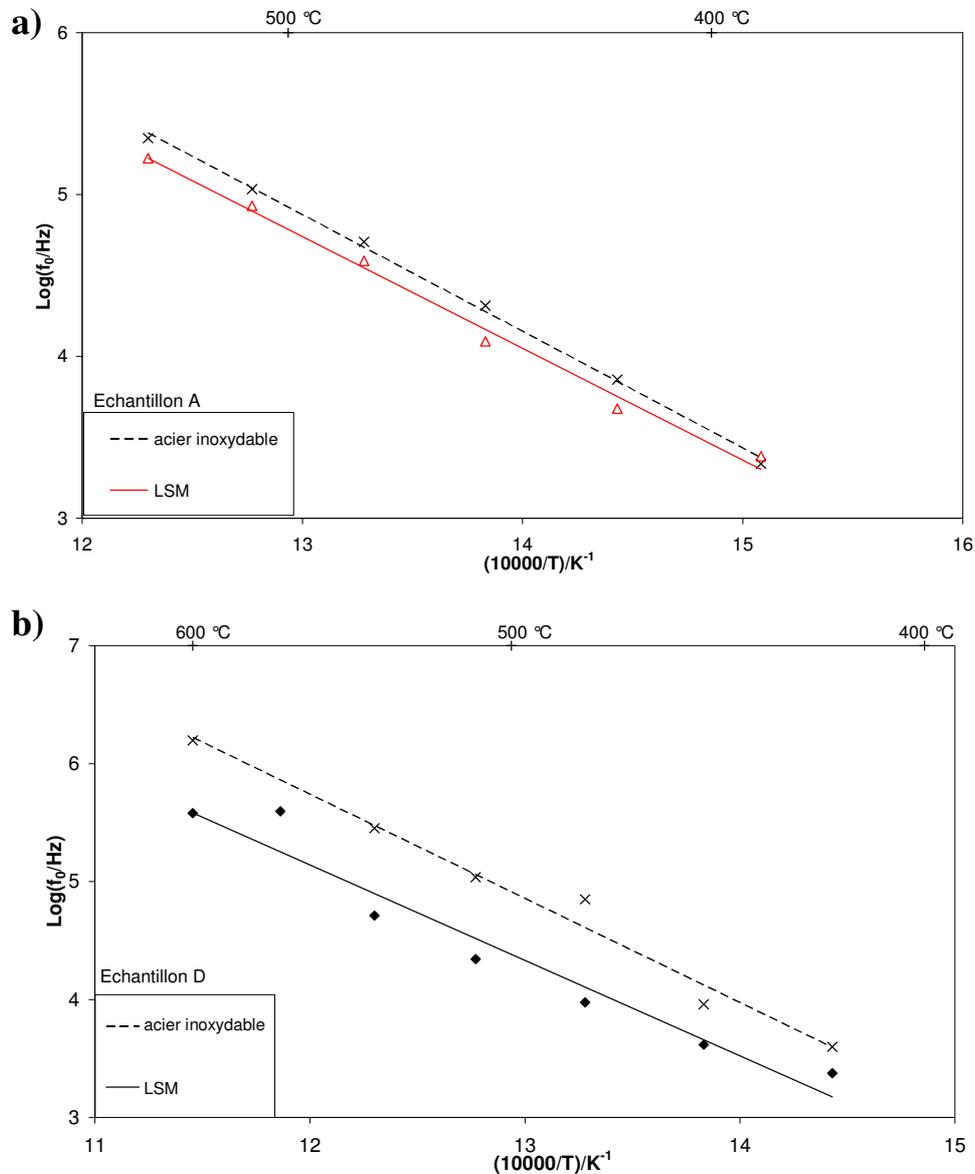


Fig.III.24. Comparaison des diagrammes de Schouler des contributions relatives aux bicouches YSZ-CGO déposées par pulvérisation cathodique en condition réactive sur acier inoxydable et sur LSM (tableau III.4). a) échantillon A et son homologue A' sur acier inoxydable. B) échantillon D et son homologue D' sur acier inoxydable.

La comparaison des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation de la contribution relative aux bicouches en contact avec le LSM ou l'acier inoxydable montre que selon la composition de la bicouche, les différences entre les valeurs de fréquences de relaxation sont plus ou moins marquées. A ce stade de l'étude, il semble donc prématuré de

trancher quant à l'influence du substrat. Toutefois, les comportements électriques étant similaires dans leurs tendances pour les deux substrats, l'utilisation de l'acier inoxydable pour des études sur un grand nombre de substrat n'est pas à exclure.

III.4.1.3. Influence de la technique de dépôt

Dans le but d'identifier l'influence que pourrait avoir la technique de dépôt sur les caractéristiques électriques des bicouches, certaines monocouches de YSZ ont été déposées par dépôt par couches atomiques (ALD) sur des monocouches de CGO déjà élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sur acier inoxydable.

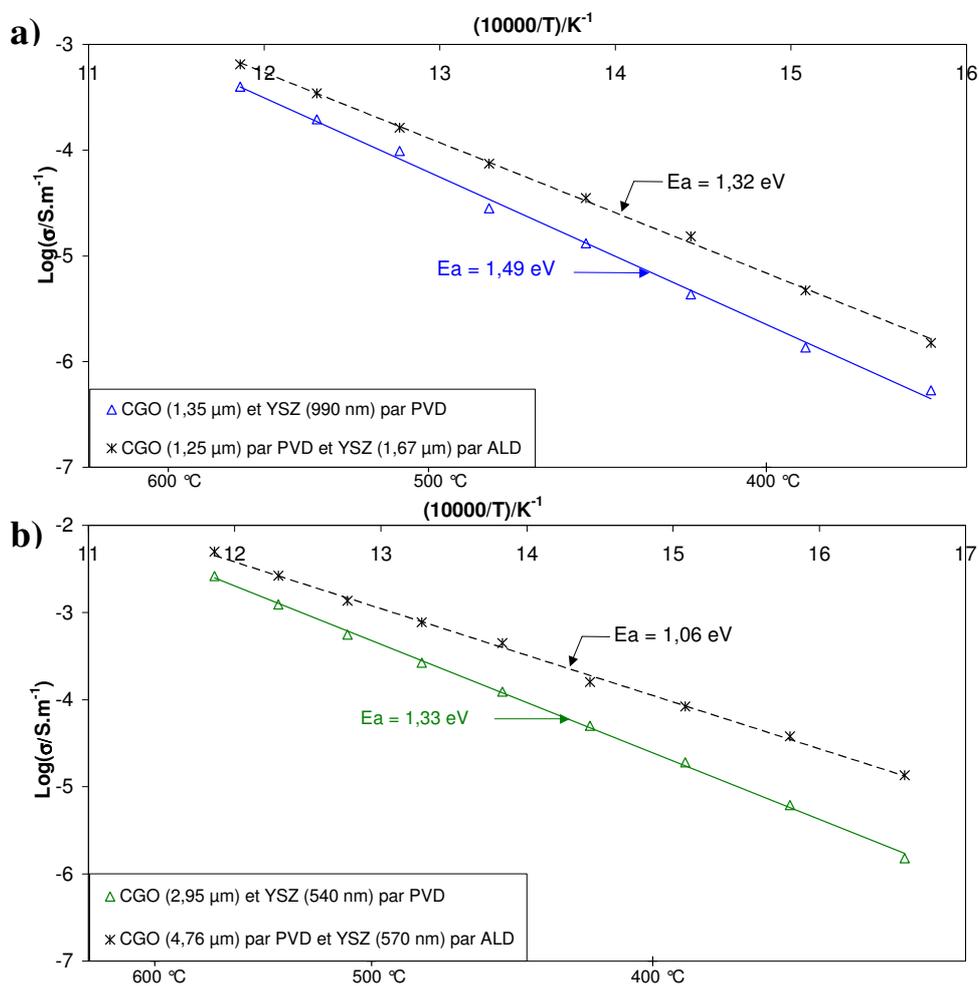
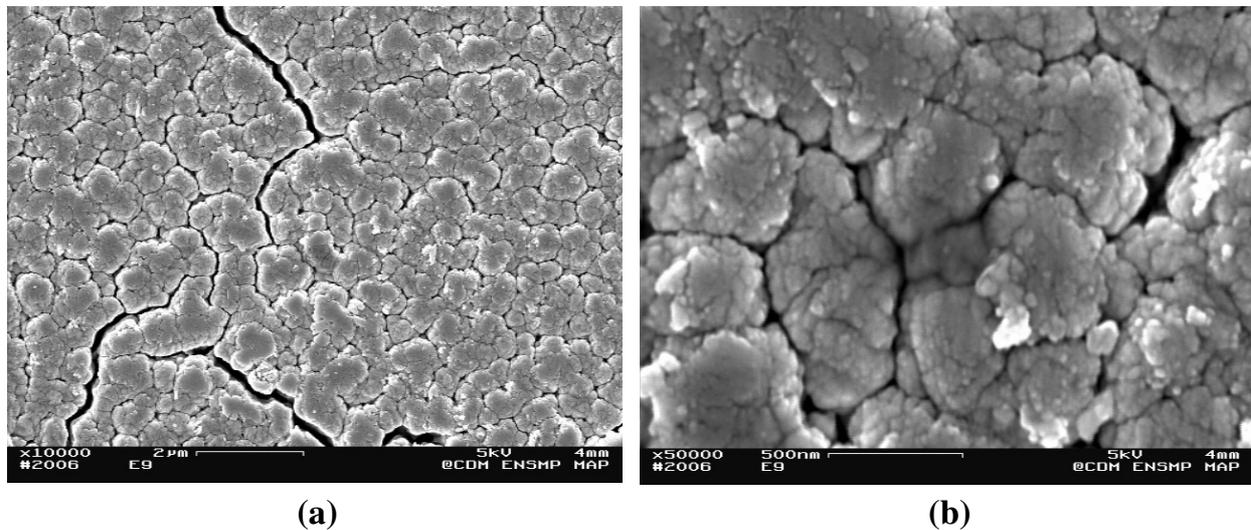


Fig.III.25. Comparaison des diagrammes d'Arrhenius des conductivités des bicouches YSZ-CGO où la monocouche de CGO est déposée par pulvérisation cathodique en condition réactive sur acier inoxydable et recouverte d'une monocouche de YSZ élaborée par pulvérisation cathodique en condition réactive (PVD) ou par dépôt par couche atomique (ALD).

Sur la figure III.25 a), les deux bicouches présentées possèdent des épaisseurs de CGO équivalentes mais la monocouche de YSZ déposée par ALD a une épaisseur plus importante (1,67 μm) que celle élaborée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (990 nm). Néanmoins l'électrolyte dont YSZ a été réalisé par ALD est plus conducteur et présente une énergie d'activation plus faible (1,32 eV) que celui où YSZ a été élaboré par pulvérisation cathodique.

D'autre part, lorsque la bicouche pulvérisation cathodique/ALD présente une épaisseur de CGO plus importante pour des épaisseurs de YSZ équivalentes (figure III.25 b)), elle présente tout de même une meilleure conductivité et une plus faible énergie d'activation (1,06 eV contre 1,33 eV pour la bicouche totalement élaborée par pulvérisation cathodique).

Il ressort donc que même pour des épaisseurs plus importantes, le dépôt par couches atomiques engendre un meilleur rendement électrique pour l'électrolyte. Ce comportement électrique peut être expliqué par la meilleure qualité microstructurale des couches minces élaborées par ALD comme on peut le voir sur la figure III.26.



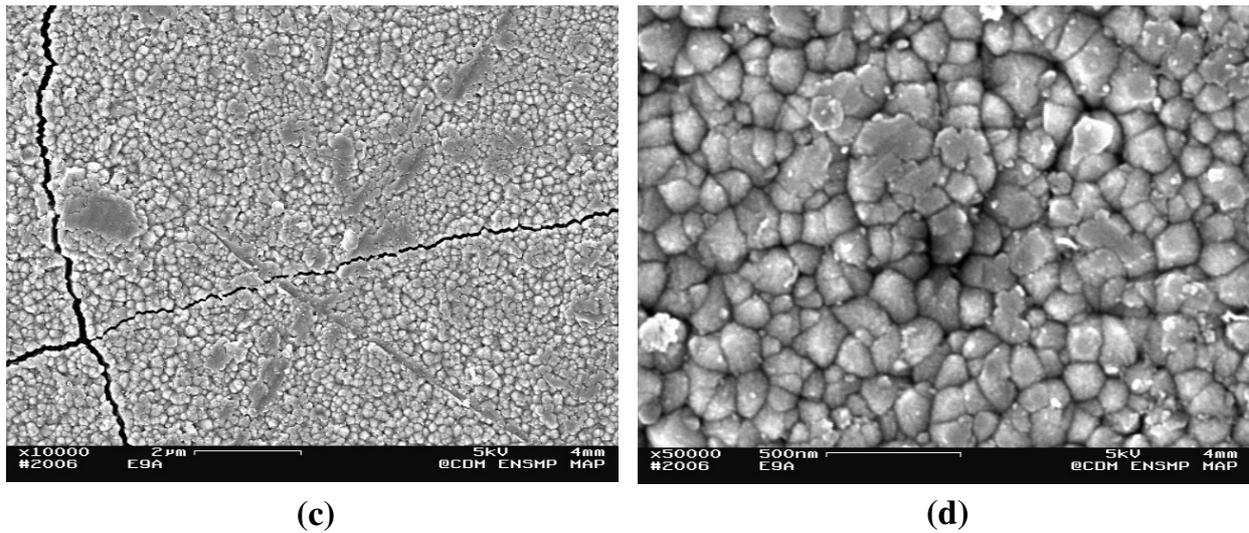


Fig.III.26. Micrographies MEB de la surface d'une bicouche YSZ-CGO avec CGO déposé sur acier inoxydable par pulvérisation cathodique en condition réactive (a) et (b) couche mince de YSZ déposée par pulvérisation cathodique en condition réactive, (c) et (d) couche mince de YSZ déposée par ALD.

La surface de la couche préparée par ALD (figure III.26 c)) est plus compacte et plus dense que celle du film élaboré par pulvérisation cathodique (figure III.26 a)). Les craquelures qui apparaissent pour les deux couches semblent différentes. En effet, celles observées sur la micrographie de la figure III.26 a) suivent la forme des grains du matériau et se propagent à travers sa surface. En revanche, les craquelures présentes à la surface de la couche élaborée par ALD (figure III.26 c)) semblent plutôt dues à une contrainte mécanique ou thermique. De plus, les grains constituant le film préparé par pulvérisation cathodique (figure III.26 b)) sont trois fois plus gros que ceux obtenus par ALD (figure III.26 d)) et présentent des interstices relativement plus importants entre eux. Les films minces de YSZ synthétisés par ALD présentent donc une meilleure microstructure que ceux préparés par ALD. De plus, cette technique se caractérise par sa capacité à produire des films suivant parfaitement les reliefs du substrat, permettant d'obtenir des interfaces nettes.

III.5. Conclusion

Les propriétés électriques de couches ultraminces (280-990 nm) de YSZ déposées par ALD sur des substrats de LSM ont été étudiées par spectroscopie d'impédance en utilisant une électrode ponctuelle de platine en configuration transversale. L'excellente qualité microstructurale des films obtenus par ALD a permis d'envisager de la laque de platine comme électrode sans craindre de provoquer un court-circuit. Les valeurs de résistances obtenues avec cette électrode et l'électrode ponctuelle ont permis d'évaluer la surface réelle de contact entre la pointe de platine et la surface du film de YSZ en utilisant la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$, qui semble la plus adaptée pour l'étude des couches minces [1].

Les conductivités et les énergies d'activation déterminées pour ces couches ultraminces sont beaucoup plus faibles que celles de YSZ massif. Malheureusement, très peu de données concernant la caractérisation électrique des couches minces existent dans la littérature et rares sont celles qui traitent des mesures de conductivités perpendiculairement au plan de la couche. Néanmoins, ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour des films minces de YSZ élaborés par pulvérisation cathodique en condition réactive [5] ou par *electron beam evaporation* [7]. Ce comportement électrique pourrait être dû à des problèmes de contact entre l'électrode et la surface de l'échantillon étudié ou encore à la microstructure particulière des couches minces élaborées par ALD. Il s'avère donc important de recourir à la microscopie électronique en transmission pour des analyses microstructurales plus poussées qui permettraient une meilleure compréhension des propriétés électriques de ces matériaux.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés électriques des bicouches YSZ-CGO élaborées par pulvérisation cathodique en condition réactive. En raison de l'extrême difficulté rencontrée pour identifier et séparer les contributions de chaque monocouche, nous avons choisi de considérer la résistance totale de l'électrolyte bicouche. L'étude de plusieurs échantillons présentant différentes épaisseurs de CGO et de YSZ a permis de mettre en évidence le fait que la résistance totale ne pouvait être considérée comme un paramètre de référence pour prévoir le comportement électrique d'une bicouche YSZ-CGO. En revanche, il est apparu que pour des rapports d'épaisseurs CGO/YSZ équivalents, les énergies d'activation obtenues sont du même ordre. D'autre part, les valeurs des fréquences de relaxation des bicouches de YSZ-CGO sont très proches de celles des joints de grains de

YSZ massif, quel que soit le substrat utilisé (LSM ou acier inoxydable) ce qui suggère que le film mince de YSZ prendrait le dessus sur CGO dans la gamme de température étudiée.

L'influence de la technique de dépôt de la couche mince de YSZ sur le comportement électrique de la bicouche a aussi été étudiée. Ainsi, des couches minces de YSZ ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et par ALD sur des couches minces préalablement élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Il s'est avéré que la conductivité des bicouches pour lesquelles le film de YSZ a été synthétisé par ALD était plus élevée quelles que soient les épaisseurs de CGO et de YSZ considérées. Ainsi, la meilleure qualité microstructurale des couches minces produites par ALD se traduit par une amélioration des propriétés électriques de la bicouche.

Références

- [1] E. Gourba, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2004)
- [2] Electrochimie des solides, C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, Eds. : Presses Universitaires de Grenoble, 1994
- [3] J. H. Joo, G. M. Choi, Solid State Ionics, 177 (2006) 1053
- [4] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, Solid State Ionics, 151 (2002) 111
- [5] E. Wazenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, Solid State Ionics, 164 (2003) 121
- [6] C. -C. T. Yang, W. -C. J. Wei, A. Roosen, Mater. Chem. Phys., 81 (2003) 134
- [7] M. Hartmanova, K. Gmucova, M. Jergel, I. Thurzo, F. Kundracik, M. Brunel, Solid State Ionics, 199 (1999) 85
- [8] A. Brisse, Thèse, Université Joseph-Fourier, Grenoble I, (2006)
- [9] O. Yamamoto, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2423
- [10] I. R. Gibson, G. P. Dransfield, J. T. S. Irvine, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 661
- [11] E. J. L. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 989
- [12] L. Dessemond, Thèse, INPG, Grenoble, (1992)

Chapitre IV :
Elaboration de couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium par ALD

IV.1. Les solutions solides ZrO_2 - In_2O_3

Dans le cadre de la réduction de la température de fonctionnement des piles SOFC, l'amélioration des performances électriques du matériau d'électrolyte (nouvelles géométries, nouveaux matériaux) s'accompagne de l'étude de nouveaux matériaux d'électrodes. Les matériaux cathodiques de plus en plus étudiés sont notamment les conducteurs mixtes (conducteur par électrons et ions oxyde). Contrairement aux matériaux conducteurs électroniques où la réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu qu'au point de contact triple gaz/électrolyte/cathode (TPB), les matériaux conducteurs mixtes délocalisent la réduction de l'oxygène en permettant aux électrons et aux molécules d'oxygène de réagir dans tout le volume de la cathode.

Deux types de conducteurs mixtes, autres que les composites LSM/YSZ, ont été étudiés. Le premier type concerne les oxydes de type perovskite formulés AMO_3 où A est une terre rare (lanthane, néodyme, praséodyme, gadolinium, samarium ou cérium) et M un métal de transition (manganèse ou cobalt). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $A_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$, par exemple $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ [1] ou $Nd_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{1-x}Co_xO_3$ [2] où une partie du cobalt est substituée par le fer.

Plus récemment, un second type de conducteurs mixtes a été étudié, les phases de Ruddlesden-Popper, phases dérivées des perovskites $A_2MO_{4+\delta}$ et plus précisément les nickelates de formule générale $A_2NiO_{4+\delta}$, par exemple $Nd_2NiO_{4+\delta}$ [3] ou $La_2NiO_{4+\delta}$ [4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium. L'oxyde d'indium, In_2O_3 , a été étudié comme cathode pour les piles SOFC dans les systèmes In_2O_3 - ZrO_2 , In_2O_3 - ZrO_2 - PrO_2 et In_2O_3 - ZrO_2 - PrO_2 - HfO_2 [5 -7]. Dans la gamme de température de fonctionnement typique des SOFC (> 800 °C), In_2O_3 n'est pas stable et entraîne des coûts tels que son utilisation n'a pas été envisagée comme matériau cathodique dans les dispositifs SOFC. Néanmoins, certains auteurs ont étudié de façon plus précise le système ZrO_2 - In_2O_3 qui offre l'avantage de présenter soit une forte conductivité ionique soit une forte conductivité électronique selon la teneur en oxyde d'indium [8-11]. Ces oxydes à conductivité mixte sont particulièrement intéressants dans les applications SOFC pour les matériaux de cathode et d'électrolyte car ils permettent de réduire la polarisation non-ohmique aux interfaces et amélioreraient la performance de la pile SOFC [10-13]. Un autre avantage de tels oxydes réside dans la compatibilité chimique et mécanique entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte.

L'oxyde métallique correspondant au dopant doit permettre de stabiliser la phase cubique de ZrO_2 avec une haute conductivité ionique. Inversement, ZrO_2 doit être un bon dopant de l'oxyde métallique afin d'obtenir une forte conductivité électronique. Avec un rayon ionique de 0,77 Å, In^{3+} est plus proche de Zr^{4+} ($R_{Zr^{4+}} = 0,79$ Å) que tous les autres dopants usuels à l'exception de Sc^{3+} ($R_{Sc^{3+}} = 0,81$ Å).

La figure IV.1 montre le diagramme de phase du système ZrO_2 - In_2O_3 établi par Sasaki et coll. [8].

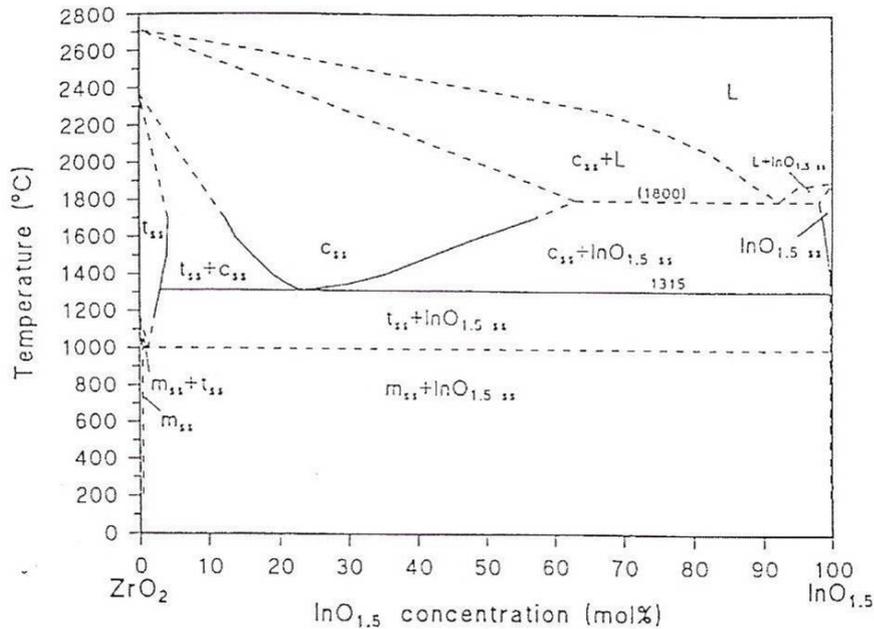


Fig.IV.1. Diagramme de phase du système ZrO_2 - In_2O_3 [8]. c_{ss} solution solide cubique, t_{ss} solution solide quadratique et m_{ss} solution solide monoclinique.

Ce système inclut les solutions solides monoclinique, quadratique et cubique de ZrO_2 et la solution solide cubique de In_2O_3 . In_2O_3 stabilise la phase cubique ou la phase quadratique de l'oxyde de zirconium qui ne sont pas stables à température ambiante. Ces deux phases d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium présentent des conductivités ioniques comparables à celle de YSZ [8; 10]. En revanche, l'oxyde d'indium dopé au zirconium est un semi-conducteur électronique de type n.

La phase cubique de ZrO_2 présente un eutectoïde de composition 23,5 mol% de $InO_{1,5}$. Il est possible d'observer sur le diagramme de phases de la figure IV.1, si on se place à une température de frittage de 1500 °C, que la teneur minimale en $InO_{1,5}$ permettant de stabiliser le ZrO_2 dans sa phase cubique se situe autour de 18 mol%, valeur très proche de celle

correspondant à la formation du ZrO_2 quadratique. La composition maximale en $InO_{1,5}$ permettant la stabilisation du ZrO_2 cubique est de 40 mol%.

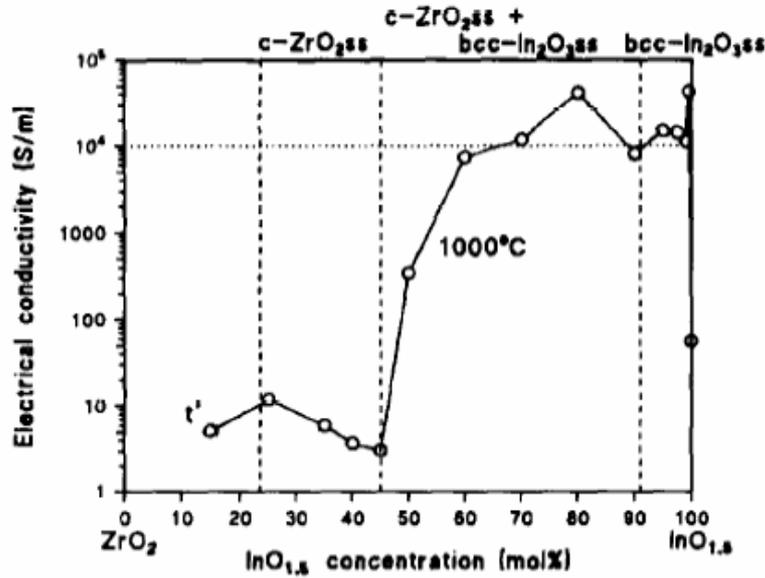
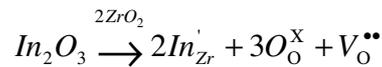


Fig.IV.2. Conductivité électrique du système ZrO_2 - In_2O_3 en fonction de la teneur en indium à $1000^\circ C$ [11].

La figure IV.2 montre l'évolution de la conductivité électrique totale en fonction du pourcentage molaire en oxyde d'indium à $1000^\circ C$. On peut voir que jusqu'à 45 mol% en oxyde d'indium, la conductivité est de type ionique pur. L'ajout de In_2O_3 dans la matrice d'oxyde de zirconium induit la formation de lacunes d'oxygène comme le montre la notation de Kröger-Vink [10] :



Sasaki et coll. [10] ont établi que pour des pourcentages molaires en $InO_{1,5}$ supérieurs à 45 %, la conductivité acquiert un caractère électronique en passant par une zone de conductivité mixte. La courbe de la conductivité électrique du système ZrO_2 - In_2O_3 à $1000^\circ C$ permet de noter trois maxima. Le premier se situe à environ 25 mol% en $InO_{1,5}$, valeur proche de celle de l'eutectoïde mentionné précédemment, le second est à 80 mol% et se place dans la zone cubique de ZrO_2 et In_2O_3 et le troisième correspond à la phase cubique de l'oxyde d'indium et intervient à 99,5 mol%. Les travaux menés par Sasaki et coll. [10] ont aussi permis de montrer que dans la zone de conductivité mixte, ZrO_2 cubique assure la conductivité ionique des ions oxyde alors que l'oxyde d'indium cubique assure la conductivité électronique. On peut aussi noter que la conductivité électronique de l'oxyde

d'indium dopé à l'oxyde de zirconium est supérieure à celle de de l'oxyde d'indium pur et peut aller jusqu'à être deux ordres de grandeur plus importante à 1300 °C (figure IV.3) [11]. Par conséquent, l'augmentation de la conductivité de l'oxyde d'indium est une propriété extrinsèque du matériau et est introduite par le dopant ZrO_2 .

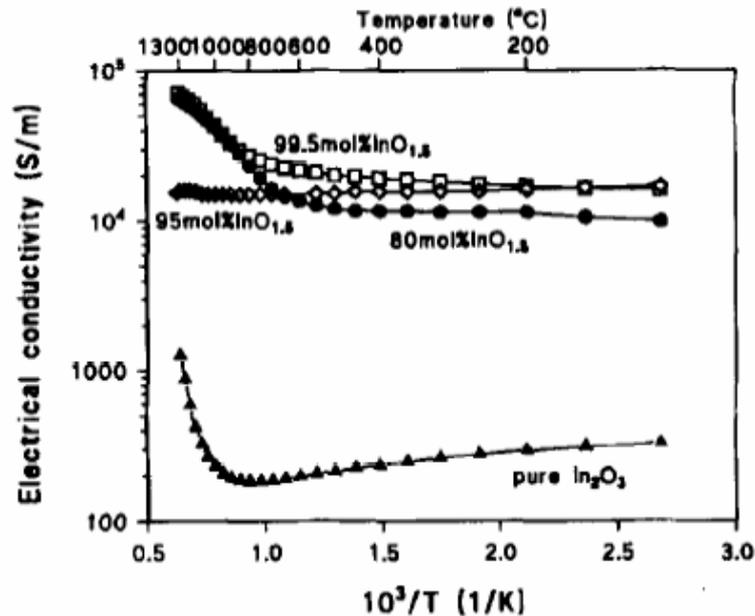


Fig.IV.3. Conductivités électriques de In_2O_3 pur et dopé avec ZrO_2 en fonction de la température [11].

Il existe donc trois zones de conduction de la zircone indinée :

- phase cubique ou cubique + quadratique de ZrO_2 : conductivité ionique pure,
- deux phases $ZrO_2 + In_2O_3$ cubiques : conductivité mixte,
- phase cubique de In_2O_3 : conductivité électronique.

Le système $ZrO_2-In_2O_3$ confère donc aux matériaux le constituant des propriétés qui dépendent de la composition et pouvant être ajustées en fonction de leur rôle dans la pile. Dans le cas d'un matériau d'électrolyte, conducteur ionique pur, une teneur inférieure à 40 mol% en $InO_{1.5}$ semble convenable, une composition supérieure concernant plutôt un matériau d'électrode.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration par dépôt de couches atomiques (ALD) de films minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium. Dans un premier temps, des couches minces conductrices ioniques ont été déposées sur des substrats tels que le LSM ou le composite NiO-YSZ, respectivement la cathode et l'anode (après réduction du matériau) usuelles des SOFC, afin d'être étudiées comme électrolyte

potentiel pour les SOFC. En second lieu, nous avons envisagé, dans le cadre de la microthèse de Monsieur Florent Chauveau [14], de construire un matériau du système ZrO_2 - In_2O_3 passant progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en oxyde d'indium. Un tel système, basé sur un gradient de composition, permettrait de s'affranchir des problèmes de compatibilité thermique et chimique entre les différents matériaux. Il serait composé par un mélange oxyde de zirconium/ oxyde d'indium conducteur ionique en contact avec l'anode usuelle de Ni-YSZ qui passerait graduellement à une concentration en indium suffisante pour permettre la conduction électronique requise pour un matériau de cathode.

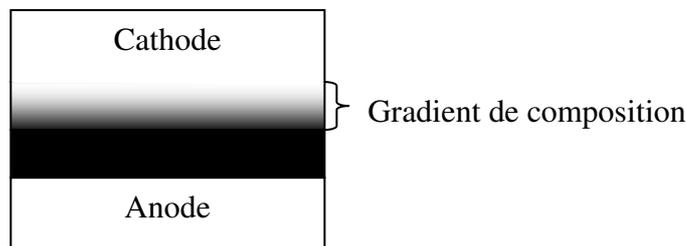


Fig.IV.4. Représentation d'une cellule élémentaire où intervient un gradient de composition du système In_2O_3 - ZrO_2 .

IV.2. Synthèse de couches minces de ZrO_2 dopé avec In_2O_3 par ALD

IV.2.1. Etude bibliographique

A notre connaissance, seuls quelques rares travaux concernant le dépôt de In_2O_3 [15] et In_2O_3 dopé avec ZrO_2 (jusqu'à 30 mol% de ZrO_2) [16] par ALD ont été reportés dans la littérature. Les travaux traitant du dépôt de ZrO_2 par ALD ont été répertoriés au cours du chapitre II.

Asikainen et coll. [15] ont élaboré des films minces d'oxyde d'indium sur des substrats en verre à 400 et 500 °C en utilisant $InCl_3$ et H_2O comme précurseurs. La vitesse de croissance obtenue est de 0,27 Å/cycle. Les films obtenus ne présentent pas de défauts structuraux ni de craquelures et sont cristallisés dans la phase cubique. Cette même équipe a réussi à synthétiser quelques années plus tard des couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde de zirconium à 500 °C sur des substrats de verre en utilisant $InCl_3$, $ZrCl_4$ et H_2O comme précurseurs. La vitesse de dépôt du processus est identique à celle obtenue pour l'oxyde d'indium non dopé et

vaut 0,27 Å/cycle (0,7 nm/min). Les films déposés présentent une structure cubique de In_2O_3 [16].

IV.2.2. Elaboration de couches minces de IDZ par ALD

Nous avons mené ce travail au sein du laboratoire de Chimie Organique et Analytique de l'Université Technologique d'Helsinki où des essais préliminaires avaient été réalisés afin de définir les paramètres régissant la croissance des films d'oxyde d'indium et de IDZ (*India doped zirconia*), permettant de déterminer la vitesse de croissance des films minces de In_2O_3 en fonction de la température du substrat (fenêtre de travail) et une courbe d'étalonnage reliant la composition des dépôts de IDZ au rapport de pulses des précurseurs.

Les couches minces conductrices ioniques d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium ont été déposées sur des substrats de silicium Si(100), de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (Indec) et de NiO-YSZ (Indec).

Le dépôt de IDZ présentant un gradient de composition a été mené en quatre étapes correspondant à quatre compositions différentes successives (figure IV.5). Le substrat utilisé est une pastille de YSZ. Afin de pouvoir mieux analyser la contribution des différentes couches, chacune d'entre elles a ainsi été déposée séparément sur un substrat de YSZ.

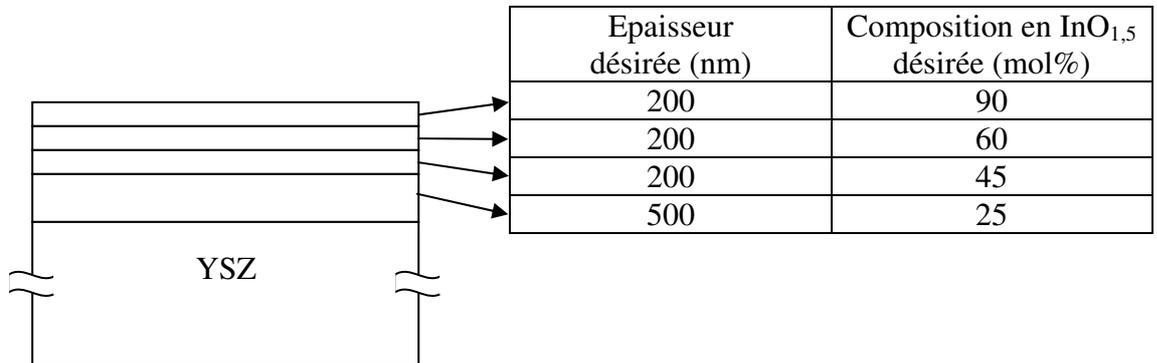


Fig.IV.5. Représentation du dépôt à gradient de composition désiré.

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit lors du chapitre II pour la synthèse de YSZ par ALD. Les précurseurs sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas de YSZ (chapitre II) : Cp_2ZrCl_2 (*Strem Chemical*, #93-4002, 99%) a été utilisé comme précurseur du zirconium, l'ozone comme source oxydante et $\text{In}(\text{thd})_3$ a été employé comme précurseur de l'indium (comme $\text{Y}(\text{thd})_3$, il a été synthétisé selon la procédure établie par Eisentraut et Sievers [17]).

IV.2.2.1. Détermination des conditions expérimentales

IV.2.2.1.1. Détermination de la fenêtre de travail

Les essais préliminaires ont permis de déterminer la vitesse de croissance des films d'oxyde d'indium en fonction de la température du substrat. La figure IV.6 montre que la vitesse de croissance du film est constante dans la plage de température 300-375 °C. Pour le système $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{O}_3$, la fenêtre ALD est de 310-365 °C [18].

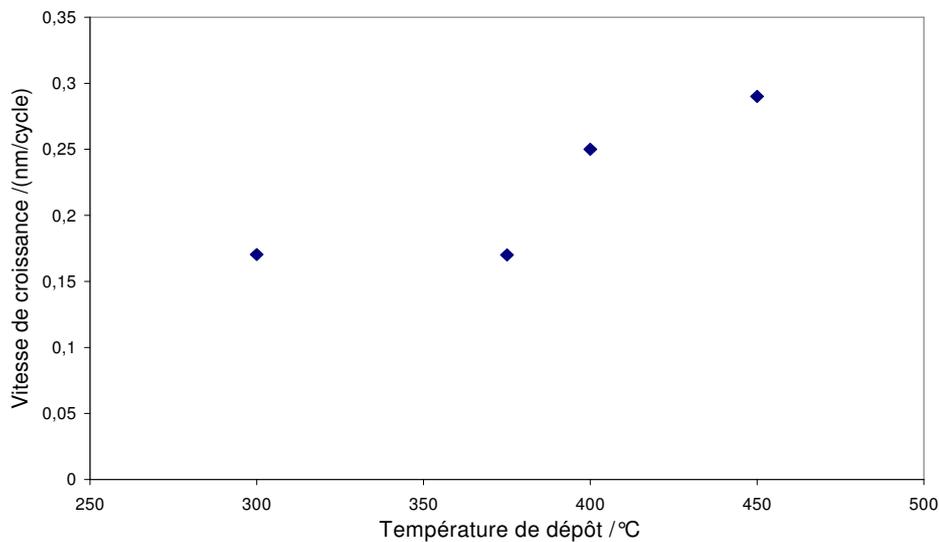


Fig.IV.6. Evolution de la vitesse de croissance d'un film de In_2O_3 en fonction de la température du substrat.

IV.2.2.1.2. Réglage du réacteur

Afin de déposer des films de IDZ possédant la composition désirée, il est nécessaire de connaître l'évolution de cette composition en fonction du nombre relatif de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ (nombre de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ envoyés par rapport au nombre total de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ et Cp_2ZrCl_2). Le premier objectif était de déposer des couches minces de IDZ conductrices ioniques contenant 25 et 35 mol% en $\text{InO}_{1,5}$. En première approche, des paramètres de pulses précédemment établis ont été utilisés (figure IV.7, ■ résultats précédents). L'analyse de la composition des dépôts obtenus par spectroscopie de fluorescence X a montré que la composition des films n'était pas celle escomptée. Il a donc fallu rechercher le bon nombre relatif de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ en procédant au réglage du réacteur (réglage 1, figure IV.7). Lors de l'élaboration des dépôts de IDZ avec un gradient de composition, un problème au niveau

de la pompe du réacteur ALD utilisé a nécessité un nouveau réglage dont les résultats sont aussi présentés sur la figure IV.7 (réglage 2).

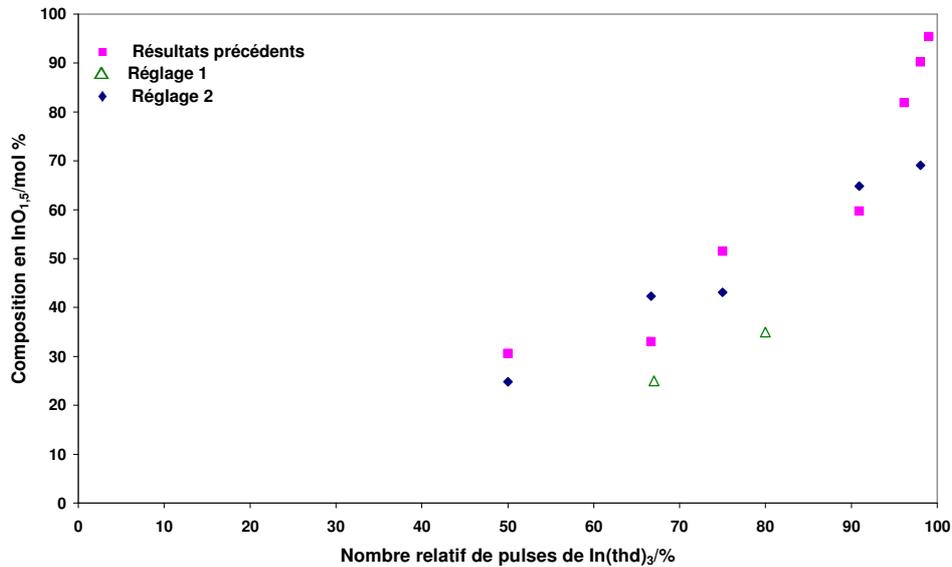


Fig.IV.7. Composition du dépôt de IDZ en fonction du nombre relatif de pulses d'In(thd)₃.

Les résultats obtenus pour chaque réglage sont, comme le montre la figure IV.7, différents. Il est donc important de réaliser systématiquement un réglage préalable du réacteur lorsqu'un changement intervient au niveau de l'appareillage, des précurseurs utilisés ou autre, car ceci entraîne des résultats différents en terme de composition, de vitesse de croissance et d'homogénéité des dépôts.

Les rapports de pulses utilisés ont été déterminés à partir des résultats obtenus sur la figure IV.7 et sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Rapport de pulses utilisés.

Dépôt conducteur ionique				
Composition désirée en InO _{1,5} (mol %)	25		35	
Rapport de pulses In:Zr	2 :1		4 :1	
Dépôt avec gradient de composition				
Composition désirée en InO _{1,5} (mol %)	25	45	60	90
Rapport de pulses In:Zr	1:1	3:1	8:1	50:1

IV.2.2.1.3. Les paramètres de dépôt

- Pression de travail : 2-3 mbar,
- Température dans les différentes zones : $T_{\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2}=130\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{In}(\text{thd})_3}=100\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{dépôt}}=300\text{ }^\circ\text{C}$ (la fenêtre ALD correspond à la gamme de température 310-365 °C),
- Séquençage utilisé pour le dépôt de IDZ : les temps de pulses ont été optimisés de façon à donner les meilleurs résultats :

Tableau IV.2. Séquençage utilisé pour un cycle de dépôt de IDZ par ALD ; x= nombre de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$.

Répétition	Précurseur	Source d'oxygène	Temps de pulse (ms)	Purge avec N_2 (ms)
1	Cp_2ZrCl_2		1200	1500
		O_3	1500	2000
x	$\text{In}(\text{thd})_3$		1000	1500
		O_3	1500	2000

Selon la composition en $\text{InO}_{1,5}$ souhaitée, la séquence relative à l'indium est répétée x fois, x étant le nombre de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$. Ainsi, pour une composition de 25 mol%, x vaut 2 (d'après le tableau IV.1) et la durée totale du cycle est de 18200 ms. Pour déposer 320 nm de IDZ à 25 mol%, 4630 cycles sont nécessaires. La vitesse de croissance de la couche est donc de 13,67 nm/heure. Cette valeur est deux fois plus faible que celle obtenue pour la croissance des couches de YSZ (25,43 nm/heure, chapitre II).

- Substrats utilisés : des plaques de $5 \times 5\text{ cm}^2$ de monocristaux de silicium polies selon la direction (100) (Si (100)), de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (Indec) et de NiO-YSZ (Indec), respectivement la cathode et le support anodique usuels dans les piles SOFC. Les substrats Si(100) ont été employés car ils présentent l'avantage d'être réfléchissants ce qui permet de déterminer facilement l'épaisseur des films déposés par réflectométrie. Des pastilles frittées de YSZ ont été utilisées pour le dépôt avec gradient de composition. Ces pastilles ont été réalisées à partir d'une poudre contenant 8 mol% d'oxyde d'yttrium (TOSOH TZ-8YS) et frittées à 1350 °C pendant deux heures. Tous

les substrats ont été préalablement lavés à l'acétone et à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes, puis séchés à l'air comprimé.

IV.2.2.2. Propriétés structurales et microstructurales des couches minces de IDZ

IV.2.2.2.1. *Les couches minces de IDZ conductrices ioniques*

a. Analyse par diffraction des rayons X

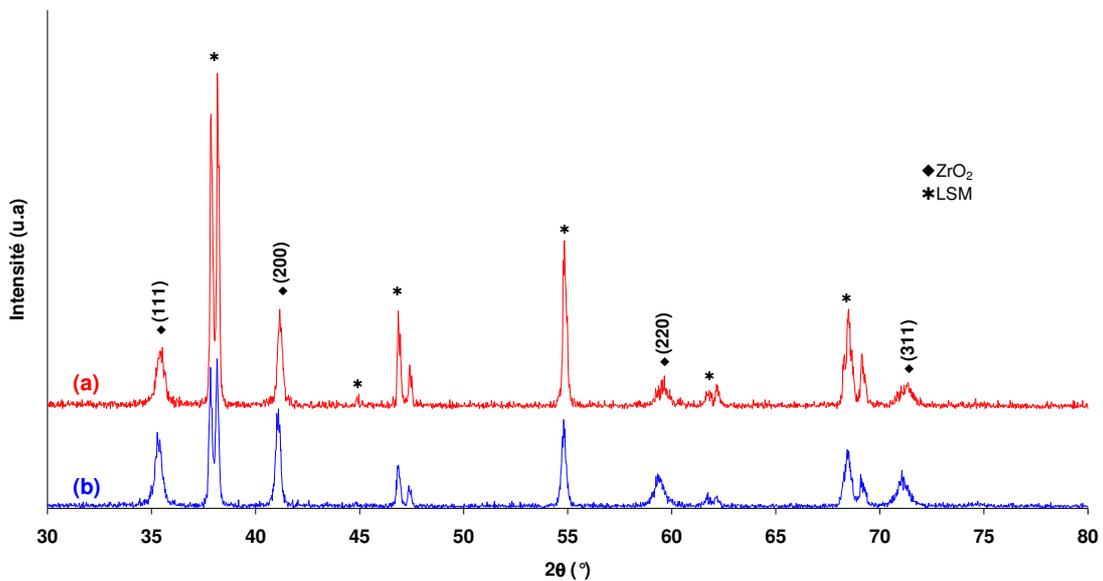


Fig.IV.8. Diffractogrammes de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur LSM. (a) 320 nm d'épaisseur et 34 mol% de InO_{1,5}, (b) 480 nm d'épaisseur et 26 mol% de InO_{1,5}.

La figure IV.8 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus pour deux couches minces d'oxyde de zirconium dopé avec de l'oxyde d'indium déposées à 300 °C par ALD sur du LSM. Le diffractogramme (a) correspond à une couche de IDZ de 320 nm d'épaisseur et contenant 34 mol% de InO_{1,5}, alors que le (b) est celui d'une couche de 480 nm avec 26 mol% de InO_{1,5}. Il est important de remarquer que les dépôts obtenus sont bien cristallisés sans qu'aucun recuit n'ait été réalisé. Ceci est d'autant plus intéressant que, lorsque ces mêmes composés sont synthétisés par voie solide, des recuits à des températures comprises entre 1200 et 1800 °C sont nécessaires [19].

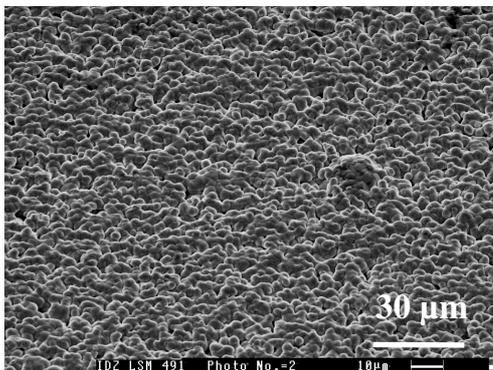
Sur la figure IV.8, mis à part les pics correspondant au substrat de LSM, on peut voir les raies (111), (200), (220) et (311) relatives à l'oxyde de zirconium [20] mais aucune raie de l'oxyde d'indium n'est visible. En effet, d'après le diagramme de phases du système ZrO₂-

In_2O_3 , les compositions en In_2O_3 des deux couches minces de IDZ étudiées sont situées dans le domaine où seule la phase cubique du ZrO_2 est présente. Contrairement à la fiche de référence du ZrO_2 cubique [20], La raie la plus intense observée pour les deux couches minces de IDZ est obtenue pour la direction (200) ce qui dénote une orientation préférentielle des grains suivant cette direction. La formule de Scherrer appliquée au pic le plus intense a permis de calculer la taille des cristallites ; une valeur moyenne de 45 nm a ainsi été déterminée. On peut remarquer que cette valeur est 2,5 fois plus élevée que celle obtenue pour YSZ lorsqu'il est déposé sur LSM.

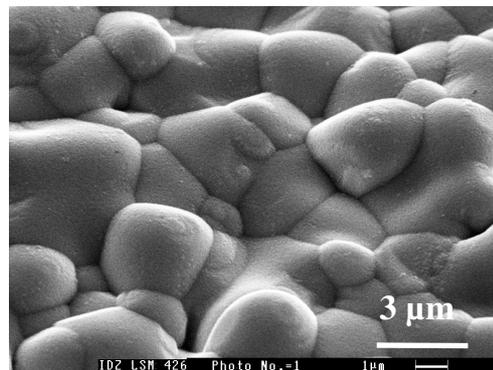
Tableau IV.3. Intensités relatives des raies de ZrO_2 pur et dans le système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$.

	ZrO_2 littérature [20]		ZrO_2 dans IDZ par ALD			
			$\text{InO}_{1,5}= 26 \text{ mol}\%$		$\text{InO}_{1,5}= 34 \text{ mol}\%$	
Raie	2θ (°)	Intensité	2θ (°)	Intensité	2θ (°)	Intensité
111	35,18	100	35,28	114	35,52	67
200	40,90	24	41,10	149	41,16	109
220	59,23	80	59,32	52	59,64	36
311	71,02	60	71,06	57	71,36	29

b. Morphologie-Analyse par MEB



(a)



(b)

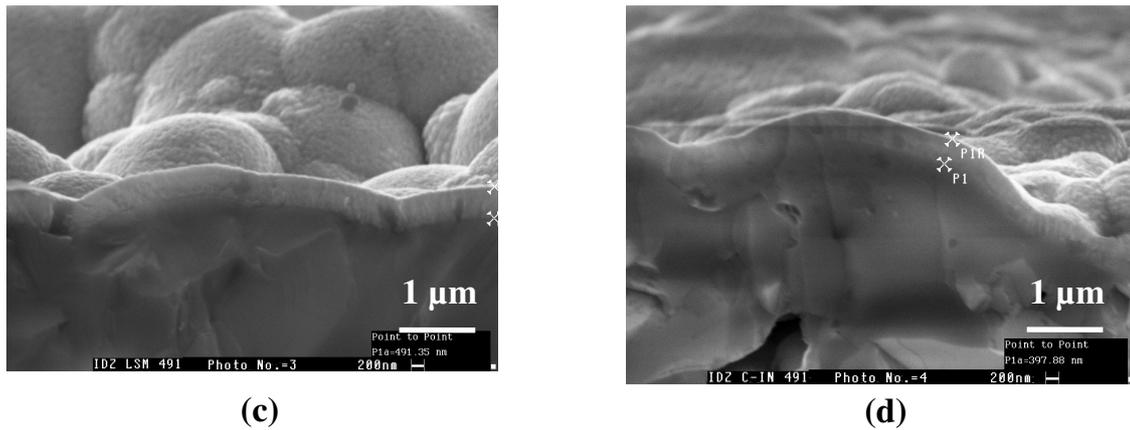


Fig.IV.9. Micrographies MEB des couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur LSM et NiO-YSZ. (a) surface d'une couche de 320 nm de IDZ (34 mol% de InO_{1,5}) déposée sur LSM, (b) agrandissement de (a), (c) vue sur fracture d'une couche de 480 nm de IDZ (26 mol% de InO_{1,5}) déposée sur LSM, (d) vue sur fracture d'une couche de 380 nm de IDZ (22 mol% de InO_{1,5}) déposée sur NiO-YSZ.

Les figures IV.9 (a) et IV.9 (b) montrent les micrographies MEB de la surface d'une couche de 320 nm de IDZ (34 mol% de InO_{1,5}) déposée sur LSM à 300 °C par ALD. Les mêmes observations faites dans le chapitre II pour les couches minces de YSZ élaborées par ALD sont valables ici : les films obtenus sont uniformes, couvrants et denses. La vue sur fracture des dépôts de IDZ réalisés sur LSM (figure IV.9 (c)) et sur cermet (figure IV.9 (d)) permet de constater que les couches déposées sont adhérentes et épousent parfaitement les aspérités de la surface des deux substrats poreux sans y pénétrer.

c. Composition des couches de IDZ

La composition des dépôts de IDZ obtenus a été déterminée par analyse EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Sur la figure IV.10 on peut voir un exemple de spectre obtenu pour un dépôt de IDZ (26 mol % de InO_{1,5}) élaboré sur LSM par ALD.

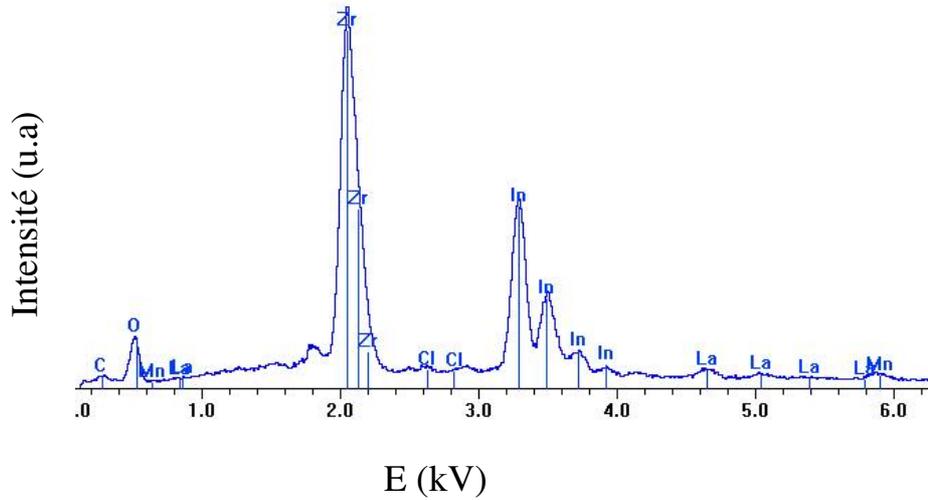


Fig.IV.10. Spectre EDS (15 keV) d'une couche mince de 480 nm de IDZ (26 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSM par ALD à 300°C.

D'après le spectre ci-dessus, nous pouvons constater que la quantification des compositions molaires des oxydes de zirconium et d'indium est beaucoup plus aisée que dans le cas des couches minces de YSZ (chapitre II) pour lesquelles les pics relatifs au zirconium et à l'yttrium sont très proches entraînant ainsi une erreur de l'ordre de 10%. Les taux d'impuretés sont inférieurs ou égaux à 1,26 at% pour le chlore et de 0 at% pour le carbone. Le tableau suivant résume les caractéristiques des échantillons étudiés.

Tableau IV.4. Caractéristiques des échantillons étudiés.

Épaisseur visée (nm)	Épaisseur mesurée (nm)	$InO_{1,5}$ (mol%) visée	$InO_{1,5}$ (mol%) mesurée	Pollution au chlore (at%)	Pollution au carbone (at%)
500	480	25	26	1,04	0
400	320	35	34	0,66	0

IV.2.2.2.2. Les couches minces de IDZ à gradient de composition

Les épaisseurs et les compositions en indium des couches obtenues sont regroupées dans le tableau IV.5. La couche correspondant au gradient de composition est constituée de la superposition successive de ces films dans l'ordre décrit sur la figure IV.5.

Comme pour les couches de IDZ conductrices ioniques, la composition des dépôts en $\text{InO}_{1,5}$ a été mesurée par EDS.

Tableau IV.5. Récapitulatif des dépôts réalisés.

Epaisseur désirée (nm)	Epaisseur mesurée (nm)	Composition en $\text{InO}_{1,5}$ (mol%) désirée	Composition en $\text{InO}_{1,5}$ (mol%) mesurée
200	230	90	91,5
200	140	60	65,2
200	190	45	50,7
500	470	25	29,0
1100 (gradient)	1030	-	-

a. Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'éviter que les raies de diffraction provenant des dépôts ne soient masquées par les raies des substrats de YSZ, les analyses ont été réalisées sur les substrats de silicium utilisés pour déterminer l'épaisseur des dépôts. En effet, les raies caractéristiques du silicium (100) se situent en dehors de la fenêtre étudiée (la première raie non éteinte, la raie (400) apparaissant pour un angle de $82,4^\circ$ [21]). Malheureusement, les épaisseurs des dépôts sur silicium étant trop faibles et les angles de mesure ne pouvant pas être assez rasants avec le type d'appareil utilisé, les diffractogrammes obtenus présentent un important bruit de fond qui empêche une analyse précise des paramètres de maille.

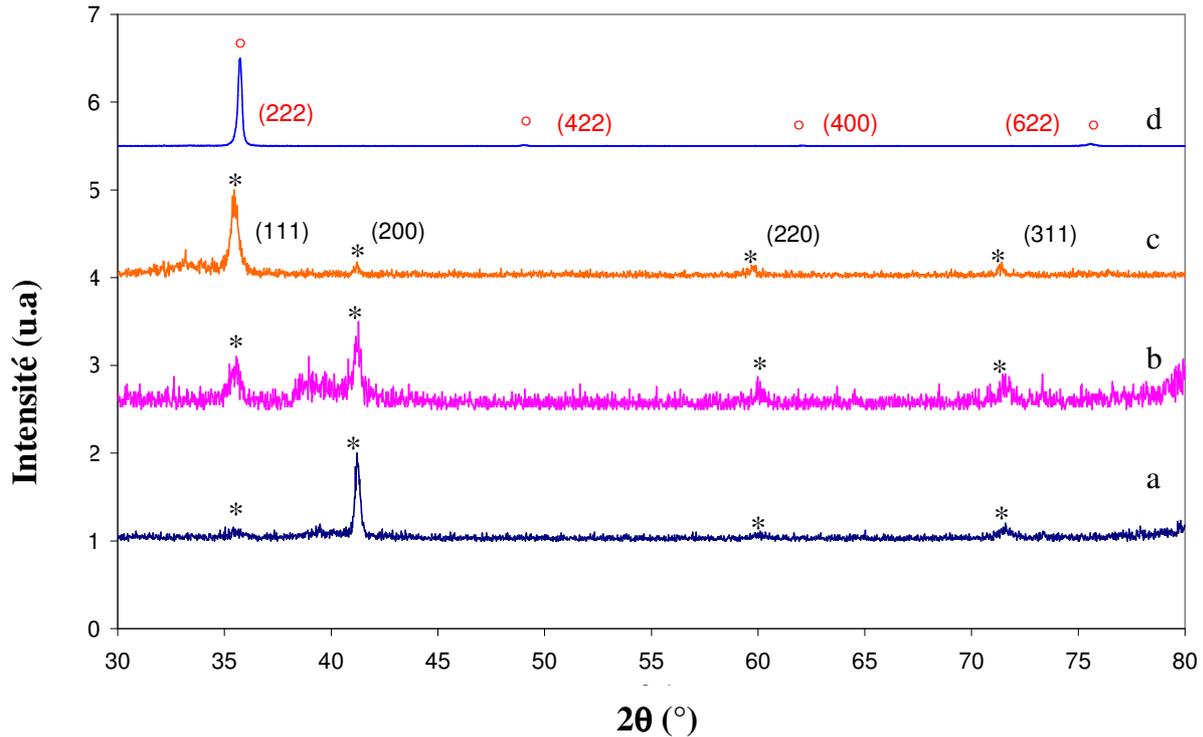


Fig.IV.11. Diffractogrammes de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur Si(100). (a) 160 nm d'épaisseur et 29 mol% de $InO_{1,5}$, (b) 90 nm d'épaisseur et 52,4 mol% de $InO_{1,5}$, (c) 90 nm d'épaisseur et 65,2 mol% de $InO_{1,5}$, (d) 150 nm d'épaisseur et 89,9 mol% de $InO_{1,5}$. (*) ZrO_2 cubique, In_2O_3 cubique (°).

La figure IV.11 montre les diffractogrammes obtenus pour différentes compositions en $InO_{1,5}$. Comme cela a déjà été observé pour les couches minces de IDZ élaborées sur LSM, les dépôts obtenus sont tous cristallins sans passer par une phase de recuit. Les raies (111), (200), (220), (311) de l'oxyde de zirconium [22] sont visibles pour les 3 compositions les moins riches en indium. En revanche, le diffractogramme du dépôt contenant le plus d'indium présente des raies caractéristiques de In_2O_3 [23] : (222), (422), (440) et (622) (figures IV.11 et IV.12).

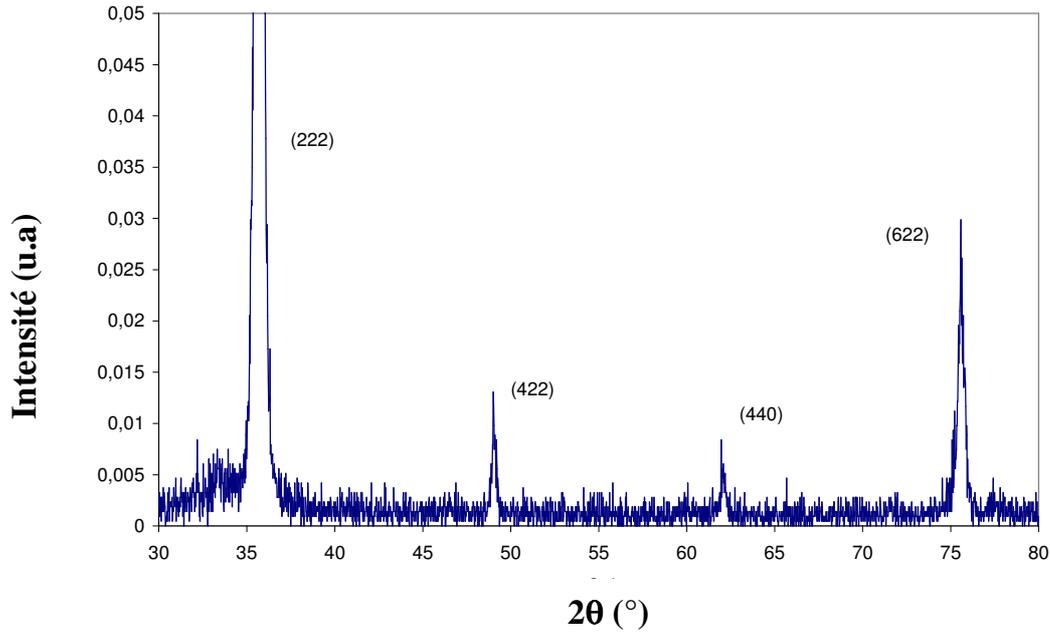


Fig.IV.12. Agrandissement du diffractogramme relatif à la couche mince de IDZ déposée par ALD à 300°C sur Si(100) d'épaisseur 150 nm et contenant 89,9 mol% de InO_{1,5}.

Comme dans le cas des dépôts de IDZ sur LSM, la raie la plus intense observée pour les diffractogrammes a et b (figure IV.11) est obtenue selon la direction (200), ce qui ne correspond pas à ce qui est mentionné sur la fiche JCPDS numéro 27-0997 du composé ZrO₂ (tableau IV.6). Cette différence peut s'expliquer par une orientation préférentielle des grains selon la direction (200).

Tableau IV.6. Intensités relatives des raies de ZrO₂ pur et dans le système ZrO₂-In₂O₃.

Raie	ZrO ₂ littérature [22]		ZrO ₂ dans IDZ par ALD					
	2θ (°)	Intensité	InO _{1,5} = 29,0 mol%		InO _{1,5} = 52,4 mol%		InO _{1,5} = 65,2 mol%	
			2θ (°)	Intensité	2θ (°)	Intensité	2θ (°)	Intensité
111	35,55	100	35,42	16	35,56	60	35,46	100
200	41,07	25	41,22	100	41,28	100	41,20	18
220	59,56	50	60,10	11	59,98	37	59,68	14
311	71,34	20	71,58	20	71,50	40	71,42	18

Pour un taux d'indium de 65,2 mol% (diffractogramme c de la figure IV.11), la tendance s'inverse et la raie la plus intense est obtenue pour la direction (111). Ceci pourrait être dû à

l'émergence de la raie (222) de In_2O_3 qui présente un angle de diffraction relativement proche ($35,74^\circ$).

b. Morphologie-Analyse par MEB

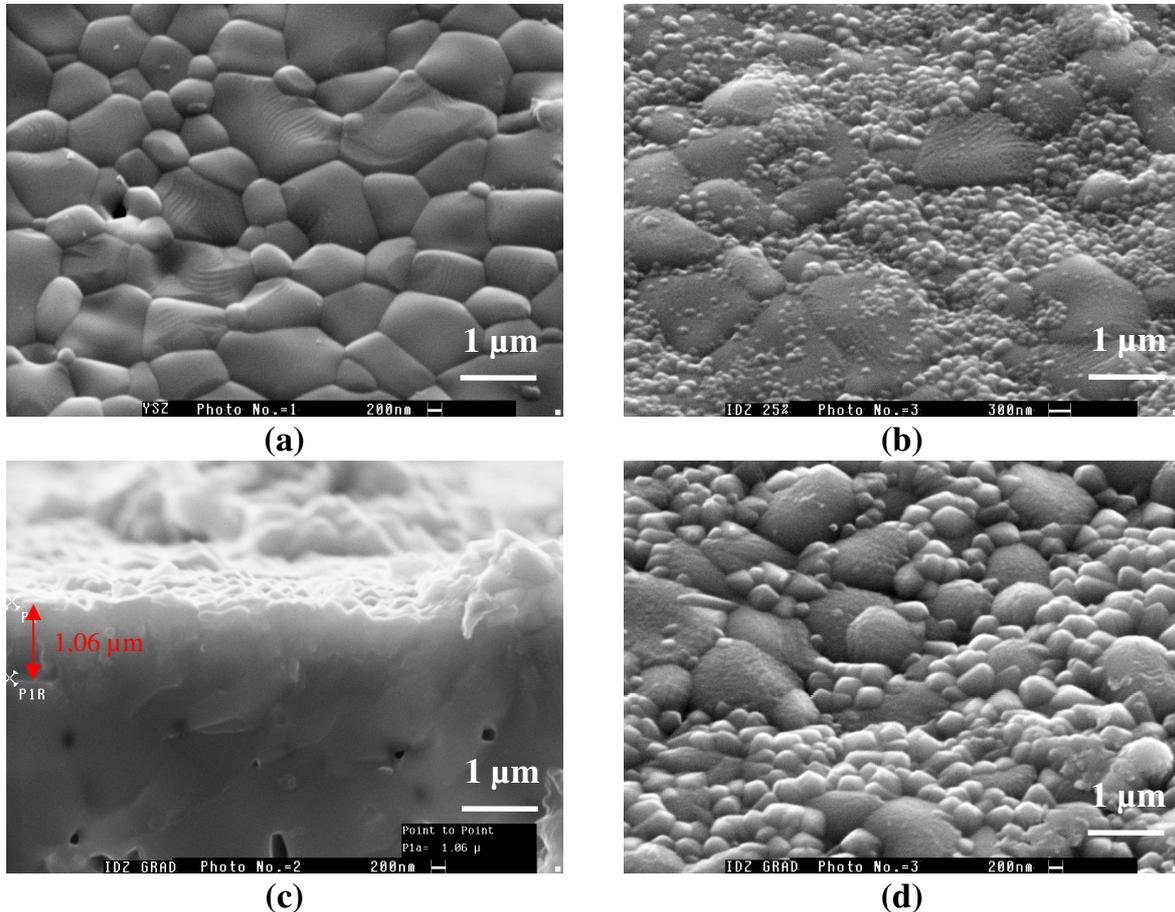
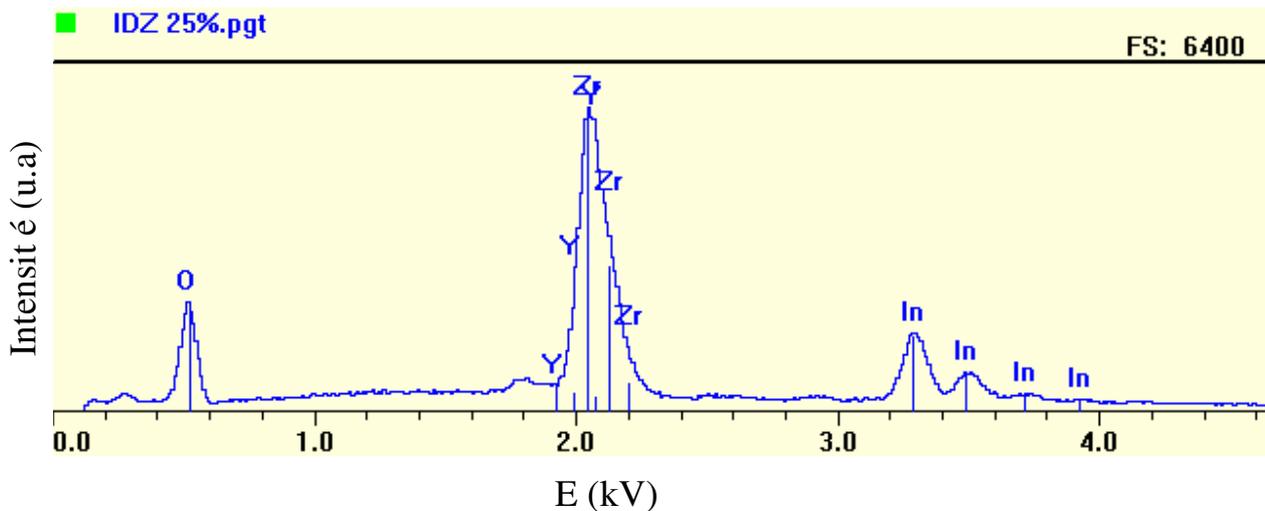


Fig.IV.13. Micrographies MEB des couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur des pastilles de YSZ. (a) surface d'une pastille de YSZ vierge (pastille de référence), (b) surface d'une couche de 470 nm de IDZ (29 mol% de $\text{InO}_{1,5}$) déposée sur une pastille de YSZ, (c) vue sur fracture du gradient de composition de IDZ (1030 nm) déposé sur une pastille de YSZ, (d) surface du gradient de composition.

La micrographie MEB (figure IV.13 (a)) de la surface d'une pastille de YSZ utilisée comme substrat montre que celle-ci présente des grains dont le diamètre moyen est de l'ordre du micromètre.

L'échantillon de 470 nm d'épaisseur et contenant 29 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ (figure IV.13 (b)) présente à sa surface deux types de grains. Les premiers sont du même ordre de grandeur que ceux présents à la surface du substrat seul (figure IV.13 (a)). Les seconds sont plus petits et

ont un diamètre moyen de l'ordre de 100 nm. Il en va de même pour la surface du gradient de composition qui présente des grains avec un diamètre moyen de 1 μm et de 200 nm (figure IV.13 (d)). Les plus gros grains visibles à la surface de ces deux échantillons pourraient à première vue être considérés comme appartenant au substrat de YSZ et émergeant à travers le dépôt. Or, la vue sur la tranche (figure IV.13 (c)) indique que la couche déposée recouvre la totalité du substrat de façon homogène et l'analyse EDS de la surface des deux échantillons élimine la possibilité de la présence d'yttrium (figure IV.14).



Element	KRatio	Wt%	At%
In	0.2060	34.77	29.75
Zr	0.4290	65.23	70.25
Total	0.6349	100.00	100.00

Fig.IV.14. Analyse EDS (10 keV) d'une couche mince de 470 nm de IDZ (29 mol% de $\text{InO}_{1,5}$) déposée sur un substrat de YSZ par ALD à 300°C.

Ainsi, les plus gros grains visibles à la surface des deux dépôts (figure IV.13 (b) et (d)) seraient ceux apparaissant sur le substrat de YSZ, recouverts d'une couche uniforme de cristaux de IDZ de taille nanométrique. Les plus petits grains constituant le dépôt semblent être localisés au niveau des joints de grains du substrat et recouvrent ces derniers ainsi que les plus petits grains en surface du substrat. Ces observations laisse penser que les cristaux de IDZ se développent de façon plus importante au niveau des défauts de surface du substrat.

Au vu de ces différentes considérations, il est possible de conclure que les dépôts de IDZ obtenus sur les substrats de YSZ sont uniformes, couvrants, denses et adhérents pareillement à ceux élaborés sur LSM et cermet.

IV.3. Caractérisation électrochimique des couches minces de IDZ par spectroscopie d'impédance

IV.3.1. Les couches minces de IDZ conductrices ioniques

L'étude par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques des couches minces de IDZ déposées sur LSM a été menée à l'aide du montage (figure IV.15) utilisant une électrode de laque de platine (disque de diamètre 0,55 cm) décrit dans le chapitre III.

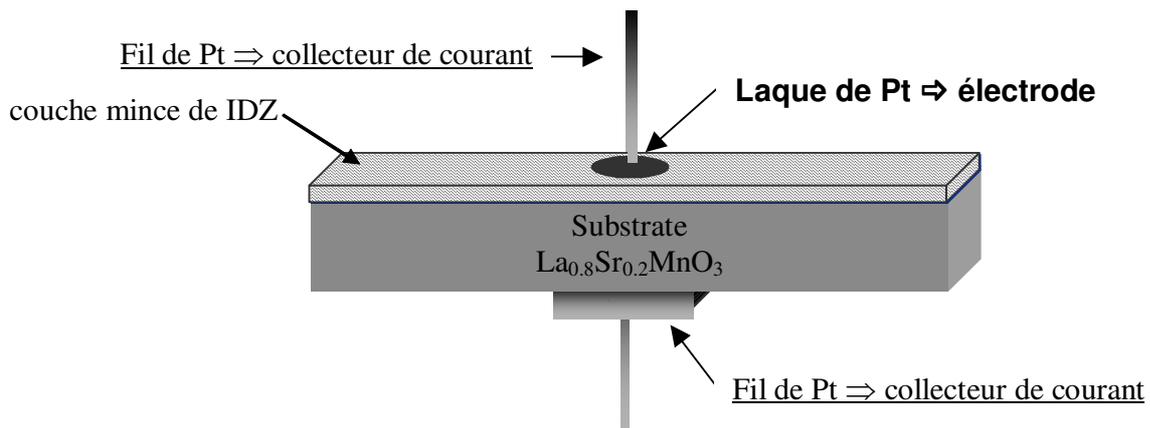


Fig.IV.15. Représentation schématique de la cellule de mesure.

L'allure typique d'un diagramme d'impédance d'une couche mince de IDZ conductrice ionique déposée sur LSM par ALD à 300 °C est représentée sur la figure IV.16. Une seule contribution est observée et la réponse relative à la réaction d'électrode semble absente, bien que la partie basse fréquence du diagramme de la figure IV.16 évolue légèrement, mais de façon aléatoire, avec l'amplitude du signal alternatif (figure IV.17 a)).

De toute façon, la décomposition à l'aide du logiciel Equivert n'a pas permis d'isoler une seconde contribution (figure IV.17 b)).

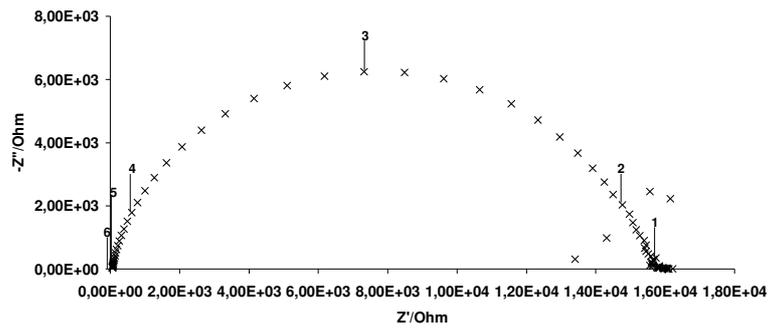


Fig.IV.16. Diagramme d'impédance d'une couche mince de IDZ (26 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, 480 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistré à 150 °C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Une laque de platine a été utilisée comme électrode. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

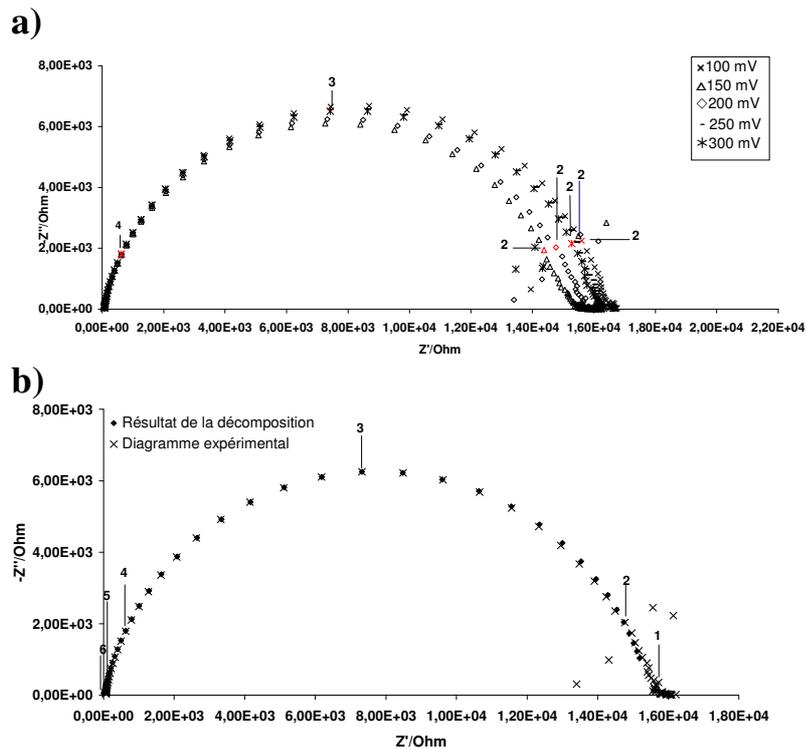


Fig.IV.17. Diagramme d'impédance d'une couche mince de IDZ (26 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, 480 nm) déposée sur LSM par ALD, enregistré à 150 °C sous air. a) évolution de la réponse électrique en fonction de l'amplitude du signal, b) résultat de la décomposition. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Sur les figures IV.18 a) et IV.18 b) sont respectivement représentés les diagrammes d'Arrhenius des résistances et des conductivités correspondants à « l'unique » contribution observée dans le cas de la couche mince de IDZ déposée par ALD. La conductivité a été calculée en utilisant la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$ (où R est la résistance mesurée, ℓ l'épaisseur de la couche mince et S la surface de l'électrode).

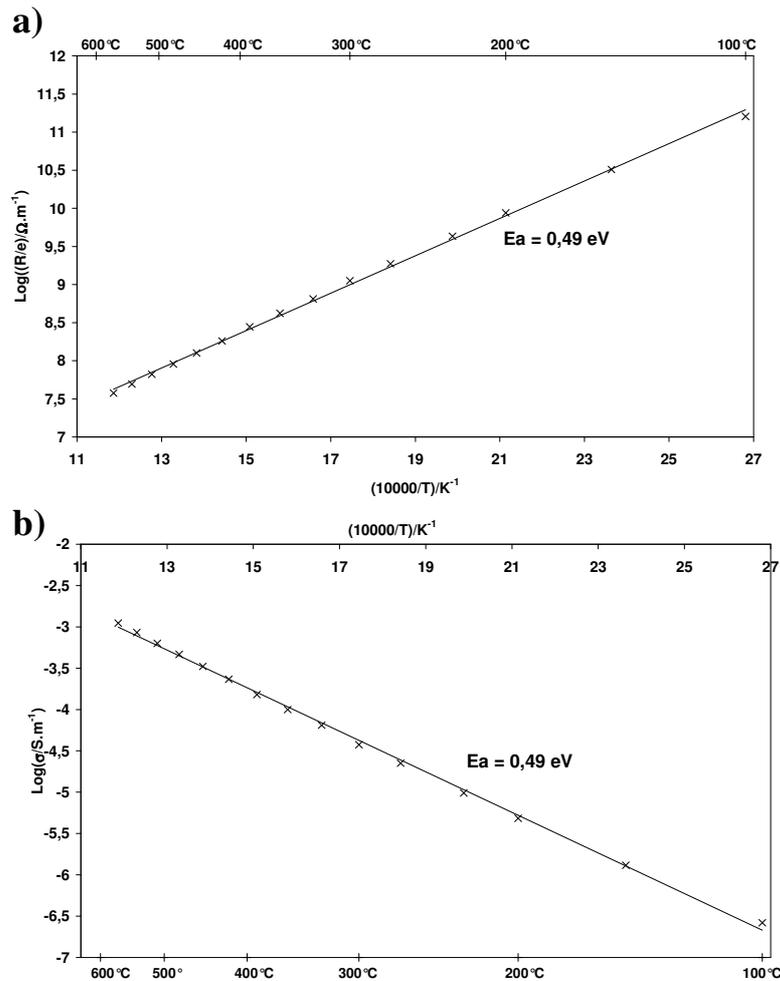


Fig.IV.18. Diagrammes d'Arrhenius de la contribution relative à la couche mince de IDZ (26 mol% de InO_{1.5}, 480 nm) déposée par ALD sur LSM. a) diagramme d'Arrhenius des résistances, b) diagramme d'Arrhenius des conductivités.

L'énergie d'activation obtenue pour la couche mince de IDZ vaut 0,49 eV. Cette valeur est nettement plus faible que celles trouvées dans la littérature pour l'oxyde de zirconium dopé à 25 mol% de InO_{1.5} sous forme massive, 1,2 [11] et 1,3 eV [19].

Malheureusement, aucune donnée concernant le comportement électrique de ce matériau en couche mince n'a encore été publiée.

IV.3.2. Les couches minces de IDZ à gradient de composition

Afin d'éviter tout risque de court-circuit ou d'endommagement des couches déposées par la laque de platine, le montage utilisant une pointe de platine comme électrode a été préféré pour étudier les propriétés électriques des couches minces de IDZ déposées sur YSZ (figure IV.19).

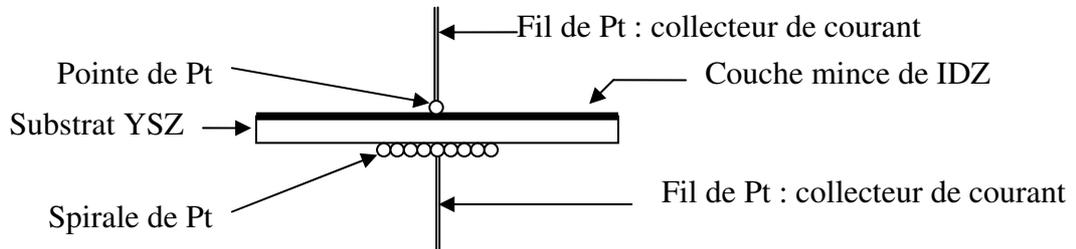


Fig.IV.19. Représentation schématique de la cellule de mesure.

Lors de cette étude, les six échantillons sur substrats de YSZ ont été analysés : une pastille de référence de YSZ, le gradient de composition et les quatre échantillons contenant 29,0, 50,7, 65,2 et 91,5 mol% de $\text{InO}_{1,5}$.

La figure IV.20 montre le diagramme d'impédance typique obtenu pour la pastille de référence de YSZ avec le montage présenté sur la figure IV.19. Les deux contributions usuelles observées pour une pastille de YSZ (grains et joints de grains) ne sont pas observées lorsque l'électrode utilisée est une pointe de platine. Cela avait déjà été étudié lors de la thèse de Emmanuel Gourba [24] où il a été montré que les fréquences de relaxation des contributions relatives aux grains et aux joints de grains sont trop proches pour pouvoir être séparées lorsqu'une électrode ponctuelle est employée.

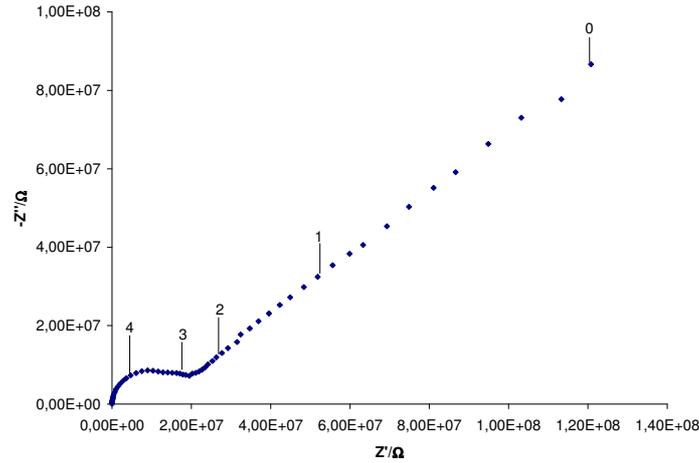


Fig.IV.20. Diagramme d'impédance d'une pastille de YSZ enregistré à 300 °C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les couches minces de IDZ déposées par ALD sur YSZ présentent tous la même allure pour toutes les compositions. Un exemple de diagramme obtenu pour une couche mince de 230 nm et contenant 91,5 mol% de $InO_{1,5}$ est présenté sur la figure IV.21.

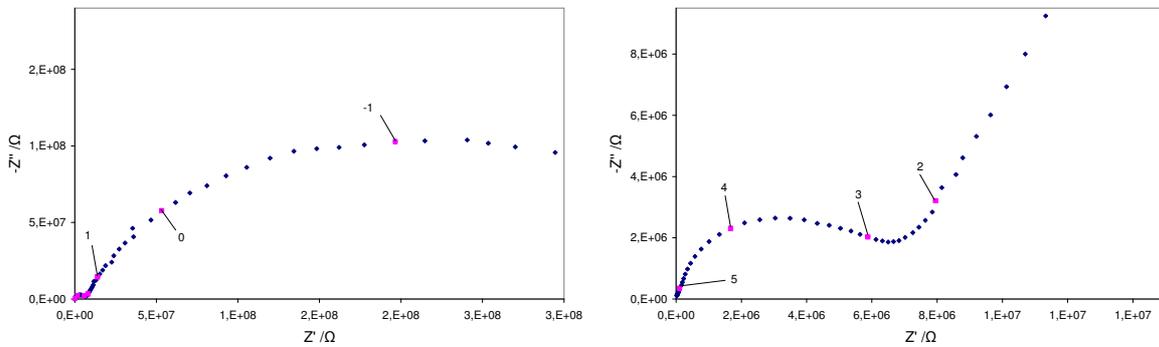


Fig.IV.21. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ (91,5 mol% de $InO_{1,5}$, 230 nm) déposée sur YSZ par ALD, enregistrés à 300 °C sous air pour $\Delta V=200$ mV. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

La variation de l'amplitude du signal imposé permet de différencier deux contributions. La première, située dans la zone des hautes fréquences, donne des réponses électriques qui se superposent parfaitement quelle que soit la tension appliquée. La réponse de la seconde zone,

aux plus basses fréquences, varie avec l'amplitude du signal. Le premier demi-cercle peut donc être associé à un obstacle de type ionique et le second à un obstacle de type électronique (figure IV.22).

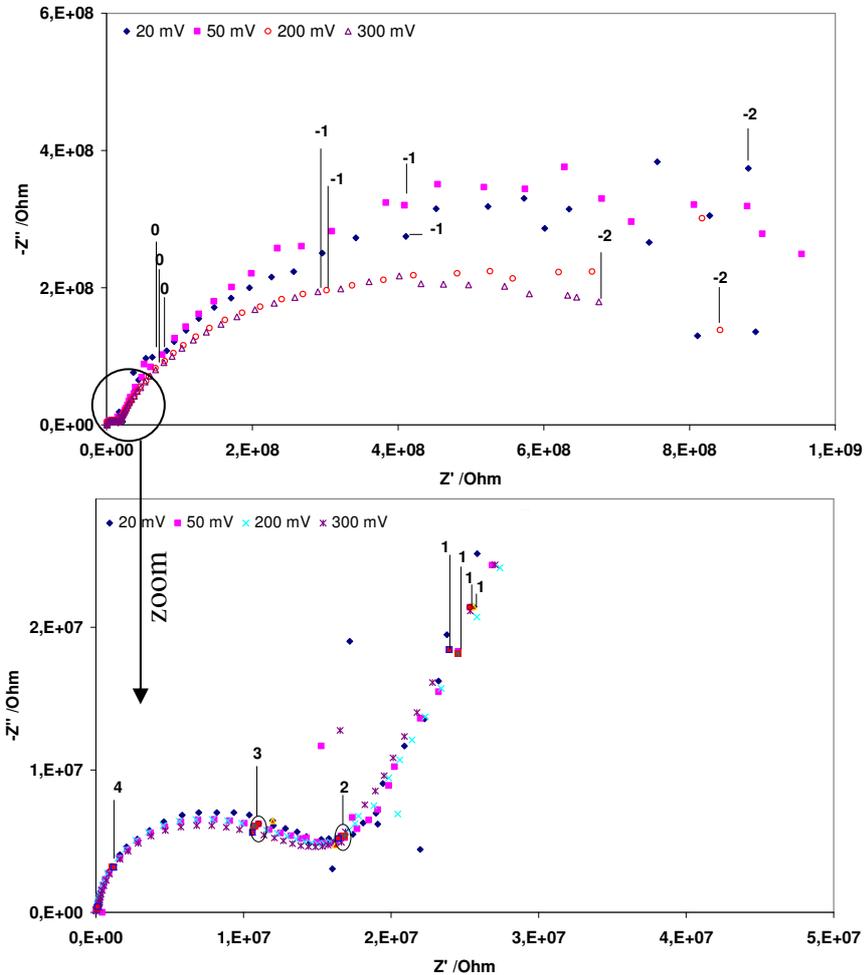


Fig.IV.22. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ (91,5 mol% de $InO_{1,5}$, 230 nm) déposée sur YSZ par ALD, enregistrés à 300 °C sous air pour différentes valeurs d'amplitude. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Cette contribution ionique à haute fréquence correspond donc à la réponse du système (YSZ+couche mince de IDZ). L'évolution en fonction de la température de la résistance (normalisée par rapport à l'épaisseur des échantillons) relative à cette contribution est reportée sur la figure IV.23 pour toutes les compositions en oxyde d'indium.

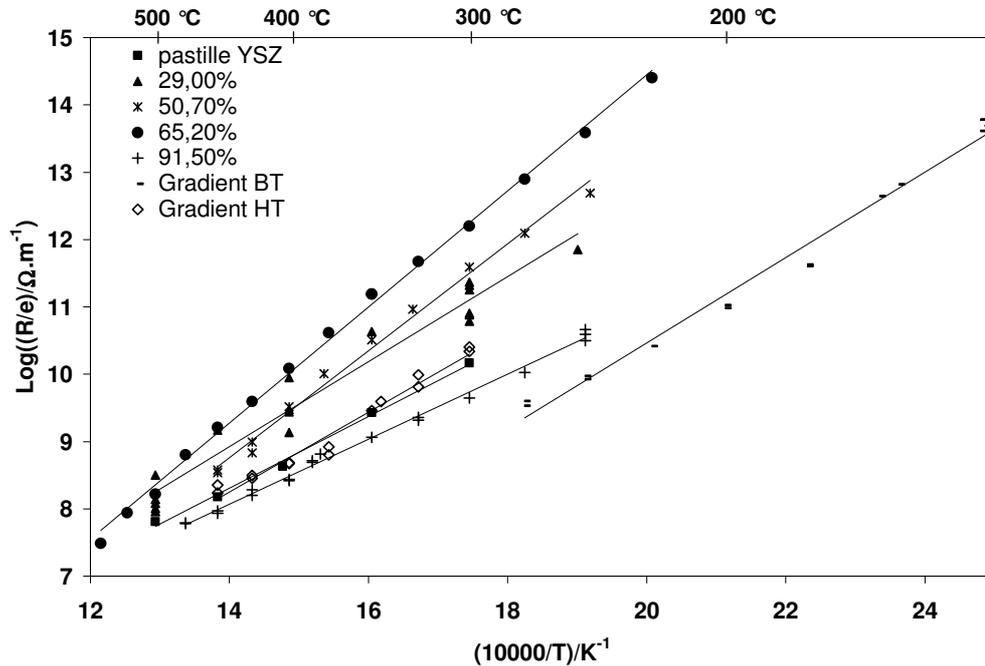


Fig.IV.23. Diagrammes d'Arrhenius des contributions ioniques relatives aux couches minces de IDZ (pour différentes compositions en $InO_{1,5}$) déposées par ALD sur YSZ.

Dans le cas de l'échantillon avec le gradient de composition, il a été observé un changement net de résistance de la contribution ionique entre les deux jours de mesure (l'échantillon est resté une nuit à 300 °C dans le four de mesure). Cette différence pourrait être expliquée par un léger changement de la position de l'électrode ponctuelle, car la température de mesure ne peut pas engendrer durant une si courte période une diffusion de l'indium dans l'oxyde de zirconium ou un grossissement des grains constituant la pastille. De plus, si l'un de ces phénomènes avait opéré, une énergie d'activation différente entre les deux segments de droite aurait dû être observée.

Sur la figure IV.23 on peut voir que les résistances des systèmes étudiées semblent converger aux hautes températures. De plus, la résistance augmente avec le taux d'indium jusqu'à 65,2 mol% mais diminue considérablement lorsqu'on atteint 91,5 mol%. Le même comportement est observé pour les énergies d'activation dont les valeurs sont regroupées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Energies d'activation des systèmes étudiés.

Echantillon	Composition en InO _{1,5} (%mol)	Ea (eV)
1 (pastille de YSZ)	0	1,06
2	29,0	1,25
3	50,7	1,57
4	65,2	1,71
5	91,5	0,96
6 (gradient de composition)	-	1,26 (basse température)
		1,18 (haute température)

L'énergie d'activation augmente de façon quasiment linéaire avec la concentration en InO_{1,5} de 0 mol% à 65,2 mol%, puis chute pour une composition de 91,5 mol% (Figure IV.24). Ceci semble indiquer que pour une teneur en indium allant jusqu'à une composition de 65,2%, le système reste en conduction ionique et que plus cette concentration est grande, plus il est difficile de déplacer les porteurs de charge. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus pour des mesures identiques sur pastilles frittées d'IDZ [25] montre un comportement similaire, avec une chute de l'énergie d'activation à une concentration en indium plus faible, comprise entre 50 et 60 mol% de InO_{1,5} (figure IV.24). Notons que dans le cas des couches minces déposées sur YSZ, les valeurs de l'énergie d'activation ne sont pas aussi faibles que dans le cas des pastilles frittées. Ceci s'explique par le fait que la contribution ionique à haute fréquence prise en compte pour l'évaluation de la résistance est relative au système (YSZ+couche mince de IDZ). De plus, dans le domaine de conduction électronique du système, c'est la contribution due au substrat de YSZ qui est mesurée et plus celle due au dépôt de IDZ. En effet, la couche la plus riche en In₂O₃ constitue une électrode collecteur de courant au même titre que le platine. De plus, la valeur de l'énergie d'activation obtenue est semblable à celle calculée pour un substrat de YSZ seul (tableau IV.7). Il est également important de noter que malgré sa faible épaisseur, le dépôt a une contribution non négligeable au niveau de l'énergie d'activation du système et donc de la conduction.

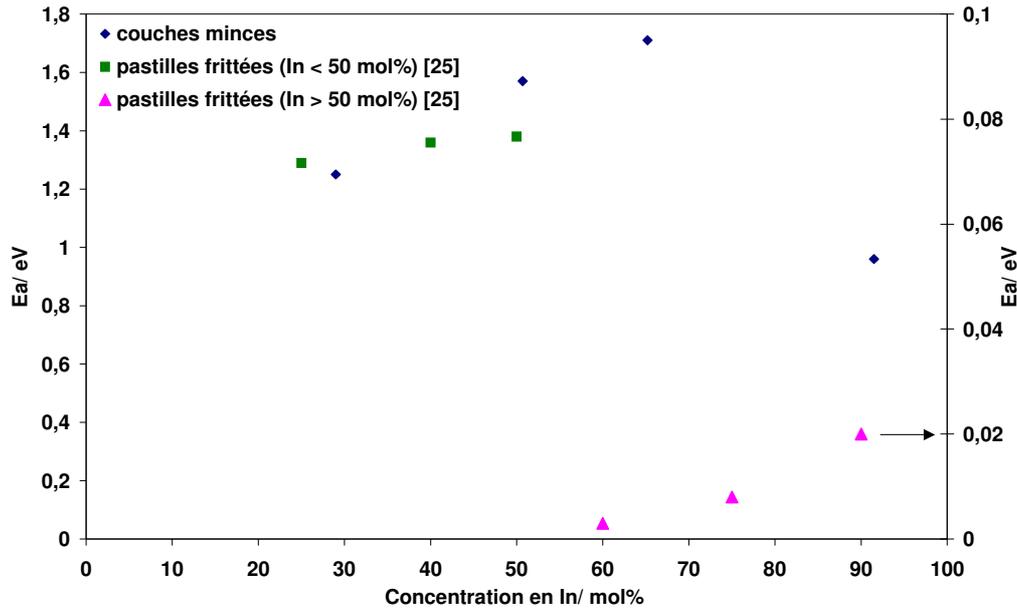


Fig.IV.24. Evolution de l'énergie d'activation du système en fonction de la composition en oxyde d'indium.

Le passage d'une conduction ionique à une conduction électronique pour le système ZrO_2 - In_2O_3 a déjà été étudié par Gauckler et coll. [11] à 1000 °C (figure IV.2). Ces auteurs avaient montré que pour des pourcentages d'indium au delà de 45%, la conductivité devenait principalement électronique en passant tout d'abord par une zone de conductivité mixte. Plus récemment, Ringuedé et coll. [19] ont montré qu'à 600 °C le domaine de conduction ionique de l'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium est plus important et s'étend jusqu'à 50 mol% de $InO_{1,5}$ et que la zone de transition vers une conductivité électronique est comprise entre 50 et 60 mol%. Il apparaît donc que dans le cas des films minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium, la zone de conduction ionique est plus étendue que dans le cas des pastilles frittées.

Dans le cas de l'échantillon avec le gradient de composition, l'énergie d'activation observée est plus faible que celles des échantillons contenant 50,7 et 65,2 mol% de In_2O_3 (Tableau IV.7), c'est-à-dire plus faible que pour les couches minces de IDZ qui le composent. Une explication serait que cet échantillon peut être considéré comme une demi-pile et que le gradient favorise le passage des porteurs de charge au sein des couches intermédiaires du matériau.

IV.4. Conclusion

Des couches minces d'oxyde de zirconium dopé avec différents teneurs en oxyde d'indium ont pu être élaborées par ALD sur des substrats poreux (LSM, NiO-YSZ) et denses (pastilles de YSZ, Si (100)). Quel que soit le taux d'indium dans le film, les dépôts obtenus sont adhérents, denses et couvrants et directement cristallisés à basse température (300 °C) en comparaison de celles employées dans le cas de synthèse par voie solide. Ce point est à souligner en raison de la forte volatilité de l'indium. Un écart par rapport à la composition désirée a pu être observé pour les couches minces de IDZ déposées sur YSZ. Le contrôle de la composition peut être amélioré en optimisant les temps de pulses des précurseurs.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de IDZ conductrices ioniques (26 et 34 mol% d'indium) afin de les étudier comme électrolyte potentiel pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Les propriétés électriques de ces films minces ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance en utilisant une électrode de laque de platine en configuration transversale. Les diagrammes d'impédance obtenus présentent une seule contribution à haute fréquence et la réponse des électrodes semble absente. L'énergie d'activation déterminée pour ces couches minces (0,49 eV) est faible par rapport à celles obtenues dans la littérature pour le matériau massif (1,2 [11] et 1,3 eV [19]). Cependant, aucune étude n'a encore été publiée concernant le comportement électrique de ce matériau en couche mince. Il faut cependant noter que de telles valeurs de conductivité ont déjà été observées dans le cas de couches ultraminces de YSZ [26 ; 27].

La seconde partie de ce travail a eu pour objectif l'élaboration d'un matériau du système ZrO_2 - In_2O_3 présentant un gradient de composition permettant de passer progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en indium. Pour cela, des couches minces de compositions allant de 29 à 91,5 mol% de $InO_{1,5}$ ont été déposées successivement sur un substrat de YSZ. Ces films de IDZ ont aussi été synthétisés séparément sur YSZ afin de pouvoir mieux étudier leur comportement électrique.

La caractérisation électrique de ces échantillons a permis de montrer que pour les trois dépôts les moins concentrés en oxyde d'indium (29, 65,2 et 50,7 mol%) la conduction présente un caractère ionique avec une énergie d'activation qui croît avec le taux d'indium. Dans le cas de l'échantillon contenant 91,5 mol% de In_2O_3 , le dépôt obtenu présente une conductivité très majoritairement électronique et son énergie d'activation est de 0,96 eV. Les couches minces de IDZ semblent donc permettre d'étendre la zone de transition entre

conduction ionique et électronique du système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, qui pour des pastilles frittés est compris, à 600 °C, entre 50 et 60 mol% [19]. D'autre part, l'énergie d'activation déterminée pour l'échantillon présentant un gradient de composition s'est avérée inférieure à celles des couches minces qui le composent. Le gradient de composition favoriserait donc le passage des porteurs de charge au sein des couches intermédiaires le constituant.

Ces différentes observations montrent l'intérêt que présentent les propriétés de conduction mixte du système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, notamment lorsqu'il est élaboré sous forme de couches très minces par ALD, dans la voie de recherche pour l'amélioration des performances des IT-SOFC. Toutefois, des études expérimentales complémentaires restent nécessaires pour confirmer et préciser ces premiers résultats.

Références

- [1] R. H. E. Van Doorn, I. C. Fullarton, R. A. De Souza, J. A. Kilner, H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 96 (1997) 1
- [2] N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy, K. T. Jacob, *Materials Science and Engineering B*, 90 (2002) 278
- [3] F. Mauvy, J. -M. Bassat, E. Boehm, J. -P. Manaud, P. Dordor, J. -C. Grenier, *Solid State Ionics*, 158 (2003) 17
- [4] M. -L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Tailhades, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1471
- [5] N. Q. Minh, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 271
- [6] R. Ruka, *Proceedings of the conference on High Temperature Solid Oxide Electrolytes*, Vol. 1 –Anion Conductors, 16-17 Août, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, Report N° BNL 51728, 1983
- [7] N. J. Maskalick, C. C. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1386
- [8] K. Sasaki, P. Bohac, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (3) (1993) 689
- [9] K. Sasaki, Ph.D. Thesis (Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Zürich, Switzerland, (1993)
- [10] K. Sasaki, H. P. Seifert, L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (10) (1994) 2759
- [11] L. J. Gauckler, K. Sasaki, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 203
- [12] S. S. Liou, W. L. Worrel, *Appl. Phys.*, A49 (1989) 25
- [13] Y. Takeda, R. Kanno, M. Nda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2656
- [14] F. Chauveau, *Microthèse ENSCP, Paris*, (2006)
- [15] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (11) (1994) 3210
- [16] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Solid Films*, 440 (2003) 152
- [17] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254
- [18] M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinistö, L. -S. Johansson, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 442
- [19] A. Ringuedé, P. Mourot, C. Alvarez Lugano, J. -C. Badot, M. Cassir, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 9 (3) (2006) 201
- [20] Base de données JCPDS, fiche n° 03-0640
- [21] Base de données JCPDS, fiche n° 27-1402
- [22] Base de données JCPDS, fiche n° 27-0997

[23] Base de données JCPDS, fiche n° 89-4595

[24] E. Gourba, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2004)

[25] P. Mourot, Microthèse ENSCP, Paris, (2005)

[26] M. Hartmanova, K. Gmucova, M. Jergel, I. Thurzo, F. Kundracik, M. Brunel, Solid State Ionics, 199 (1999) 85

[27] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, Applied Surface Science, sous presse

Conclusion

Conclusion

Dans le cadre de la résolution des problèmes liés à la chute ohmique au sein de l'électrolyte engendrée par l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC, deux voies de recherche sont aujourd'hui privilégiées : l'étude de nouveaux matériaux conducteurs ioniques présentant des performances équivalentes à celles de YSZ ou la conception de matériaux d'électrolyte sous forme de couches minces. C'est dans le contexte de la seconde alternative que s'inscrit notre étude.

La première partie de ce travail a donc été consacrée à l'élaboration de matériaux d'électrolyte en couches minces. Notre choix s'est porté sur CGO qui est l'un des candidats les plus prometteurs pour le remplacement de YSZ en raison de sa conductivité ionique élevée à température intermédiaire et de sa grande compatibilité avec les matériaux d'électrode. La tendance de ce matériau à développer une conduction électronique sous atmosphère réductrice peut être contrée en le recouvrant d'une couche mince de YSZ qui permet d'éviter la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} . Ce film de YSZ doit à la fois être assez fin, pour ne pas augmenter la résistivité de l'électrolyte et présenter une densité suffisante pour protéger CGO. Nous nous sommes donc attachés à élaborer des couches minces de YSZ et de CGO dans un système bicouche YSZ-CGO par deux techniques différentes, la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et l'ALD (dépôt de couches atomiques). En parallèle de ces deux techniques, nous avons tenté de mettre en place une méthode de dépôt chimique en solution moins onéreuse pour la synthèse de couches minces de CGO, la CBD pour *Chemical Bath Deposition*.

L'élaboration de couches minces de YSZ par ALD a permis d'obtenir des dépôts de grande qualité microstructurale. En effet, même pour des épaisseurs inférieures à 1 μm , les films de YSZ sont très denses, adhérents et bien cristallisés sans passer par une étape de recuit ultérieure. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, a montré, quant à elle, une tendance à induire la formation de structures colonnaires pouvant affecter la densité du matériau. De plus, les bicouches obtenues présentent des propriétés cristallines qui diffèrent suivant l'épaisseur déposée. Si l'ALD présente de nombreux avantages, l'inconvénient principal réside dans ses faibles vitesses de croissance (25,5 nm/h contre 540 nm/h pour la

pulvérisation cathodique). Dès lors, son utilisation est inenvisageable pour la synthèse de matériaux dont l'épaisseur dépasserait 2 ou 3 μm . Le choix de la technique d'élaboration dépend donc de l'application visée. Ainsi, dans le cas de l'élaboration d'électrolytes bicouches, il est plus intéressant d'employer la pulvérisation cathodique pour la synthèse de couches minces de CGO d'épaisseurs comprises entre 1 et 5 μm puis de faire intervenir l'ALD pour le dépôt du film submicronique de YSZ.

Nous avons aussi tenté de déposer du CGO par une méthode chimique peu onéreuse, la CBD. Nous avons pu, en première étape d'une étude visant à synthétiser le CGO par un procédé à plus faible coût, élaborer des couches minces d'oxyde de cérium et d'oxyde de gadolinium. Bien que des vitesses de croissance élevées aient été atteintes (28 nm/min contre 0,31 nm/min pour Gd_2O_3), les couches obtenues présentent d'importantes craquelures et un recuit s'est avéré nécessaire pour cristalliser et/ou former les oxydes. L'optimisation des paramètres de dépôt (temps d'immersion dans le bain chimique, concentrations des réactifs) constitue donc une étape indispensable avant de passer à la synthèse de la céramique dopée au gadolinium et est à poursuivre.

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés électriques des couches minces par spectroscopie d'impédance. Les films minces étudiés étant déposés sur un substrat conducteur électronique, nous nous sommes attachés à étudier leurs propriétés électriques en utilisant une configuration transversale de mesure (mesure d'impédance perpendiculairement au plan de la couche). En effet, l'emploi d'une géométrie transversale est très important puisqu'il permet d'étudier l'interface électrode/électrolyte. Par ailleurs, cette configuration de mesure correspond au fonctionnement réel de la cellule SOFC.

La caractérisation électrochimique des couches minces, peu référencée dans la littérature, s'est avérée très délicate. Comme nous l'avons montré, l'emploi de laque de platine comme électrode n'est pas toujours possible en raison des défauts microstructuraux pouvant exister au sein du film mince. Une électrode ponctuelle de platine a donc été utilisée dans la majorité des cas pour accéder aux propriétés électriques des matériaux étudiés. Dès lors, les résultats obtenus à l'aide d'une telle électrode sont difficilement corrélables aux données de la littérature. Afin de relier la résistance déterminée par spectroscopie d'impédance à la conductivité du matériau en couche mince, nous nous sommes rapportés à une étude numérique menée dans le cadre d'une thèse précédente qui avait permis de montrer

que la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$ était la plus adaptée dans le cas des couches minces d'épaisseur inférieure à $10 \mu\text{m}^2$. La grande qualité microstructurale des films minces élaborés par ALD nous a autorisés à utiliser de la laque de platine comme électrode et donc à confronter les résultats obtenus avec cette dernière à ceux établis avec l'électrode ponctuelle, nous permettant ainsi d'évaluer la surface réelle de contact entre la pointe de platine et la couche mince.

L'étude par spectroscopie d'impédance des couches ultraminces de YSZ élaborées par ALD a montré un comportement électrique très différent de celui des matériaux massifs, telles que des énergies d'activation et des conductivités plus faibles. A ce stade de l'étude, l'analyse de la microstructure de ces couches ultraminces par microscopie électronique en transmission s'avère nécessaire pour une meilleure compréhension de leurs propriétés électriques.

Concernant la caractérisation des bicouches YSZ-CGO élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, la complexité du système étudié (couches minces, interfaces multiples) a rendu impossible la séparation et l'identification de chaque contribution. L'étude de nombreux échantillons présentant une large gamme d'épaisseur en CGO et en YSZ a permis d'établir que si la résistance totale n'était pas un paramètre de référence, le rapport des épaisseurs CGO/YSZ pouvait constituer un point de comparaison entre les différents échantillons.

Nous avons aussi pu constater l'influence de la technique de dépôt sur les propriétés électriques des bicouches. Il est apparu que les bicouches où le film mince de YSZ est élaboré par ALD présentaient toujours de meilleurs résultats électriques que celles pour lesquelles YSZ a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. La meilleure qualité microstructurale des couches minces préparées par ALD se traduit donc par une amélioration des propriétés électriques de la bicouche.

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium. Ce matériau qui présente des propriétés de conduction mixte selon le taux de dopant incorporé, est particulièrement intéressant dans les applications SOFC pour les matériaux de cathode et d'électrolyte car il améliorerait les performances de la pile en réduisant la polarisation aux interfaces. Ce matériau, qui n'a encore jamais été étudié sous forme de couche mince, a donc été synthétisé par ALD pour différentes teneurs en indium. Un échantillon présentant un

² E. Gourba, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2004)

gradient de composition permettant de passer graduellement d'une conduction ionique à une conduction électronique a aussi été élaboré. Les films obtenus sont denses, adhérents et cristallisés quelle que soit la composition en indium. Les premiers résultats concernant leur caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance laissent penser que la configuration couche mince permet d'élargir le domaine de conduction ionique du système ZrO_2 - In_2O_3 . Toutefois, ces résultats doivent encore être précisés et confirmés par de nouvelles études expérimentales qui sont d'ores et déjà en cours de réalisation.

Ce travail ouvre ainsi des perspectives quant à l'étude de nouvelles architectures pour les SOFC. L'étude du système zircone indinée, en couches minces, mérite une attention particulière et l'ALD devrait y répondre dans un premier temps. La fabrication d'un gradient de composition donnant lieu à un gradient de propriétés de conduction doit être poursuivie, ainsi qu'une étude plus approfondie des propriétés électrochimiques associées. Concernant la CBD, la prochaine étape consiste en l'élaboration de couches de cériine dopée à l'oxyde de gadolinium, à partir des conditions établies pour chacun des deux oxydes séparément. L'obtention de systèmes non fissurés est primordiale et déjà à l'étude. Sur un plan plus académique, l'approche transverse pour la caractérisation électrique des couches sera poursuivie, et des caractérisations microstructurales plus fines, notamment par microscopie électronique à transmission sont envisagées, afin de mieux comprendre et corrélérer les nombreuses observations réalisées sur les systèmes bicouches et couches minces en général qui ont été proposées jusqu'alors.

Annexes

Annexe 1 : Les techniques de dépôts des couches minces pour les SOFC

A1.1. Les méthodes chimiques

A1.1.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition- CVD*) consiste à déposer un composé à partir de réactions chimiques entre espèces gazeuses se produisant au niveau du substrat. Dans un processus CVD, les réactions sont activées thermiquement, à des températures pouvant varier de 600 °C à 1200 °C, selon la réactivité du substrat, avec des vitesses de dépôt relativement basses (entre 1 et 10 µm/h, suivant la température du substrat), dans le cas de la synthèse de YSZ. Les dépôts obtenus sont uniformes, denses et adhérents. Les principaux inconvénients de cette technique sont les hautes températures de dépôt, des vitesses de dépôt relativement basses, l'utilisation de précurseurs gazeux corrosifs et un équipement coûteux [1].

A1.1.2. Le dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD)

Le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapor deposition-EVD*) a été développé par Isenberg [2] pour Westinghouse pour l'élaboration de couches minces d'électrolyte YSZ dans les SOFC à géométrie tubulaire. Le principe de la méthode est le suivant : la chambre de réaction se compose de deux compartiments séparés par un substrat céramique poreux. L'un contient les précurseurs métalliques en phase gazeuse alors que l'autre renferme une source oxydante, généralement l'eau. Dans un premier temps, l'eau et les précurseurs en phase vapeur réagissent selon une réaction de CVD classique à la surface et dans les pores du substrat. Lorsque ceux-ci sont obstrués par le film d'oxyde, aucune autre réaction ne se produit entre les vapeurs métalliques et l'eau en phase gazeuse. Ainsi, le mode de croissance de la couche d'oxyde passe d'un processus d'interaction entre précurseurs en phase gazeuse à une réaction électrochimique entre les précurseurs métalliques et les ions oxydes (formés du côté de la source d'oxygène) qui diffusent à travers le substrat [3]. L'EVD permet de déposer des films denses d'oxydes conducteurs ioniques ou électroniques sur des substrats poreux et incurvés à des températures élevées ($1000 \leq T < 1327$ °C) et à des pressions réduites (≤ 1 kPa) à partir de précurseurs généralement de type halogénure [4]. La

vitesse de croissance des couches de YSZ par EVD évolue dans un intervalle compris entre 2,8 et 52 $\mu\text{m/h}$ [5].

D'autres méthodes chimiques de dépôts de couches minces mettent en jeu des précurseurs liquides, les procédés sol-gel et les méthodes pyrosols.

A1.1.3. Procédés sol-gel (dip-coating, spin-coating)

Comme pour les procédés pyrosols, les procédés sol-gel emploient des précurseurs liquides. La croissance de couches minces par ces procédés se fait à travers des réactions de polycondensation inorganique qui donnent naissance à un réseau d'oxydes ou d'hydroxydes. Ceci permet l'élaboration de films extrêmement fins (entre 100 et 300 nm), denses et bien définis [1].

Des films de YSZ [6; 7] ou de CGO [8] ont été élaborés par cette méthode. Aussi bien le *spin-coating* que le *dip-coating* sont utilisées. Une fois recouverts, les échantillons sont séchés à température ambiante puis recuits (entre 400 et 1000 °C) afin d'obtenir des films denses et cristallins. Le processus de trempage/séchage/recuit est généralement répété jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée définis [1].

A1.1.4. Procédés pyrosols (spray pyrolysis)

Le procédé pyrosol est une technique de dépôt de couches minces qui a été employée aussi bien pour l'élaboration de matériaux d'électrolyte (YSZ [9;10]) que les matériaux d'électrodes (LSCF, LSM [11] et NiO-YSZ [10]). La méthode consiste à pulvériser à l'aide d'un atomiseur une solution aqueuse ou alcoolique de précurseurs. Trois différents groupes d'atomiseurs peuvent être utilisés pour générer le spray : atomiseur à jet gazeux à grande vitesse [12], atomiseur à irradiation ultrasonique [13] et atomiseur électrostatique (*electrostatic spray deposition- ESD*). L'ESD a souvent été utilisée pour l'élaboration de couches minces de YSZ [14-16], mais aussi pour déposer des films poreux d'électrodes telles que LSCF et LSM [11].

La technique d'atomisation détermine la taille des gouttelettes, la vitesse d'atomisation et l'angle du spray [13]. Les gouttelettes de l'aérosol sont dirigées vers un substrat (dense ou poreux) chauffé où le film mince se forme. Des couches minces (0,1-10 μm [14]), denses ou

poreuses, peuvent être déposées par pyrosol sur des substrats de grande surface [13] à des températures relativement basses (généralement dans la gamme 100-500 °C [15]) avec une vitesse de dépôt généralement comprise entre 1 et 5 $\mu\text{m/h}$ [1] mais pouvant aller jusqu'à 60 $\mu\text{m/h}$ dans le cas du dépôt de couches épaisses (50 μm) de YSZ sur LSM [12]. Néanmoins, l'obtention d'un dépôt bien cristallisé par le procédé pyrosol nécessite le passage par une phase de traitement thermique après l'étape de dépôt [16].

A1.2. Les méthodes physiques

A1.2.1. L'ablation laser

L'ablation laser (*pulsed laser deposition-PLD*) est un procédé de dépôt de couches minces qui a permis la synthèse de nombreux matériaux pour les applications SOFC. Ainsi la PLD a été utilisée pour l'élaboration de matériaux d'électrode tels que LSC (cobaltite de lanthane dopé au stontium) et LSM [17], mais aussi de matériaux d'électrolyte comme YSZ [18; 19] ou CGO [20]. Dans le cas de l'élaboration de matériaux pour les SOFC, le substrat est généralement chauffé à des températures comprises entre 500 et 700 °C et les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 1 $\mu\text{m/h}$ afin d'obtenir des films de bonne qualité microstructurale. Néanmoins, un traitement thermique intervenant après le dépôt est souvent nécessaire pour améliorer la cristallinité [3].

A1.2.2. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique en mode radio fréquence et en condition réactive ont largement été utilisées dans la synthèse de couches minces de matériaux d'électrolyte pour les SOFC. La pulvérisation cathodique permet de réaliser des dépôts de zircone yttrée directement cristallisés dans la phase cubique avec des vitesses de dépôt allant de 1 à 3 $\mu\text{m/h}$ [3]. Les films obtenus sont généralement denses, mais un traitement thermique peut parfois s'avérer nécessaire. Cette technique est abordée plus en détail dans le chapitre II.

A1.3. Les méthodes employant des poudres céramiques

A1.3.1. Coulage en bande (tape casting)

Le coulage en bande est une technique d'élaboration de couches minces sur des substrats de grande surface. Le principe de la méthode consiste à étaler directement sur le substrat une pâte visqueuse composée de poudres céramiques, de liants organiques et de plastifiants. Ces dépôts sont séchés à température ambiante puis recuits afin d'obtenir une structure cristalline [1]. Les épaisseurs des dépôts élaborés par cette technique peuvent aller de quelques dizaines de microns à plus de 200 μm . Des couches de zircone yttrée (~10 μm) ont été coulées sur des substrats anodiques de Ni-YSZ et recuites à 1350 °C [21]. Les couches obtenues ne sont pas très denses et présentent des fissures probablement dues à la présence de composés organiques [1].

A1.3.2. Sérigraphie (screen printing)

La sérigraphie utilise une préparation visqueuse similaire à celle employée pour le coulage en bande. Cette pâte est pressée à travers les mailles d'un écran/masque et les films obtenus sont séchés et frittés à haute température. Des substrats aussi bien denses que poreux peuvent être envisagés pour les dépôts de couches minces d'électrolyte [22]. Comme pour le coulage en bande, les films obtenus nécessitent un traitement thermique pour atteindre une densité et une cristallinité suffisante [1].

A1.3.3. Le dépôt électrophorétique

Le dépôt électrophorétique (*electrophoretic deposition-EPD*) est un processus colloïdal de dépôt de couches minces céramiques à partir d'une suspension colloïdale. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées vont migrer de la suspension vers une électrode métallique ou un substrat conducteur. Différents matériaux d'électrolyte tels que YSZ [23;24] ou CGO [25] ont été déposés par EPD. Cette technique n'impose pas de restrictions au niveau de la taille et de la forme des substrats et permet d'atteindre des vitesses de dépôt très élevées de l'ordre de 1 mm/min, ce qui fait de l'EPD une technique bien adaptée à la production de masse [26].

Références

- [1] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- [2] Isenberg AO. In: *Proceedings of the ECS symposium on electrode materials processes for energy conversion and storage*, 77 (1977) 572
- [3] L. R. Pederson, P. Singh, X. D. Zhou, *Vacuum*, 80 (2006) 1066
- [4] K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, 48 (2003) 57
- [5] J.P. Dekker, V.E.J. van Dieten, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 143
- [6] P. Peshev et V. Slavova, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 1269
- [7] K. Mehta, R. Xu, Y.V. Virkar, *J. Sol-Gel Science and Technology*, 11 (1998) 203
- [8] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111
- [9] T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, in: S.X. Zhou, Y.L. Wang (Eds.), *Proc. Int. Conf. Thin Film Physics and Applications*, SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1519 (1991) 74
- [10] K. Choy, W. Bai, S. Clarojrochkul, B.C.H. Steele, *J. Power Sources*, 71 (1– 2) (1998) 361
- [11] I. Taniguchi, R.C. van Landschoot, H. Huang, J. Schoonman, in: J. Huijsmans (Ed.), *Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, European Fuel Cell Forum,1* (2002) 297, Oberrohrdorf, Switzerland
- [12] K.L. Choy, in: W.E. Lee (Ed.), *British Ceramic Proc.*, 54 (1995) 65
- [13] R. Rajan, A. B. Pandit, *Ultrasonics*, 39 (4) (2001) 235
- [14] T. Nguyen, E. Djurado, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 191
- [15] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6815
- [16] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Solid State Ionics*, sous presse
- [13] D. Perednis, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, L. J. Gauckler, *Thin Solid Films*, 474 (2005) 84
- [14] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 229
- [15] P. S. Patil, *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 185
- [16] D. Perednis, unpubl. Results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, 1998
- [17] N. Imanishi, T. Matsumura, Y. Sumiya, K. Yoshimura, A. Hirano, Y. Takeda, D.Mori, R.Kanno. *Solid State Ionics*, 174 (2004) 245

- [18] F. Kokai, K. Amano, H. Ota, Y. Ochiai, F. Umemura, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 699
- [19] F. Kokai, K. Amano, H. Ota, F. Umemura, *Appl Phys A—Mater Sci Process*, 54 (1992) 340
- [20] L.G. Coccia, G.C. Tyrrell, J.A. Kilner, D. Waller, R.J. Chater, I.W. Boyd, *Appl Surf Sci.*, 96 (8) (1996) 795
- [21] R. Ihringer, J. Van Herle, A.J. McEvoy, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proc. 5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1997) 340
- [22] M. Gödickemeier, unpublished results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, (1993)
- [23] T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (4) (1996) 913
- [24] T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake, *Journal of the European Ceramic Society*, sous presse
- [25] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 2055
- [26] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8) (1996) 913

Annexe 2 : Techniques de caractérisation

A2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'étudier la structure fine des cristaux. Cette méthode utilise la diffraction des rayonnements qui interfèrent avec les atomes du cristal et permet d'identifier la nature des phases cristallisées.

Principe de base et appareillage

La surface d'un solide cristallin est bombardée avec un faisceau de rayons X sous un angle incident θ . Les rayons X diffractés par l'échantillon vérifient la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. A3.1})$$

où $n = 1$, d_{hkl} est la distance inter réticulaire des plans (hkl), θ est l'angle du rayon incident et λ sa longueur d'onde.

L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation uniforme $\theta(t)$ alors que le détecteur possède une vitesse double $2\theta(t)$. L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X a été menée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant une anticathode de cobalt de longueur d'onde $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$.

L'identification des pics de diffraction se fait par comparaison des distances interréticulaires et intensités relatives par rapport à des valeurs de référence consignées dans les fiches JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

Calcul de la taille des cristallites (D) : formule de Scherrer

La connaissance de la taille moyenne des grains d'un échantillon polycristallin donne des renseignements sur les conditions de cristallisation et peut être calculée par la formule suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{b \cos \theta} \quad (\text{Eq. A3.2})$$

Avec b la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en rad), la valeur 0,9 le facteur de forme de Scherrer, λ la longueur d'onde du rayonnement incident (en Å) et θ l'angle de diffraction (en rad).

Diffraction des rayons X en fonction de la température

L'analyse par diffraction des rayons X permettant d'étudier l'évolution de la structure cristalline d'un matériau en fonction de la température a été réalisée en utilisant un diffractomètre Brüker D8 Advance équipé avec une chambre haute température HTK1200N et un détecteur rapide de type Vantec, sous flux d'air. Le diffractomètre utilise la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056$ Å). L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée en collaboration avec Rose-Noëlle Vannier de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide- UMR CNRS 8181 (UCCS) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL).

A2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de diffraction à énergie dispersive (EDS)

Principe de base et appareillage

Cette technique non destructive permet d'obtenir des images des matériaux grâce aux électrons rétro diffusés ou aux électrons secondaires émis par l'échantillon. Il est ainsi possible d'avoir des informations topographiques et d'observer les contrastes de composition du matériau.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires (accélérés à une tension de 10 à 30 kV) qui interagissent avec la matière :

- rétro diffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie) ;
- émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale suite à une succession de chocs. Ces électrons possèdent une faible énergie cinétique, entre 5 et 20 eV) ;
- émission de photons et d'électrons Auger.

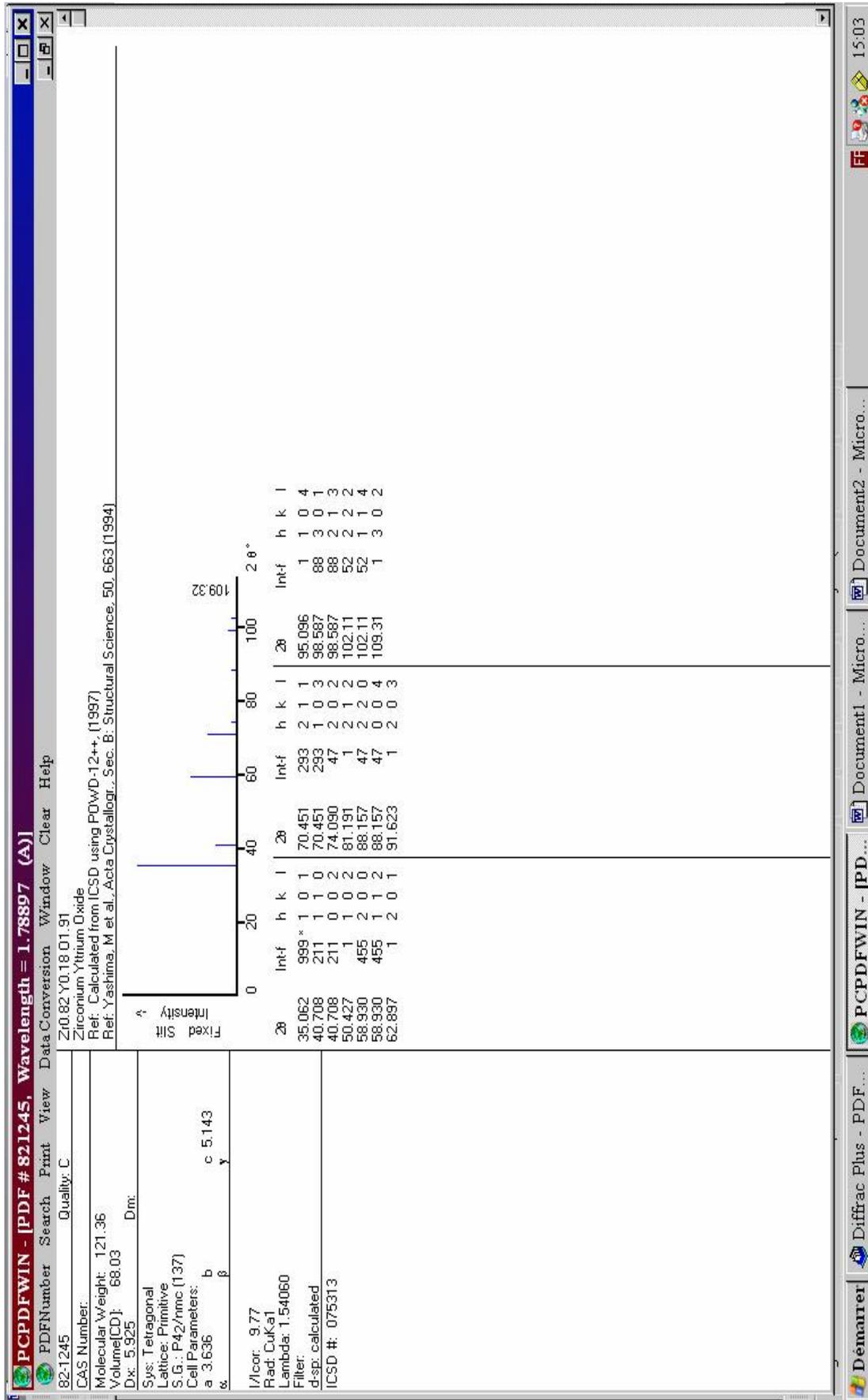
Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs dont le signal est transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Une image de la surface est ainsi obtenue. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents, etc. Selon le type de détecteur utilisé, on distingue deux types de contraste, le contraste topographique (contraste en fonction du relief) et le contraste chimique (contraste en fonction du numéro atomique).

Les couches minces étudiées par cette technique sont rendues conductrices en les recouvrant d'un film d'or ou de carbone par pulvérisation cathodique. Ceci permet d'éviter les effets de charge électrostatique pouvant avoir lieu lors du bombardement de la surface par les électrons. Le microscope à balayage utilisé est le LEICA S440 (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris), ou le HITACHI S-2500 (ENSCP).

L'excitation des atomes présents dans le matériau sous l'effet des électrons incidents conduit à l'émission de photons X (processus de désexcitation). Ceci permet alors l'analyse chimique par EDS (spectroscopie de diffraction à énergie dispersive) qui consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion de l'énergie). L'énergie de ces photons est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire quantitative avec un maximum d'erreur relative de l'ordre de 10 à 20 %. Tous les éléments sont détectables, sauf l'hydrogène, l'hélium, le lithium, le béryllium et le bore.

Annexe 3 : Données JCPDS

Base de données JCPDS, fiche n° 82-1245
 Zirconium Yttrium Oxide $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$



Annexe 4 : La spectroscopie d'impédance

Principe

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer un potentiel constant au système étudié auquel on superpose une tension sinusoïdale d'amplitude donnée et de fréquence variable.

L'impédance électrique du système $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension alternative appliquée $E(\omega) = E_0 \exp^{j\omega t}$ et le courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp^{j(\omega t + \varphi)}$. E_0 et I_0 sont l'amplitude de la tension et du courant, ω est la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence), φ est le déphasage du courant par rapport à la tension.

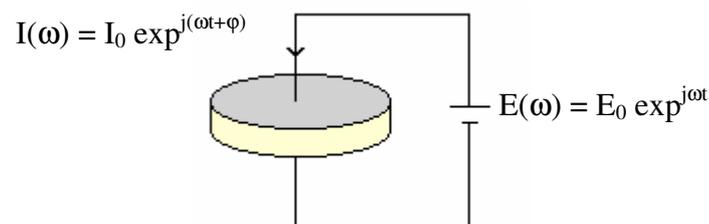


Fig.A4.1. Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance.

$Z(\omega)$ étant un nombre complexe, il peut s'écrire de la manière suivante :

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (\text{A4.1})$$

où Z_r et Z_i sont la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$. Le mode de représentation associé à ce formalisme, c'est-à-dire $-Z_i = f(Z_r)$ est appelé diagramme de Nyquist des électrochimistes. Pour chaque pulsation ω , seule l'extrémité du vecteur $\vec{Z}(\omega)$ est représentée. L'ensemble des points décrit une courbe caractéristique du système étudié.

Il existe d'autres modes de représentation comme la représentation en admittance ou celle de Bode. L'impédance $Z(\omega)$ peut être exprimée comme dans la relation (2). Dans ce cas, ce sont les variations du logarithme du module $|Z|$ et l'argument φ en fonction du logarithme

de la fréquence qui sont reportés. Cette représentation est appelée diagramme de Bode, plus largement utilisée par les physiciens.

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp^{-j\varphi} = |Z| \exp^{-j\varphi} \quad (\text{A4.2})$$

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux céramiques ou pour l'étude de l'interface entre un électrolyte et une électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en trois grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré (figure 2).

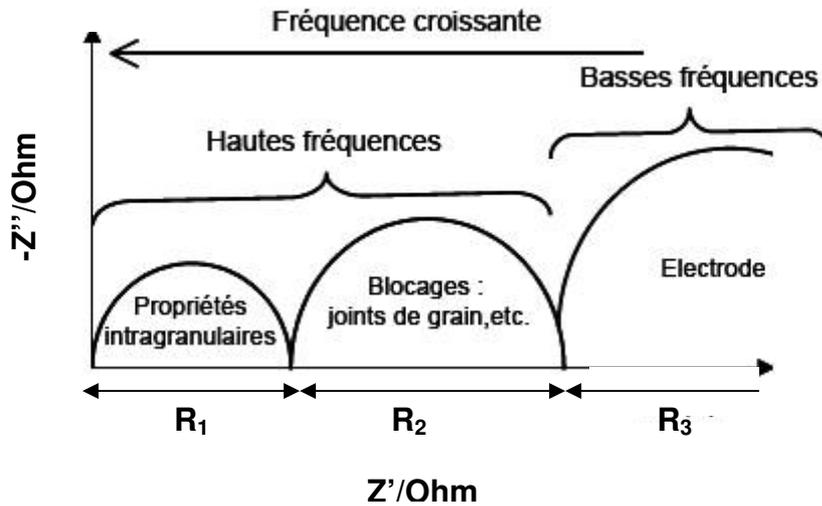


Fig.A4.2. Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

L'identification des arcs de cercle présents sur le diagramme de Nyquist s'opère en faisant varier différents paramètres expérimentaux, comme par exemple :

- l'amplitude du signal.
- le facteur géométrique f de l'échantillon, c'est-à-dire le rapport entre S la surface des électrodes et e l'épaisseur de l'échantillon.
- la composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant.
- la microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, monocristal ou polycristal.
- la nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur, conducteur mixte.

- la pression partielle de l'oxygène.

Ainsi on en déduit, par rapport à la figure 2, que les différents arcs correspondent à :

- Le premier, aux plus hautes fréquences atteintes, est représentatif des propriétés massiques de la céramique, en particulier de la conductivité et de la permittivité. R_1 , étant donné que le spectre commence à $Z=0$, représente la résistance intragranulaire appelée résistance du grain (résistance intrinsèque du matériau).
- Le deuxième, à fréquence inférieure, représente la contribution des joints de grains. La valeur de R_2 correspond à la contribution des bloqueurs (qui inclut les joints de grains) à la résistance totale : c'est la résistance intergranulaire.
- Le dernier, aux plus basses fréquences et avec une résistance R_3 , est représentatif des phénomènes aux électrodes (transfert de charge à l'interface, processus diffusionnel...).

Interprétation et décomposition des diagrammes d'impédance

Sur un diagramme de Nyquist, chaque demi-cercle peut être modélisé par un circuit RC parallèle, caractéristique des matériaux diélectriques. L'impédance équivalente à un tel circuit est la suivante :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega CR} = \frac{R(1 - j\omega CR)}{1 + (\omega CR)^2} = Z' + jZ'' \quad (\text{A4.3})$$

$$\text{avec } Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} \text{ et } Z''(\omega) = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega CR)^2}$$

Par combinaison de ces deux expressions, on obtient :

$$\left(Z_r - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (\text{A4.4})$$

Cette relation est effectivement l'équation d'un demi-cercle de diamètre R centré sur l'axe des réels, dont les extrémités sont les points d'abscisse 0 et R et d'ordonnées nulles.

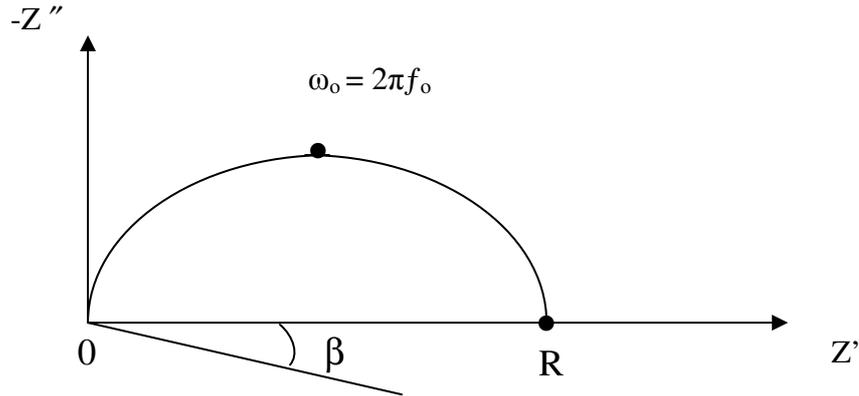


Fig.A4.3. Caractéristiques d'un arc de cercle obtenu sur un diagramme de Nyquist.

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont : la résistance R, la fréquence de relaxation f_0 , la capacité C, l'angle de « décentrage » β .

- La résistance R : le terme résistif R est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (figure 3).
- La fréquence de relaxation f_0 : la fréquence de relaxation $f_0 = \omega_0/2\pi$, où ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.
- La capacité moyenne C : à partir des deux paramètres précédents on peut déduire la capacité moyenne C associée à la relaxation considérée par la relation :

$$2\pi f_0 RC = 1 \quad (\text{A4.5})$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. La capacité moyenne est liée aux propriétés diélectriques du matériau, c'est-à-dire la constante diélectrique ϵ_r par la relation :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / e \quad (\text{A4.6})$$

où ϵ_0 , S et e représentent respectivement la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), la surface et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

- L'angle de décentrage β : dans la pratique, les demi-cercles sont plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. Nous noterons b , l'angle qui mesure ce décentrage. Ce paramètre traduit l'inhomogénéité du matériau céramique étudié, en terme notamment de distribution des grains et taille de grains et par conséquent de propriétés électriques et diélectriques à l'échelle macroscopique [1]. L'expression de l'impédance devient donc :

$$Z = \frac{R}{1 + (j \frac{f}{f_0})^{(1-\frac{2\beta}{\pi})}} \quad (\text{A4.7})$$

La décomposition des diagrammes est effectuée à l'aide d'un logiciel commercial, Equivcrt [2], qui associe à la distribution en fréquence un élément mathématique, l'élément à phase constante (CPE pour *Constant Phase Element*). Il est défini par un module Y_0 et un exposant n , eux-mêmes reliés à une capacité moyenne et un angle de décentrage par les relations suivantes :

$$Z = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n} \quad (\text{A4.8})$$

$$C = R \left(\frac{1-n}{n}\right) Y_0 \left(\frac{1}{n}\right) \quad (\text{A4.9})$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RY_0)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{A4.10})$$

$$\beta = (1-n) \frac{\pi}{2} \quad (\text{A4.11})$$

Références

- [1] L. Dessemond, Thèse, INPG-Grenoble, (1992)
- [2] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 169, (2004) 65

Conception et Performances Electrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde solide

Résumé

Une solution pour limiter les pertes ohmiques résultant de la réduction de la température de fonctionnement des SOFC consiste à élaborer des matériaux d'électrolyte sous forme de couches minces. Dans ce contexte, des couches ultraminces de YSZ et de CGO ont été synthétisées séparément ou sous la forme d'un électrolyte bicouche par dépôt de couches atomiques (ALD) et par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sur des substrats conducteurs électroniques denses ou poreux. Le dépôt chimique en solution (CBD) a aussi été envisagé comme une technique de dépôt moins onéreuse pour CGO. Les films déposés ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques (microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie), puis leurs propriétés électriques ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. La complexité de l'étude du comportement électrique des couches minces par cette technique a été soulignée. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence et de comparer les principales caractéristiques de ces méthodes d'élaboration et de montrer l'influence du choix de la technique de dépôt sur le comportement électrique des couches minces. Enfin, une étude préliminaire a été menée sur l'élaboration par ALD et les caractérisations physico-chimiques et électriques de couche minces d'oxyde zirconium dopé à l'oxyde d'indium (IDZ).

Mots clés : SOFC, électrolyte, YSZ, CGO, couche mince, bicouche, ALD, CBD, pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, spectroscopie d'impédance, IDZ.

Elaboration and Electrochemical Performances of Nanostructured Materials for Solid Oxide Fuel Cells

Abstract

The reduction of the SOFC operating temperature causes several problems such as ohmic drop through the electrolyte and electrode overpotentials. To overcome these cell performance losses, the reduction of the electrolyte resistivity is necessary. This can be achieved by lowering the thickness of the electrolyte. Therefore, thin layers of CGO and overlayers of YSZ have been deposited separately or together in a bilayer system by Atomic Layer Deposition (ALD) and DC reactive magnetron sputtering on porous and dense substrates. The Chemical Bath Deposition (CBD) of CGO has also been studied as a cheaper deposition technique. Several techniques (SEM, X-Ray diffraction, EDX) have been used to characterize the physico-chemical properties of the thin layers. Their electrical properties have been studied by impedance spectroscopy and the difficulty of such measurements on ultrathin layers has been underlined. These physico-chemical and electrical characterizations allowed us to highlight and compare the leading characteristics of these elaboration techniques and to show the influence of the choice of the deposition technique on the electrical behaviour of the thin layers. Finally, a preliminary study on the ALD elaboration and the physico-chemical and electrical characterizations of thin layers of india doped zirconia (IDZ) has been carried out.

Keywords : SOFC, electrolyte, YSZ, CGO, thin layer, bilayer, ALD, CBD, DC reactive magnetron sputtering, impedance spectroscopy, IDZ.