AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole des Mines de Nancy
Ecole Doctorale "Energie, Mécanique, Matériaux" (ED409)
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES – UMR 7570

---

# Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire

---

**THESE**
**présentée par**

**Pascal BRIOIS**

**devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine**
**pour l'obtention du titre de**

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**
**Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux**

---

**Soutenue publiquement le 28 octobre 2005 devant la commission d'examen :**

| | | |
|---|---|---|
| **Président :** | **M. Jean-Claude GRENIER** | **Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux** |
| **Rapporteurs :** | **M. Albano CAVALEIRO** | **Professeur à l'Université de Coimbra** |
| | **M$^{lle}$ Rose-Noëlle VANNIER** | **Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille** |
| **Examinateurs :** | **M. Alain BILLARD** | **Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré-Nancy I** |
| | **M$^{lle}$ Armelle RINGUEDE** | **Chargée de Recherche au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de Paris** |
| | **M. Frédéric SANCHETTE** | **Directeur du Laboratoire des Technologies et des Surfaces – CEA Grenoble** |

*Remerciements …*

# Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de mes travaux de DEA et de Thèse réalisés au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy, dirigé par ***Monsieur le Professeur Jean-Philippe Bauer***. Je tiens à lui présenter ici toute ma reconnaissance pour avoir reconduit la confiance de ***Monsieur Henri Michel***, qui m'avait accueilli au sein de ce laboratoire.

Que ***Monsieur le Professeur Albano Cavaleiro,*** de l'Université de Coimbra, et ***Madame le Professeur Rose-Noëlle Vannier***, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de porter un jugement critique sur ce manuscrit et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier ***Monsieur Jean-Claude Grenier***, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein du GDR2389-ITSOFC700 et pour avoir accepté la présidence de ce jury de thèse.

Que ***Mademoiselle Armelle Ringuedé***, Chargée de Recherche CNRS au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de Paris VI, et ***Monsieur Frédéric Sanchette***, Directeur du Laboratoire de Technologie des Surfaces (CEA de Grenoble) trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance pour leur présence au sein du jury.

Que ***Monsieur Alain Billard***, Maître de Conférences à l'université Henri Poincaré-Nancy I, trouve ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour avoir assuré la direction de ma thèse. Je tiens tout particulièrement à lui montrer ma gratitude pour l'opportunité qu'il m'a offerte en me proposant cette étude, mais également pour son soutien, sa confiance, sa disponibilité et pour le partage de ses connaissances en pulvérisation cathodique magnétron qui ont largement contribué au bon cheminement de ce travail.

Je ne peux oublier les collaborations fructueuses générées par le GDR qui ont participé aux résultats de ce travail :

L'équipe "milieux fondus : catalyse et piles à combustible" du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de Paris dirigé par ***M^r^ le Professeur Michel Cassir***,

et plus particulièrement ***M^lle Armelle Ringuedé***, Chargée de Recherche au CNRS, ***M^lle Cyrine Brahim***, doctorante, et son prédécesseur ***M^r Emmanuel Gourba*** pour leur aide dans la compréhension des mesures électrochimiques,

***M^me Elisabeth Djurado***, Maître de Conférences à l'ENSEEG-INPG, pour les analyses et le dépouillement des spectres réalisés au spectromètre RAMAN,

***M^r Gwenaël Corbel***, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire d'Oxydes et des Fluorures du Mans, pour les analyses par diffractométrie des rayons X en température.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions et dans une ambiance de convivialité et plus particulièrement :

Mes collègues de la "PVD TEAM", ***Jeckle*** (David), ***Wiseman*** (Vishnu), ***Le maillon faible*** (Eric), ***Ben*** (Benjamin), ***le chaton*** (Eric), ***Reda***, ***Elena***, un collègue de bureau ***Le coffré*** (Eric) et les membres de la PVDco, ***Nounours*** (Vincent), ***Le Fouettor*** (Frédéric), ***Le cheef*** (Alain). Je les remercie pour les nombreuses discussions fructueuses, pour leur aide dans l'obtention et la compréhension de certains résultats, pour leur soutien et leur tolérance de tous les instants.

***M^lle Valérie Demange***, pour ses analyses au Microscope Electronique en Transmission, sa disponibilité et son aide dans certaines caractérisations structurales.

***M^r Christian Etienne***, responsable de la salle de chimie, pour son aide et sa patience lors de la préparation des échantillons.

Les membres du secrétariat, ***M^lle Sylvie Colinet***, ***M^me Martine Schneider***, et auparavant ***M^me Martine Wyrwas*** et ***M^me Marie-Claude Lehmann*** pour leur disponibilité. Les membres de l'atelier Mécanique de l'école pour la réalisation dans les plus brefs délais des moindres pièces pour mener à bien ce travail.

Ma reconnaissance et mes remerciements les plus importants sont adressés à mes ***parents***, qui ont su me soutenir dans les moments les plus euphoriques mais également dans les moments de doute, pour leur confiance. Sans eux, l'aboutissement de ce travail ne serait pas ce qu'il est. Je ne peux oublier ma sœur, ***Nathalie***, qui a su me redonner confiance dans les moments difficiles et qui n'a jamais douté de mes capacités à mener à bien un tel projet. J'adresse également ma reconnaissance à ***M^lle Caroline Meyer***, qui a été particulièrement compréhensive dans les derniers mois de ce travail, pour son aide précieuse et son soutien quotidien tout au long de ce parcours.

*Table des matières …*

# Table des matières

**Introduction générale ……1**

**Chapitre I : les piles à combustible..……..5**

**I.1- Historique……..7**

**I.2- Généralité……..8**

**I.2.1- Principe de fonctionnement des piles à combustible……9**

**I.2.2- Les différentes configurations des SOFC……11**

**I.2.3- Nécessité des IT-SOFC (Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell)……15**

**I.3- Les électrolytes pour les SOFC……..19**

**I.3.1- Composés à base de zircone……..19**

**I.3.2- Composés à base de cérine……22**

**I.3.3- Composés de gallate de lanthane ($LaGaO_3$)……24**

**I.3.4- Les BIMEVOX……..25**

**I.3.5- Les LAMOX…..……..26**

**I.3.6- Les apatites……..……27**

**I.4- Conclusion……...28**

**I.5- Références bibliographiques – chapitre I…….30**

**Chapitres II : Techniques expérimentales et de caractérisation..…….35**

**II.1- La pulvérisation cathodique…….37**

**II.1.1- Rappels sur la pulvérisation cathodique……37**

**II.1.2- La pulvérisation cathodique magnétron……38**

**II.1.3- La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive……...39**

**II.2- Dispositif expérimental……42**

**II.2.1- Machine monocible et ses appareillages……42**

**II.2.2- Machine multicibles……43**

II.2.3- Choix et nature des substrats……..44
II.3- Techniques de caractérisation.…….……45
II.3.1- Interférométrie Optique en Transmission (I.O.T)……46
II.3.2- Mesure des contraintes……49
II.3.3- Détermination de l'épaisseur des films……..51
II.3.4- Caractérisation électrochimiques des films : La Spectroscopie d'Impédance……..……..……52
II.4- Conclusion……...……...59
II.5- Références bibliographiques – chapitre II……...……...61

Chapitre III : L'électrolyte de référence des SOFC……...65
III.1- Dispositif expérimental à un magnétron……...65
III.1.1- Etude préliminaire……65
III.1.2- Influence de la pression de travail……69
III.1.3- Effet de la température du substrat……76
III.2- Dispositif expérimental à deux magnétrons……..79
III.2.1- Comparaison des dispositifs expérimentaux……81
III.2.2- Etat de contraintes des films en fonction des conditions d'élaboration…84
III.2.3- Dépôt de forte épaisseur dans les conditions optimales……..86
III.2.4- Relations entre structure de la zircone et teneur en yttrium……..…...91
III.3- Conclusion……...……97
III.4- Références bibliographiques – chapitre III..……99

Chapitre IV : les nouveaux matériaux……...101
IV.1- La cérine gadoliniée (Gadolinia Doped Ceria)……103
IV.1.1- Etude préliminaire……103
IV.1.2- Influence de l'épaisseur……104
IV.1.3- Influence du paramètre électrique de la décharge : RF ou DC……...109
IV.1.4- Effet de la température du substrat……112
IV.1.5- Mesure des contraintes……115
IV.1.6- Revêtements de forte épaisseur…….……..117

**IV.2- Les molybdates de lanthane (LAMOX)…… ……..121**

**IV.2.1- Etude préliminaire……121**

**IV.2.2- Elaboration et caractérisation du $La_2Mo_2O_9$…….123**

**IV.2.3- Stabilisation de la phase cubique……128**

**IV.3- Comparaison des différents électrolytes : YSZ, GDC et LAMOX...133**

**IV.4- Electrolyte bicouche : GDC/YSZ…….134**

**IV.4.1- Etude préliminaire……135**

**IV.4.2- Influence du rapport GDC/YSZ……..136**

**IV.5- Conclusion……..140**

**IV.6- Références bibliographiques - chapitre IV……..143**

**Conclusion générale…….145**

# *Introduction générale …*

# Introduction générale

La population mondiale ne cesse de croître avec l'espérance de vie qui augmente dans l'ensemble des pays du globe. De plus, les pays dits "pauvres" du début du 19$^{ième}$ siècle connaissent un essor économique croissant depuis plusieurs décennies. Ces deux effets combinés provoquent un besoin en énergie de plus en plus important. Les énergies actuelles (gaz naturel, pétrole, …) sont des ressources limitées au sein de la terre et dont les réserves commencent à être épuisées. Les développements industriels et du monde des transports (automobile, avion, …) de l'homme se sont accompagnés de l'émission de gaz nocifs ($CO_2$, NOx, SOx) dont les conséquences sont importantes sur l'atmosphère et sur l'équilibre de l'écosystème terrestre.

Une solution proposée depuis plusieurs années consiste à produire l'énergie par le moyen des centrales nucléaires, mais, de nos jours, les hommes se trouvent confrontés aux problèmes de la gestion des déchets radioactifs et du recyclage des centrales. Dans le futur, la production d'énergie devra être diversifiée, mais les moyens pour la produire ne sont pas encore définis. Cependant, ces méthodes de production devront être non polluantes (respect de l'environnement) et efficaces. Les techniques évoquées sont la géothermie, l'éolien, le photovoltaïque, ou encore les piles à combustible.

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique. Il existe différents types de piles à combustible qui se distinguent par leur température d'utilisation. Dans le cadre de ce travail, les piles haute température totalement solides sont étudiées (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC). Le domaine d'application pour ce genre de dispositif est l'énergie stationnaire (maison, industrie, .. .) ou l'énergie mobile (auxiliaire de puissance pour les voitures, …). Les problèmes majeurs des SOFC, qui freinent leur utilisation, résident dans leur température de fonctionnement élevée, d'environ 1000°C, et dans leur miniaturisation. Une telle température de travail implique :

- l'utilisation d'électrodes et d'interconnecteurs en céramiques,
- et un vieillissement prématuré de l'électrolyte solide.

Afin de circonvenir ces problèmes, la solution qui consiste à diminuer la température d'utilisation aux alentours de 700°C (Intermediate Temperature-SOFC : IT-SOFC), permet d'envisager l'utilisation d'interconnecteurs métalliques, mais entraîne une augmentation de la résistance ohmique de la pile.

C'est dans ce contexte des piles à combustible IT-SOFC que la pulvérisation cathodique trouve tout son intérêt. En effet, cette technique permet de réaliser des revêtements d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, soit environ un ordre de grandeur inférieure à celle des électrolytes actuels et correspondant sensiblement à l'épaisseur d'électrolyte nécessaire pour garantir une résistance ohmique compatible avec l'application envisagée.

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, après un bref rappel historique, une étude sera présentée sur le principe de fonctionnement des piles à combustible ainsi que sur les différentes technologies existantes. Une attention particulière sera apportée à la nécessité de diminuer la température de fonctionnement des SOFC. Puis, la présentation de la zircone stabilisée à l'yttrium (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ), matériaux actuellement employé dans les SOFC comme conducteur ionique de l'ion oxyde, sera effectuée. Enfin, les nouveaux matériaux susceptibles de remplacer YSZ en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFC seront évoqués. Parmi eux se trouvent les composés à base de cérine, notamment la cérine gadoliniée (Gadolinia Doped Ceria : GDC), les gallate de lanthane ($LaGaO_3$) avec diverses substitutions, les oxydes de bismuth (BIMEVOX), le molybdate de lanthane (LAMOX) et les matériaux à structure apatite.

Un second chapitre décrira la technique utilisée dans le cadre de cette étude pour la synthèse de films minces : la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Il existe deux moyens pour synthétiser des composés en pulvérisation cathodique, soit l'utilisation d'une cible céramique de même composition que le film, pulvérisée en mode radiofréquence, soit à partir de cibles métalliques alimentées en courant continu pulsé en présence d'une atmosphère réactive. Cette seconde voie est employée dans le cadre de ce travail car elle offre un meilleur contrôle du procédé et de plus grandes vitesses de dépôt. Une description du dispositif expérimental et des moyens de caractérisation des revêtements sera dressée. Une attention particulière sera portée à l'Interférometrie Optique en Transmission, technique de contrôle in-situ développée au sein du laboratoire, et sur la Spectroscopie d'Impédance, méthode de contrôle des propriétés électriques des dépôts.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de la zircone stabilisée à l'yttrium, qui est le conducteur ionique de l'ion $O^{2-}$ préconisé dans les dispositifs SOFC actuels. La quantité de dopant doit être ajustée pour stabiliser la phase fluorine de la zircone, structure réputée être la plus favorable pour la migration de l'ion oxyde. Après avoir déterminé les conditions de dépôt et la composition de la cible nécessaire à l'obtention de la phase attendue, des caractérisations structurale et électrique sont effectuées en fonction de la pression de travail et de la température du substrat. Une fois les conditions de travail optimales déterminées, des films d'épaisseur relativement importante sont synthétisés sur des anodes de SOFC. Suite à la modification du réacteur permettant la réalisation de films par co-pulvérisation de deux cibles, une étude des relations entre la teneur en dopant et la structure des revêtements est conduite.

Le dernier chapitre traite de la synthèse de nouveaux matériaux pouvant prétendre à remplacer YSZ et sur la réalisation d'un électrolyte bicouche. Tout d'abord, l'influence de l'épaisseur, du mode de pulvérisation (RF ou DC) et de la température du substrat sera observée sur des composés de cérine gadoliniée, puis les meilleurs d'entre eux seront déposés sur des électrodes de SOFC. Ensuite, la synthèse d'un nouveau matériau prometteur, le molybdate de lanthane, à partir de deux cibles métalliques, sera présentée. Ce composé présente une transition allotropique. La stabilisation de la phase haute température, connue comme la plus conductrice, est possible en substituant une partie du lanthane par une terre rare. Dans le cadre de cette étude c'est l'yttrium qui est choisi. Enfin, un électrolyte bicouche de type GDC/YSZ est réalisé avec l'objectif de mettre en évidence l'influence du rapport d'épaisseurs des deux films. La couche YSZ est une protection de celle de GDC, car cette dernière offre de bonnes propriétés électriques mais pose des problèmes de réduction sous les faibles pressions partielles d'oxygène (côté anodique).

*Premier chapitre …*

# Premier chapitre

# Les piles à combustible

**I.1- Historique……..7**

**I.2- Généralités……8**

**I.2.1- Principe de fonctionnement des piles à combustible……9**

**I.2.2- Les différentes configurations des Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)…...……11**

- - Configuration tubulaire…… ..11
- - Configuration planaire……12
- - Configuration monolithique……14

**I.2.3- Nécessité des IT-SOFC (Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell)…….....15**

**I.3- Les électrolytes pour les SOFC……..19**

**I.3.1- Composés à base de zircone……..19**

**I.3.2- Composés à base de cérine……22**

**I.3.3- Composés de gallate de lanthane ($LaGaO_3$)……24**

**I.3.4- Les BIMEVOX……..25**

**I.3.5- Les LAMOX……..26**

**I.3.6- Les apatites…..……27**

**I.4- Conclusion……...28**

**I.5- Références bibliographiques – chapitre I…….30**

Le principe de base des piles à combustible est de produire de l'énergie électrique à partir d'un processus électrochimique. Cette production se déroule de façon efficace, tout en respectant l'environnement. Au cours de ce chapitre, après un bref rappel sur l'histoire des piles à combustible, une description du principe de fonctionnement sera effectuée avec une attention particulière portée aux piles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC). Une étude sera ensuite menée sur les matériaux utilisés actuellement en tant qu'électrolytes solides dans les SOFC ainsi que sur les principaux candidats potentiels à leur remplacement.

## I.1 Historique

En 1806, le chimiste et physicien anglais Sir Humphry Davy (1788-1829) produit de l'oxygène et de l'hydrogène en effectuant l'électrolyse de l'eau distillée. En 1838, un professeur de l'université de Bâle, Christian Friedrich Schonbein (1799-1869) réalise l'électrolyse de l'eau en appliquant un courant aux bornes de deux électrodes en platine au sein d'un tube en U. En coupant le courant, il observe l'apparition d'un courant généré par les gaz, de sens inverse à celui qu'il avait imposé : l'électrolyse inverse de l'eau était née. Ce phénomène est le principe de base des piles à combustible. En 1839, C.F. Schonbein et le juriste anglais Sir William Robert Grove (1811-1896) se rencontrent lors d'un meeting à Birmingham. De cette rencontre est née une relation scientifique importante. En 1839, Sir W.R. Grove, qui travaillait jusqu'à lors sur la production de fortes puissances par accumulateurs, crée une cellule $H_2$-$O_2$ au sein d'un bain d'acide sulfurique avec des électrodes en platine (figure I.1). Avec cette expérience, l'invention des piles à combustible lui est attribuée. A cette époque, l'avancement scientifique n'étant pas aussi important que de nos jours, la découverte de Sir W.R.Grove fut mise de côté au profit d'autres techniques pour produire de l'énergie [1].

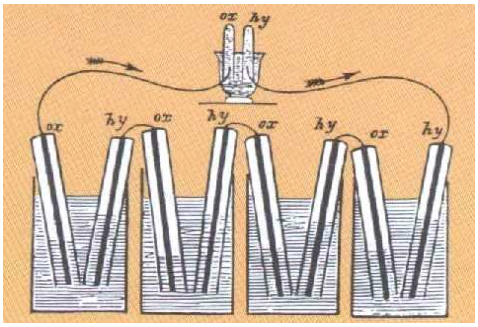



Figure I.1 : cellule de Sir William Robert Grove [1]

Le terme de pile à combustible est apparu en 1889 avec le chimiste britannique d'origine allemande Ludwig Mond (1839-1909) et son assistant Charles Langer. Ils ont

élaboré la première pile à combustible à partir de gaz industriels et d'air. Au début du 20ième siècle, de nombreux scientifiques effectuent des recherches sur les piles à combustible dans leurs laboratoires. Dans les années 1930, E. Baur et P. Preis sont les premiers à utiliser des électrolytes solides pour les applications des piles à combustible avec des températures de fonctionnement de 1000°C. Les plus grandes avancées de ce début de siècle sont dues au britannique Francis Thomas Bacon (1909-1992) qui développe un démonstrateur de type Alkalin Fuel Cell (AFC) délivrant une puissance de 6 kW en 1959. T. Bacon fut le premier à utiliser des électrolytes alcalins et des électrodes en nickel, beaucoup moins onéreuses que celles en platine. La firme d'aviation américaine Pratt et Whitney acheta l'ensemble des brevets déposés par Bacon. Les projets spatiaux des américains ont permis de faire développer la technologie des piles avec le programme Gemini (1963, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : PEMFC de Général Electric) et Apollo (1968, AFC de Pratt et Whitney). La pile au sein de la capsule spatiale fournit de l'énergie pour son fonctionnement et permet de produire de l'eau pour l'équipage.

Dans les années 1970, les chocs pétroliers ont accentué les recherches mondiales dans la production d'énergie par souci d'indépendance et de diversification énergétique. Cependant, les prototypes existant dans les années 1980 restent onéreux et possèdent une faible durée de vie. Ces deux phénomènes provoquent un désintéressement de cette technologie, sauf pour les Etats-Unis et le Japon qui continuent leurs recherches. Une reprise du développement des piles à combustible est apparue dans les années 1990 avec le souci de créer de l'énergie de façon propre, et en raison de la prise de conscience que les énergies actuelles ne sont pas inépuisables. Actuellement, de nombreuses piles à combustible sont testées dans des conditions réelles d'utilisation. Les premiers tests de ces piles semblent prometteurs pour l'avenir.

## I.2 Généralités

Il existe différents types de piles à combustible. On les différencie essentiellement par leur température de fonctionnement, la nature de leur électrolyte et la nature de la conduction (anionique ou cationique). Les piles "basse température" (≤ 200°C) sont les piles alcalines (AFC), à membranes échangeuses d'ions (PEMFC) et à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell : PAFC). Les piles "haute température" (≥ 600°C) sont les piles à carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC) et les SOFC (tableau I.1).

| Types | Electrolyte | Operating T (C) | Fuel |
|---|---|---|---|
| Alkaline (AFC) | Potassium hydroxide (KOH) | 50–200 | Pure hydrogen, or hydrazine |
| Direct methanol (DMFC) | Polymer | 60–200 | Liquid methanol |
| Phosphoric acid (PAFC) | Phosphoric acid | 160–210 | Hydrogen from hydrocarbons and alcohol |
| Sulphuric acid (SAFC) | Sulphuric acid | 80–90 | Alcohol or impure hydrogen |
| Proton-exchange membrane (PEMFC) | Polymer, proton exchange membrane | 50–80 | Less pure hydrogen from hydrocarbons or methanol |
| Molten carbonate (MCFC) | Molten salt such as nitrate, sulphate, carbonates... | 630–650 | Hydrogen, carbon monoxide, natural gas, propane, marine diesel |
| Solid oxide (SOFC) | Stabilised zirconia and doped perovskite | 600–1000 | Natural gas or propane |
| Solid polymer (SPFC) | Solid sulphonated polystyrene | 90 | Hydrogen |

Tableau I.1 : les différents types de piles à combustible [2]

### I.2.1 Principe de fonctionnement des piles à combustible

Dans le cadre de cette étude, le principe de fonctionnement d'une pile à combustible sera décrit en prenant comme référence les SOFC. De plus, la production d'énergie avec un générateur électrochimique, tel que les piles à combustible, est relativement complexe. En effet, il faut gérer tout un système incluant : les gaz (production, stockage), la création d'un courant alternatif ou continu en fonction de l'application visée et les "déchets" formés lors du fonctionnement (eau, chaleur). La pile à combustible est généralement un ensemble de monocellules montées en série ou en parallèle pour produire la puissance souhaitée. Cette association est appelée "stack". Une monocellule (figure I.2) sera utilisée pour décrire le fonctionnement d'une pile à combustible.

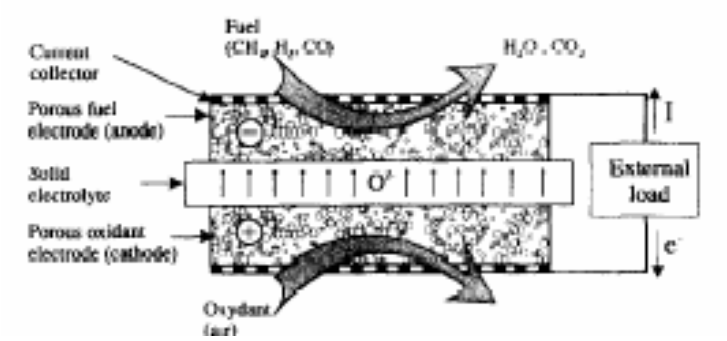



Figure I.2 : schéma d'une monocellule de pile à combustible [3]

Une monocellule de pile à combustible est composée de quatre éléments : l'anode, la cathode, l'électrolyte et les plaques collectrices de courant. La production d'énergie est basée sur un processus électrochimique qui est l'électrolyse inverse de l'eau. Du côté de la cathode,

l'oxygène se trouve réduit en ion $O^{2-}$ (1). L'électrolyte conduit l'ion oxyde jusqu'à l'anode, lieu de l'oxydation de l'hydrogène (2) qui s'accompagne par une production d'eau. La réaction globale (3) de la cellule permet de créer de l'énergie électrique ainsi que de la chaleur. L'utilisation de cette chaleur en cogénération permet d'obtenir un rendement de 0,7 dans le cas des SOFC, bien supérieur à celui de machine thermique (~ 0,4) [4].

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \quad (1)$$

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O \quad (3)$$

La température de fonctionnement des SOFC est d'environ 1000°C. Une telle température nécessite l'utilisation de matériaux possédant des propriétés optimales pour leur fonction, mais également une compatibilité avec les autres matériaux composant le cœur de pile.

Chaque élément doit être stable chimiquement dans les conditions d'utilisation de la pile. En effet, chaque composant doit posséder des propriétés constantes en milieu réducteur et/ou oxydant en fonction de son rôle au sein du cœur de la pile. De plus, les différents composés doivent posséder un coefficient d'expansion linéaire thermique compatible avec les autres éléments pour éviter l'apparition de contraintes thermiques. Celles-ci peuvent entraîner une délamination des couches qui se traduit par un dysfonctionnement de la cellule. Enfin, les matériaux doivent présenter une stabilité structurale et ne pas réagir d'un point de vue chimique avec les autres composants. Pour un bon fonctionnement de la pile, il est nécessaire que l'ensemble de ces conditions soit respecté en incluant également un faible coût de fabrication [5].

Les électrodes qui transportent les ions et les électrons sont le lieu des réactions d'électrocatalyse. Par conséquent, ces éléments doivent être poreux, conducteurs mixtes, électrochimiquement actifs et posséder une grande surface d'échange [9]. Les interconnecteurs possèdent une bonne conductivité électronique, une excellente étanchéité et doivent supporter les milieux oxydant et réducteur de la pile en cours de fonctionnement. Ils doivent gérer l'évacuation de la chaleur et la circulation des gaz. Quant à l'électrolyte, il doit être dense et imperméable aux différents gaz utilisés. L'imperméabilité aux gaz est nécessaire

pour éviter tout contact entre l'oxygène (côté cathodique) et l'hydrogène (côté anodique) qui serait préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule. L'électrolyte est également un bon conducteur ionique pour assurer la migration de l'ion $O^{2-}$ de la cathode vers l'anode. En revanche, il ne doit pas conduire les électrons pour ne pas mettre la pile en court circuit en créant un contact électrique entre l'anode et la cathode [5].

Les matériaux de référence pour les SOFC sont des manganites de lanthane dopées au strontium ($(La,Sr)MnO_{3-x}$, LSM) pour les cathodes [2], des cermets de nickel avec de la zircone stabilisée à l'yttrium pour les anodes (Ni-8YSZ) [2] et des chromites de lanthane pour les interconnecteurs ($LaCrO_{3-x}$) [2,8,10]. La zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) est le composé actuellement employé comme matériau d'électrolyte [2]. Cependant de nombreux composés sont proposés pour son remplacement : la cérine gadoliniée (GDC) [2,7,10], les gallates de lanthane avec diverses substitutions [2, 7 -8], les oxydes de Bismuth (BIMEVOX) [4,10] et, plus récemment, les LAMOX [4] et les apatites [4].

### I.2.2 Les différentes configurations des SOFC

Les SOFC se trouvent principalement sous trois géométries : tubulaire, planaire, et monolithique. Il existe d'autres mises en forme qui découlent des configurations majeures.

- Configuration tubulaire [5]

La forme tubulaire, développée par Siemens-Westinghouse (figure I.3), présente certainement la technologie la plus avancée de nos jours. La monocellule est un tube de 22 mm de diamètre avec une longueur utile de 150 cm. L'intérieur du tuyau est la cathode en manganite de lanthane. L'électrolyte est déposé sur l'ensemble de la cathode à l'exception d'une bande de 9 mm de large sur la totalité de la longueur. Le matériau d'interconnecteur est déposé sur cette bande, puis il est recouvert de nickel. L'électrolyte est recouvert par l'anode. Un feutre de nickel est utilisé pour relier les monocellules entre elles. Une association en série de deux tubes se réalise en reliant, à l'aide du feutre, l'anode d'un tube avec l'interconnecteur recouvert de nickel d'un autre tube. Un montage en parallèle s'effectue en raccordant les anodes de cellules voisines entre elles avec le feutre (figure I.4). Le flux d'oxygène (ou d'air) est injecté à l'intérieur des tubes, reliés entre eux par une extrémité. L'hydrogène circule à l'extérieur du tube.

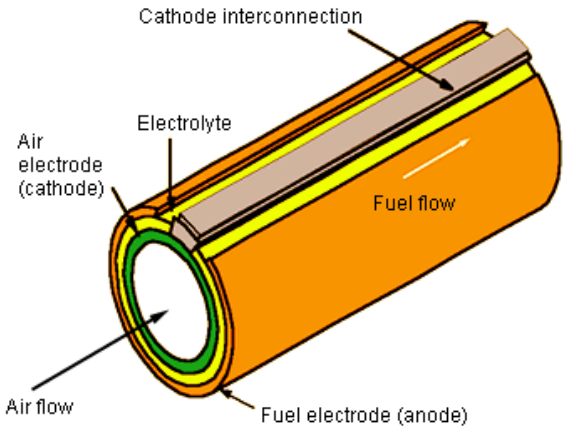



Figure I.3 : géométrie tubulaire de Siemens-Westinghouse [13]

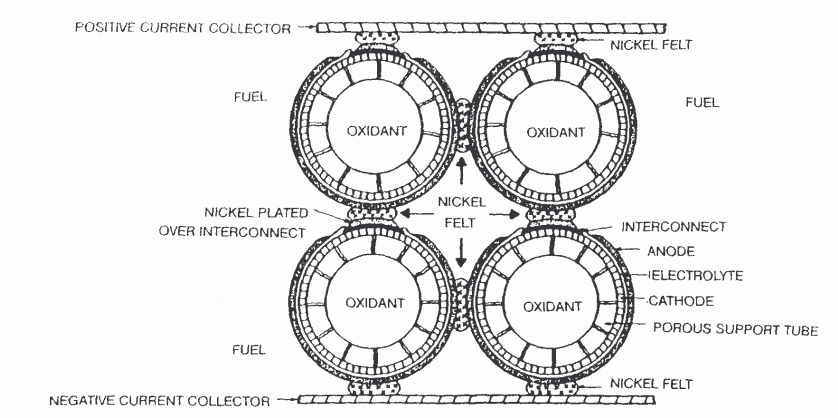



Figure I.4 : connections électriques de cellule tubulaire [13]

Cette configuration présente l'avantage de bien supporter les différences de coefficients linéaires d'expansion thermique. Le feutre de nickel absorbe les distorsions générées par la haute température. L'étanchéité est plus simple à assurer que dans le cas de la configuration planaire. Cependant, il apparaît deux inconvénients majeurs. Une faible densité de puissance (~0,25-0,3 W/cm$^2$) [6] est obtenue pour cette technologie en comparaison avec celle obtenue dans les configurations planaires (~2 W/cm$^2$) [6]. La mise en forme des composants nécessite l'utilisation de techniques relativement onéreuses. Cette géométrie est utilisée pour la fabrication d'énergie stationnaire développant des puissances de plusieurs centaines de kilowatts.

- Configuration planaire [5-6, 13]

La géométrie planaire (figure I.5) peut être mise en forme sous diverses configurations. Chaque élément composant le cœur de pile est de forme plate et de faible épaisseur. La différenciation des géométries se fait par l'élément support. Une des électrodes ou l'électrolyte peut être support et les autres éléments sont élaborés en couches minces.

L'épaisseur de l'ensemble d'une monocellule se situe aux alentours de 200 µm. Le sens des flux gazeux permet également de différencier les deux configurations : crossflow (figure I.5) ou coflow. Dans le cas d'une configuration crossflow, les flux gazeux forment un angle de 90° entre eux et pour la coflow, ils sont dans le même sens.

Cette technologie permet l'obtention de fortes densités de puissance ; contrairement au cas de la technologie tubulaire, la conduction et les pertes résistives sont indépendantes de la surface. Les caractéristiques électriques obtenues offrent un large domaine d'applications (mobile et/ou stationnaire). La mise en forme utilise des techniques qui sont peu onéreuses. Néanmoins, l'étanchéité de ces cellules est plus complexe à assurer que pour la configuration tubulaire. De plus, à cette température, les contraintes thermiques générées par la différence des coefficients de dilatation linéaire des différents éléments limitent la hauteur des "stacks" (un stack est un empilement de monocellules).

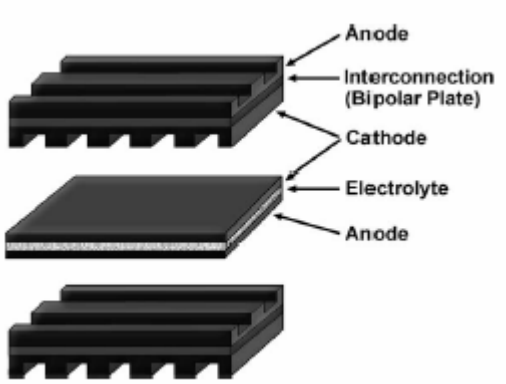



Figure I.5 : Configuration planaire "crossflow" d'une SOFC [6]

Un exemple de configuration planaire industrialisée de nos jours est présenté avec la figure I.6. Il s'agit de la configuration développée par Sulzer-Hexis qui fait appel à la technologie planaire avec une mise en forme circulaire. L'hydrogène arrive par le centre de la pile alors que l'air provient de l'extérieur. Le "stack" est réalisé avec 50 monocellules montées en série. Cette SOFC permet d'atteindre des rendements d'environ 85 % lorsqu'elle est utilisée en cogéneration, avec une puissance électrique maximale de 1 kW.

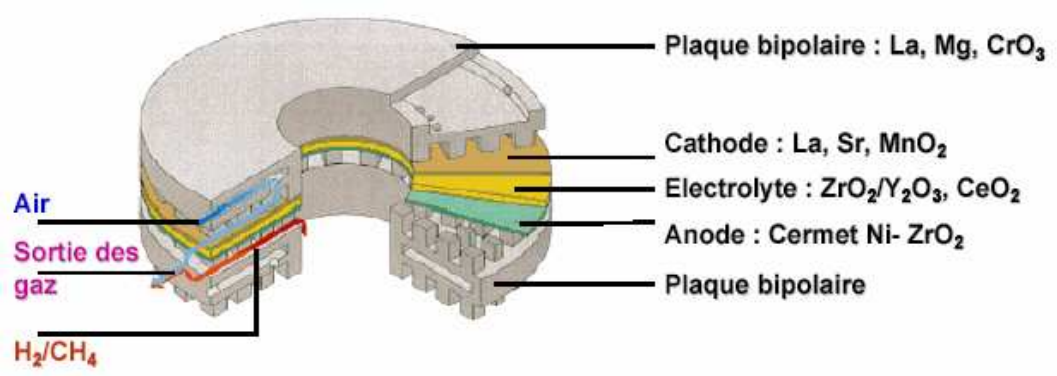



Figure I.6 : cellule unité de chez Sulzer-Hexis (www.hexis.com)

- Configuration monolithique [5,13]

La structure monolithique est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. Dans le cas où les flux de gaz sont dans le même sens, la partie plane est un empilement anode-interconnecteurs-cathode et la partie ondulée est composée de l'ensemble cathode-électrolyte-anode (figure I.7). La composition des différentes parties est inversée quand la configuration est en flux croisés (figure I.7). L'épaisseur des cellules est d'environ 100 µm et la distance qui les sépare est de 1-2 mm.

La géométrie monolithique présente de faibles dimensions et offre une forte densité de puissance, rendue possible par une grande surface active, une forte densité de courant et une faible masse. Dans cette mise en forme, le gain de masse s'est fait en éliminant les éléments porteurs inactifs. Cet ensemble de propriétés, faible masse et faible encombrement pour une puissance maximale, permet d'envisager son utilisation dans le domaine spatial et comme source d'énergie mobile. Un des inconvénients majeurs de cette géométrie réside dans la mise en forme qui nécessite l'utilisation de techniques onéreuses et relativement complexes. De plus, cet assemblage supporte mal les contraintes provoquées par la différence de coefficients d'expansion linéaire.

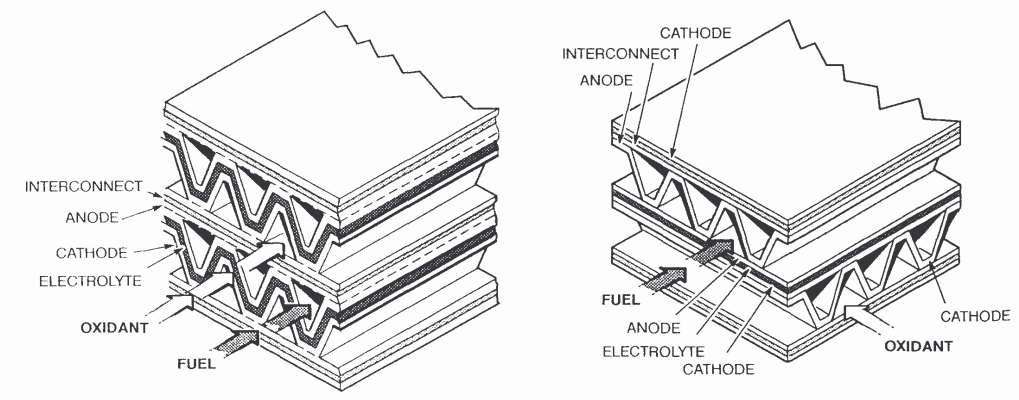



Figure I.7 : géométrie monolithique avec flux gazeux dans le même sens et dans le sens croisé [13]

### I.2.3 Nécessité des IT-SOFC (Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell)

Le problème des SOFC réside dans leur température de fonctionnement élevée d'environ 1000°C. Une telle température d'utilisation nécessite la mise en place de matériaux relativement onéreux et qui font appel à des technologies complexes dans leur mise en forme. De plus, la différence de coefficients d'expansion thermique des éléments composant le cœur de pile génère des contraintes pouvant provoquer la décohésion de ces éléments qui se traduit par un dysfonctionnement du dispositif. Cette température de fonctionnement provoque également des problèmes de stabilité chimique des matériaux. Dans le cas des matériaux de référence, il apparaît des phases isolantes de type pyrochlore ($La_2Zr_2O_7$ ou $SrZrO_3$) [8,10] au niveau de l'interface cathode (LSM)-électrolyte (YSZ). Les dégradations au niveau de l'électrolyte sont provoquées par une modification de sa microstructure (coalescence de précipités, apparition de nouvelles phases) [8].

La solution évoquée pour remédier à l'ensemble des problèmes consiste à diminuer la température de fonctionnement aux alentours de 700°C. La température d'utilisation ne doit être pas trop faible afin de conserver des cinétiques de réactions raisonnables. Une telle température offre un choix plus important dans les matériaux utilisables, notamment, par l'emploi d'aciers inoxydables comme interconnecteurs. Ces matériaux sont nettement moins onéreux que les matériaux actuels et ils sont moins fragiles vis-à-vis des chocs thermiques. A environ 700°C, la réactivité entre les éléments est moins importante, ce qui permet d'accroître la durée de vie de la cellule. L'effet de la différence des coefficients thermiques d'expansion linéaire est également moins important que pour une température de fonctionnement de 1000°C. L'abaissement de la température n'apporte pas que des effets positifs. En effet, il s'accompagne d'une diminution des performances de la pile. Pour comprendre et essayer de limiter cette chute de performance, il est important de calculer la tension délivrée par la pile en cours de fonctionnement.

- Tension aux bornes d'une SOFC en cours de fonctionnement [14] (l'ensemble des calculs sera fait pour 1 mole d'hydrogène consommé)

La tension produite par une pile est de la forme :

$U = E - RI$ (4) avec U : tension aux bornes de la pile (V),

E : force électromotrice de la pile (V),

R : résistance de la pile (Ω),

I : courant aux bornes de la pile (A).

La force électromotrice d'une pile représente la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

$$E = E_{cathode} - E_{anode} \quad (5)$$

La relation de l'équation (5) est vraie quand les conditions d'équilibre sont respectées et que la pile ne débite pas de courant. Si la pile débite un courant, l'équation (5) devient :

$$E(I) = E_{cathode}(I) - E_{anode}(I) \quad (6)$$

La valeur de la force électromotrice obtenue avec l'équation (6) est toujours inférieure à celle de l'équation (5). L'équation (6) fait intervenir les phénomènes de surtension aux électrodes. Cette surtension (η) est liée aux cinétiques de réactions aux électrodes. Elle exprime l'écart de potentiel de chaque électrode en cours de fonctionnement en comparaison avec sa valeur d'équilibre.

$$\eta_{cathode} = E_{cathode}(I) - E_{cathode}(I=0) \quad (7)$$

$$\eta_{anode} = E_{anode}(I) - E_{anode}(I=0) \quad (8)$$

En utilisant les équations (7) et (8), l'équation (6) devient :

$$E(I) = E_{cathode}(I=0) + \eta_{cathode} - E_{anode}(I=0) - \eta_{anode} \quad (9)$$

La détermination des potentiels d'équilibre [15] de la pile se fait en utilisant sa réaction globale (3) qui dégage de l'énergie :

$$\Delta H_{réaction} = \Delta G_{réaction} + T\Delta S_{réaction} \quad (10)$$

avec : $\Delta H_{réaction}$ = variation d'enthalpie qui traduit la quantité d'énergie libérée par la réaction ($J.mol^{-1}$),

$\Delta G_{réaction}$ = variation d'enthalpie libre de Gibbs, énergie récupérable en énergie électrique ($J.mol^{-1}$),

$\Delta S_{réaction}$ = variation d'entropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), énergie récupérable en chaleur (cogénération).

Les espèces présentes dans la réaction (3) sont à l'état gazeux. En considérant également que les gaz utilisés sont purs et qu'ils se comportent comme des gaz parfaits, la détermination de l'enthalpie libre de Gibbs peut se faire en appliquant les lois suivantes de la thermodynamique :

$$G_i(T,P) = G^0_{(T,P_0)} + RT\ln\left(\frac{P}{p_0}\right) + RT\ln(x_i) \quad (11)$$

$$P_i = P * x_i \quad (12) \text{ (Loi de Dalton)} \quad (12)$$

$$\Delta G_{réaction} = G_{H_2O}(T,P) - G_{H_2}(T,P) - \frac{1}{2}G_{O_2}(T,P) \quad (13)$$

avec : $G_i$ = enthalpie libre de Gibbs d'un gaz i ($J.mol^{-1}$),

$G^0$ = enthalpie libre de Gibbs dans les conditions standard ($J.mol^{-1}$),

R = constante des gaz parfaits ≈ 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$,

P = pression totale (Pa),

$P_0$ = pression standard (Pa),

T = température de la réaction (K),

$x_i$ = fraction molaire de l'espèce i,

$P_i$ = pression partielle du gaz i (Pa).

En combinant les équations (11), (12) et (13), l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction s'exprime par :

$$\Delta G_{réaction} = \Delta G^0 + RT\,ln\left(\frac{P_{H_2O}P_0^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (14)$$

L'utilisation de la relation de Nernst permet de connaître la quantité d'électricité produite à partir de l'enthalpie libre de Gibbs.

$$E = \frac{-\Delta G_{réaction}(T,P)}{zF} \quad (15)$$

avec E : force électromotrice délivrée par la réaction dans les conditions d'équilibre (V),

z : nombre d'électrons échangés lors de la réaction,

F : nombre de Faraday ≈ 96500 C.

La combinaison des relations (14) et (15) permet de déterminer l'expression du potentiel d'équilibre de la réaction globale de la pile à combustible (3). Ce potentiel est le potentiel théorique de la réaction.

$$E_{théorique} = E^0 - \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{P_{H_2O} P_0^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (16)$$

avec $E^0$ : potentiel d'équilibre de la réaction dans les conditions normales de température et de pression (T =25°C, P=1 atm). Pour la réaction (3), $E^0$ = 1,23V.

La tension de la pile à combustible en cours de fonctionnement est obtenue en utilisant les réactions (4), (9) et (16). Les soustractions au sein d'une réaction mettent en évidence les phénomènes traduisant des pertes. Or, $\eta_{cathode}$ est toujours négatif car cela traduit une réaction de réduction de l'oxygène. Par conséquent, la contribution de la cathode sera notée en valeur absolue précédée du signe négatif. L'expression de la tension est donc :

$$\mathbf{E = E_{théorique} - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} - R_{électrolyte} I} \quad (17)$$

Avec la réaction (17), il apparaît deux contributions qui peuvent diminuer les performances de la pile. La première provient des surtensions aux électrodes. Cet effet est augmenté lors de la diminution de la température. Ces surtensions sont en relation directe avec les cinétiques de réactions qui sont activées thermiquement. Les solutions pour limiter ces surtensions passent par l'amélioration des interfaces électrodes-électrolytes et/ou par l'élaboration d'électrodes possédant une plus grande surface active pour les réactions électrochimiques. La seconde est attribuée à la résistance de l'électrolyte. L'expression de cette dernière est :

$$R_{électrolyte} = \frac{l}{\sigma * S} \quad (18)$$

avec σ : conductivité ionique de l'électrolyte ($S.cm^{-1}$),

l : épaisseur de l'électrolyte (cm),

S : surface de l'électrolyte ($cm^2$).

Il existe deux moyens pour contrecarrer l'augmentation de résistance engendrée par la baisse de la température de fonctionnement. Le premier consiste à réduire l'épaisseur de l'électrolyte actuel (YSZ) de plusieurs dizaines de micromètres [3,5-7,10,12-13]. La seconde voie passe par la synthèse de nouveaux matériaux à base d'oxydes de terres rares possédant une conductivité ionique supérieure à celle des matériaux actuels à 700°C [3,6-7,9-10,12]. Il est également envisageable de combiner ces deux solutions pour obtenir une diminution encore plus significative de la valeur de la résistance.

## I.3 Les électrolytes pour les SOFC

Il existe de nombreux composés susceptibles de remplacer le matériau de référence, qui est la zircone stabilisée à l'yttrium [2,5,7-8,10]. Les principaux candidats sont des composés à base de cérine |2,5,10,7], en particulier la cérine dopée au gadolinium, des gallates de lanthane [2,7-8,10] et des oxydes de Bismuth alliés [2,10]. Depuis quelques années, de nouveaux matériaux présentent des propriétés intéressantes pour être employés dans les IT-SOFC. Parmi eux, on trouve les LAMOX [4] et les oxydes de structure apatite [4].

### I.3.1 Composés à base de zircone

La zircone cristallise sous trois formes allotropiques (figure I.8). De l'ambiante à 1170°C, la structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/c$, est stable. La phase quadratique, de groupe d'espace $P4_2/nmc$, est stable de 1170°C à 2370°C [16-17]. Plusieurs descriptions de cette phase sont rencontrées dans la littérature. La première correspond à un mode primitif [16] avec les paramètres de maille a = 0,364 nm et b = c = 0,527 nm. Dans ce cas, la majeure partie des sites de l'oxygène imposés par le groupe d'espace restent vacants. L'ion $Zr^{4+}$ est placé au centre de deux tétraèdres d'ions oxyde décalés de 90° l'un par rapport à l'autre, les ions $O^{2-}$ se trouvant à une distance de 0,2065 et 0,2455 nm de $Zr^{4+}$. La structure peut également être décrite par un mode base centrée C [18], avec des paramètres de maille

a = 0,515 nm et b = c = 0,527 nm. Il s'agit bien de la même phase car en appliquant les relations qui lient le mode primitif P et le mode base centrée C, les paramètres de maille obtenus sont identiques. La transformation de la phase monoclinique vers la phase quadratique est de type martensitique et se traduit par une augmentation de volume de 5% [13,19].

Au-delà de 2370°C et jusqu'au point de fusion, la structure stable est la structure fluorine de la zircone, de groupe d'espace Fm3m. La transformation de la phase quadratique vers la phase cubique est une transformation du second ordre qui n'entraîne pas de variation volumique [20]. Une phase métastable de la zircone, appelée Ω, apparaît dans le domaine des fortes pressions [21-22] (figure I.9). Cette phase cristallise sous une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbcm.

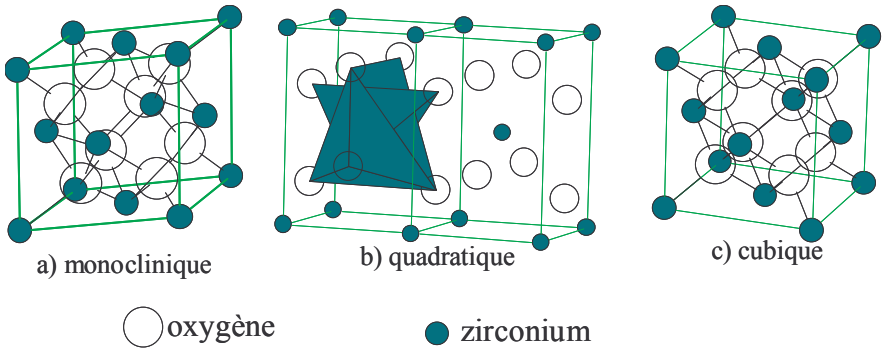



Figure I.8 : Formes allotropiques de la zircone obtenues avec le logiciel CaRine3.1 et [16]

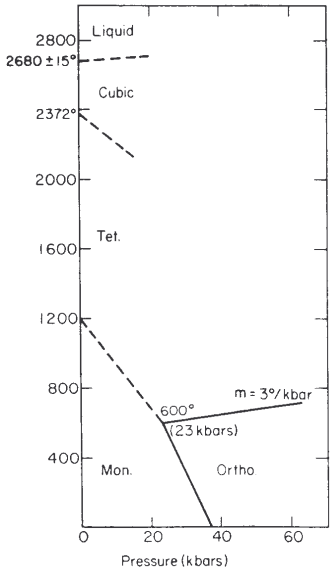



Figure I.9 : Structure de la zircone en fonction de la température et de la pression [22]

La zircone présente de nombreux avantages, mais elle possède un faible pouvoir de conduction des ions. Pour cette raison et en vue de l'application visée, il est nécessaire de

doper l'oxyde de zirconium. La substitution d'un atome de zirconium ($Zr^{4+}$) par un dopant de type $R^{3+}$ permet de créer une demi-lacune d'oxygène par ion substitué pour respecter l'électroneutralité du matériau [19]. De plus, l'ajout de dopant stabilise les phases quadratique ou cubique de la zircone, selon la teneur en dopant, évitant ainsi la transformation martensitique lors de la transition monoclonique-quadratique qui peut être à l'origine de fissures. Par conséquent, la teneur en dopant offre la possibilité de contrôler le taux de lacunes ainsi que la structure du matériau. Le choix de la nature du dopant est imposé par l'effet stérique et par son coût. La taille de l'ion $R^{3+}$ doit être la plus proche possible de celle de $Zr^{4+}$ (0,084 nm) pour éviter un effet de blocage avec des cations trop gros [19]. Le dopant le plus utilisé de nos jours est l'yttrium tandis qu'un dopage au scandium permet l'obtention de conductivités ioniques bien supérieures [7-8, 11, 24-25].

La substitution au scandium est peu utilisée pour des raisons de prix et de disponibilité, mais également à cause de la transition entre les phases rhomboédrique et cubique qui survient aux alentours de 650°C. La stabilisation de la phase cubique est possible par l'ajout d'alumine [24] ou d'oxyde de gadolinium [25]. Il est nécessaire d'introduire une quantité de dopant de 11 mol.% de $Sc_2O_3$ pour ne pas observer une détérioration importante de la conductivité ionique avec le temps [26-27].

La zircone stabilisée à l'yttrium est utilisée car elle présente une bonne stabilité chimique sous atmosphères réductrice et oxydante [7]. Elle possède également une conduction purement ionique. La tenue mécanique et les coefficients d'expansion linéaire sont compatibles avec les autres éléments composant le cœur de pile. De plus, l'yttrium est disponible en relativement grande quantité avec un faible coût. En fonction de la quantité de dopant, il est possible de stabiliser les phases quadratique ou cubique de la zircone. La forme cubique est actuellement utilisée dans les SOFC. Ses propriétés électriques optimales sont obtenues pour un taux minimal d'yttrine stabilisant la phase cubique (figure I.10) de 8 mol.% [8-9,13] . Cependant, la zircone quadratique est intéressante dans le domaine des températures intermédiaires car elle présente une meilleure résistance mécanique que la forme cubique [7,19]. De plus, Weppner a montré que la zircone quadratique possède une conductivité ionique supérieure à celle de la zircone cubique pour une température de fonctionnement de 700°C [28]. Néanmoins, la forme quadratique n'est pas utilisée, car elle se déstabilise pour former la phase monoclinique dans les conditions d'utilisation de la pile. La structure cubique pose également quelques problèmes de réactivité avec certains matériaux de cathode. Par

exemple, des composés pyrochlore de type $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ croissent à l'interface YSZ/LSM [8,10]. Ces composés étant isolants, leur présence détériore de façon considérable les propriétés de la pile.

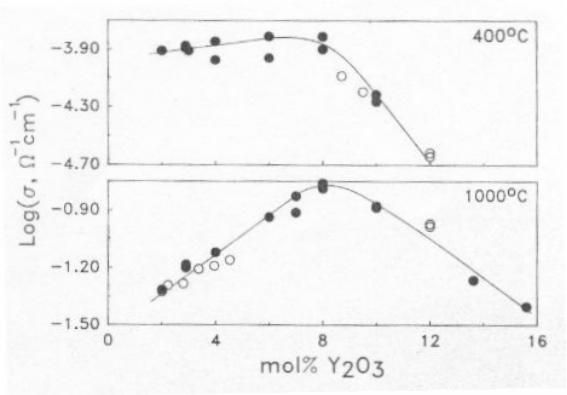



Figure I.10 : évolution de la conductivité ionique en fonction du taux d'$Y_2O_3$
(○) monocristal (●) polycristal [19]

### I.3.2 Composés à base de cérine

Contrairement à la zircone, la cérine n'a pas besoin de dopant pour stabiliser la phase fluorine. Elle cristallise naturellement sous cette structure [29-30]. Ce matériau est un conducteur mixte, à la fois conducteur ionique et électronique [31-32]. La cérine non dopée présente une faible conductivité ionique. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire un dopant pour accroître la conduction de l'ion $O^{2-}$ et diminuer la conductivité électrique. Comme pour le cas de la zircone, la substitution d'un ion $Ce^{4+}$ par un cation dopant de type $R^{3+}$ permet de créer des lacunes pour respecter l'électroneutralité du cristal [11, 13, 30]. B.C.H. Steel a montré qu'un taux de dopant de 8 à 12 mol.% permet la création de 2 à 3% de lacunes [33]. L'ajout de dopant diminue également la réductibilité de la cérine vis-à-vis des faibles pressions partielles d'oxygène [34]. L'ion $Ce^{4+}$ étant relativement gros (r = 0,097 nm), cela offre une grande possibilité de choix de dopant. En revanche, deux critères sont à respecter dans la nature du dopant. Le premier est d'origine stérique ; il faut minimiser la différence de rayons entre le dopant et l'ion $Ce^{4+}$ pour ne pas créer trop de contraintes lors de la substitution. Le second choix est de nature économique et de disponibilité.

Les avis diffèrent sur le dopant qui offre les meilleures propriétés en termes de conductivité et de résistance en milieu réducteur. Comme le montre la figure I.11, le dopage au samarium est la substitution qui permet l'obtention des meilleures conductivités. Cependant, du fait de son coût et de sa disponibilité, le dopage au gadolinium est le candidat potentiel au remplacement de YSZ comme électrolyte pour les IT-SOFC. Quel que soit le

dopage utilisé, les composés à base de cérine possèdent une conductivité ionique supérieure à celles des composés à base de zircone dans le domaine de température des IT-SOFC [5-6, 9, 12, 31]. Le taux optimal d'oxyde de gadolinium ($Gd_2O_3$) ou de samarium ($Sm_2O_3$) se situe aux alentours des 10 mol.% pour l'obtention de bonnes propriétés électriques [33]. D'après B.C.H. Steele [33] ou S.P.S Badwal [34], la cérine gadoliniée (Gadolinia Doped Ceria : GDC) est moins réductible que la cérine samariée (Samaria Doped Ceria : SDC) contrairement à ce qu'affirment H. Yahiro et al. [30, 35] ou K. Eguchi et al. [36]. De nombreux auteurs optent pour le dopage au gadolinium qui semble être le bon compromis entre la résistance à la réductibilité et les propriétés de conduction [10, 12, 33].

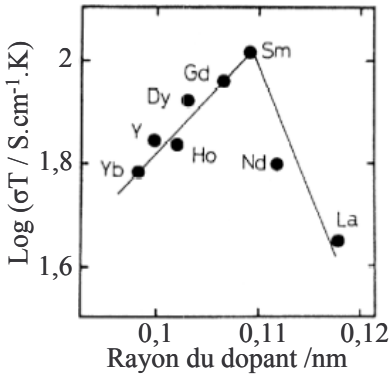



Figure I.11 : évolution de la conductivité en fonction de la nature du dopant [29]

La conductivité ionique de GDC est bien supérieure à celle de YSZ aux alentours des 700°C [11, 33]. Un taux de dopant de 10 mol.% offre un plus grand domaine de conduction ionique que dans le cas d'un dopage de 20 mol.% [10, 33]. Il est également compatible avec les matériaux d'électrodes [7, 37]. Néanmoins, deux points néfastes sont à dénoter pour ce matériau. Le premier est qu'il présente des problèmes de stabilité mécanique. Le second problème réside du côté anodique de la pile. Celui-ci correspondant à un milieu réducteur, il se produit la déstabilisation de la cérine avec l'ion $Ce^{4+}$ qui se réduit en $Ce^{3+}$ [7, 31, 33-34]. Cette réduction s'accompagne d'une expansion volumique de 6 % si le composé formé est le $Ce_4O_7$ [34] et de 8 % s'il s'agit de $Ce_2O_3$ [34]. Cette modification structurale donne naissance à des fissures qui nuisent au fonctionnement de la pile [34]. De plus, l'apparition de l'ion $Ce^{3+}$ s'accompagne d'une augmentation de la conductivité électrique au détriment de la conductivité ionique [3, 7, 12, 33].

Une solution est envisagée pour éviter la réduction du $Ce^{4+}$ en $Ce^{3+}$ du côté anodique. Elle consiste à placer une barrière protectrice de YSZ [5, 10, 13, 36], suffisamment fine pour ne pas perdre les avantages de la bonne conductivité de GDC, mais également suffisamment épaisse pour assurer la stabilité de $Ce^{4+}$.

### I.3.3 Composé de gallate de lanthane ($LaGaO_3$)

Le gallate de lanthane cristallise sous une structure de type pérovskite et de stoechiométrie $ABO_3$. Comme le montre la figure I.12, la structure idéale des composés pérovskites est de type cubique [11,38]. Les cations de petite taille se placent aux sommets du cube en configuration octaédrique avec l'oxygène ; le plus gros occupe le centre du cube [11]. Certains composés montrent une distorsion des octaèdres $BO_6$ qui se traduit par un écart à la symétrie cubique. La structure de $LaGaO_3$ est orthorhombique [39-40] (figure I.13). L'ion gallium ($Ga^{3+}$) se place au centre de l'octaèdre d'oxygène et l'ion lanthane ($La^{3+}$) forme 12 liaisons avec les ions oxygène les plus proches.

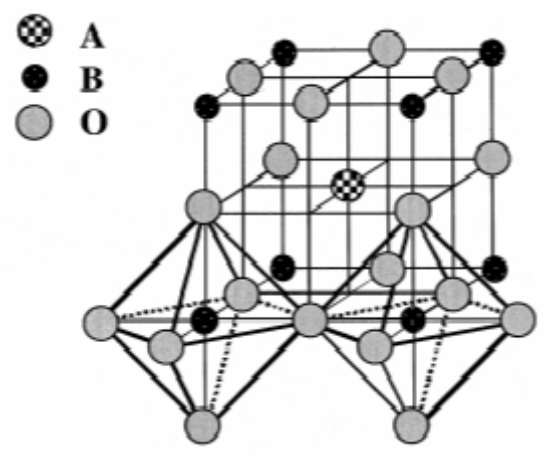



Figure I.12: Structure perovskite idéale [38]

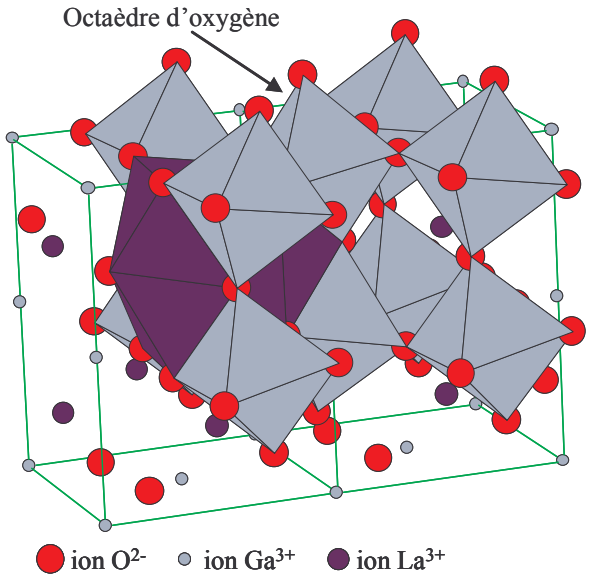



Figure I.13: structure du $LaGaO_3$ réalisée avec Carine3.1 [40]

Comme pour le cas des structures fluorines (YSZ et GDC), la substitution des cations $R^{3+}$ par des cations de valence inférieure permet de créer des lacunes favorisant ainsi la conduction de l'ion $O^{2-}$ [9, 11, 41]. La double substitution du $La^{3+}$ par du $Sr^{2+}$ et du $Ga^{3+}$ par du $Mg^{2+}$ permet l'obtention des conductivités ioniques maximales. La stoechiométrie de ce composé est $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (LSGM) [10,41-42]. La conductivité ionique est maximale lorsque les taux de substituant sont compris entre 0,1 et 0,2 pour x et entre 0,15 et 0,2 pour y.

Dans les conditions de fonctionnement de la pile, LSGM est un conducteur purement ionique. Ce matériau présente une conductivité supérieure à celles de YSZ et GDC [8-9, 11, 38, 42] et il est compatible avec les matériaux de cathode [7]. Ce composé est plus avantageux que le GDC, car il est stable sous atmosphères réductrices et oxydantes [43]. Les inconvénients du LSGM résident dans le coût relativement important du gallium [7,10] et

dans sa volatilité du côté anodique pour les températures d'utilisation de la pile [7-8]. Depuis quelques années, T. Ishihara et al. [43] et K. Kuroda et al. [44] réalisent une double substitution du $Ga^{3+}$ par du $Mg^{2+}$ et du $Co^{2+}$ [7, 11] ou du $Fe^{2+}$ pour améliorer la conduction ionique.

### I.3.4 Les BIMEVOX

Le $Bi_4V_2O_{11}$, dont dérivent les BIMEVOX, présente une structure déficitaire en oxygène et il appartient à la famille des composés Aurivillius. Sa structure consiste en un empilement successif de couches de $[Bi_2O_2]^{2+}$ et de nappes pérovskites désordonnées déficientes en oxygène $[VO_{3,5}\square_{0,5}]^{2-}$[45-47]. Il cristallise sous trois formes allotropiques en fonction de la température. De l'ambiante à 430°C, la structure est monoclinique (α) avec un groupe d'espace A2 [45]. Pour les températures comprises entre 430°C et 570°C, la structure est orthorhombique (β) avec un groupe d'espace Amam [46]. Enfin, pour le domaine des plus hautes températures, la structure est de type quadratique (γ) avec un groupe d'espace I4/mmm [46]. La phase haute température, représentée en figure I.14, met en évidence des propriétés de conduction ionique maximale [10,47].

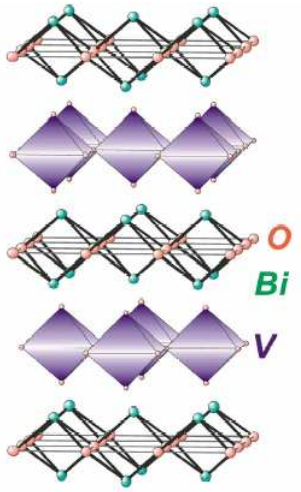



Figure I.14 : structure γ de $Bi_4V_2O_{11}$ [45]

La stabilisation des phases α, β ou γ à la température ambiante est possible en substituant une partie du vanadium par un métal. La phase obtenue dépend de la nature ainsi que de la teneur en dopant. Par exemple, E. Pernot et al. [48] ont mis en évidence les phases synthétisées en fonction de la teneur en cuivre substitué au vanadium. Sous le nom de BIMEVOX sont représentés les composés de stoechiométrie $Bi_2Me_xV_{1-x}O_{5,5-\delta}$. De nombreux substituants ont été utilisés [48-51] pour obtenir la phase γ, connue pour être la plus

conductrice [10, 50-51]. Un taux de 10 at.% de cuivre permet d'obtenir la phase γ et offre de bonnes propriétés de conduction anionique [51].

Les BIMEVOX sont des conducteurs ioniques bien meilleurs que YSZ, GDC ou LSGM [11]. Cependant, leur emploi en tant qu'électrolyte solide pour les IT-SOFC pose quelques problèmes. En effet, pour les températures d'utilisation envisagées, l'ion vanadium ($V^{+5}$) se réduit facilement en $V^{+4}$ qui fait apparaître une conductivité électrique [49-50]. Si la réduction est extrême, le matériau est totalement déstabilisé en $V_2O_3$ ($V^{3+}$) et en bismuth métallique [50]. Une solution envisageable pour éviter la réduction du BIMEVOX consistera à réaliser un électrolyte bicouche comme pour le cas du GDC.

### I.3.5 Les LAMOX

La famille des LAMOX est issue du composé $La_2Mo_2O_9$. Celui-ci est connu depuis longtemps, mais ce n'est que récemment que P. Lacorre et ses collaborateurs ont mis en évidence ses propriétés de conduction anionique [52]. L'explication du mécanisme de conduction a donné naissance au concept de "Lone Pair Substitution" [4,53]. A température ambiante, $La_2Mo_2O_9$ cristallise sous une structure monoclinique légèrement distordue (α-$La_2Mo_2O_9$) [4, 54]. Au-delà de 580°C, sa structure est cubique (β- $La_2Mo_2O_9$) avec un groupe d'espace $P2_13$ (figure I.15) [4,54]. La transformation de phase aux alentours des 580°C est de type ordre/désordre. Elle s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille ainsi que de la conductivité ionique d'au moins deux ordres de grandeur ($6.10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ à 800°C) [4, 54].

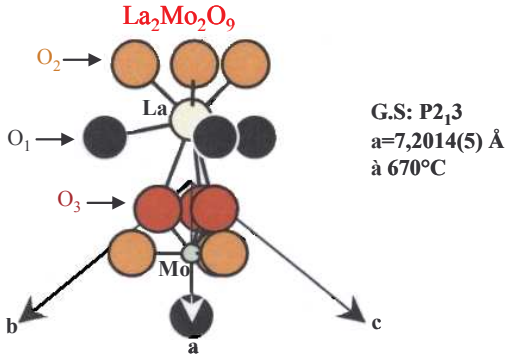



Figure I.15 : structure du β- $La_2Mo_2O_9$ [4]

La stabilisation de la phase cubique à la température ambiante est possible en substituant une partie du lanthane ou du molybdène par un autre cation [4, 52, 55]. La teneur de substituant nécessaire dépend de la nature du dopant [4, 55].

Un des problèmes des LAMOX réside dans la faible stabilité du $Mo^{6+}$ sous les faibles pressions partielles d'oxygène [4, 56-57] qui conduit à l'apparition d'une conductivité électronique. Pour contrecarrer cette vulnérabilité en milieu réducteur, une solution consiste à remplacer une partie du molybdène par un élément moins réductible tout en conservant des valeurs de conductivité ionique du même ordre de grandeur. Ces deux critères, que ce soit la stabilité en milieu réducteur ou la conservation des propriétés électriques, sont respectés lors de l'emploi de tungstène pour substituer une partie du molybdène [4,56]. Pour l'application des piles à combustible fonctionnant à basse température, un candidat potentiel de la famille des LAMOX susceptible de remplacer YSZ comme électrolyte est $La_{2-x}Y_xMo_{2-y}W_yO_9$. La double substitution offre la possibilité de stabiliser la phase β à température ambiante par ajout d'yttrium et d'augmenter la résistance à la réduction sous les faibles pressions partielles d'oxygène par ajout de tungstène.

### I.3.6 Les apatites

Les composés à structure apatite ont une stoechiométrie de type $A_{10-y}(BO_4)_6O_x$ , avec $y = 0$ ou 0,67 et $3 \geq x \geq 1$. Pour obtenir de bonnes propriétés de conduction de l'ion $O^{2-}$, l'élément A est une terre rare et l'élément B est du silicium ou du germanium. Les composés à base de germanium furent vite écartés pour l'emploi dans les SOFC, du fait du coût et de la forte volatilité à haute température du germanium [58]. De nombreux éléments ont été essayés pour le cation A ; les conductivités maximales sont obtenues pour les matériaux à base de lanthane [59].

Ces matériaux présentent des propriétés anisotropes de conductivité ionique, plus importante d'un ordre de grandeur le long de l'axe c que perpendiculairement à ce dernier. Ceci peut s'expliquer en considérant le groupe d'espace de ces composés qui est de type hexagonal ($P6_3/m$). Comme le montre la figure I.16, les ions oxydes (site 2a) se trouvant à l'intérieur de larges tunnels et qui ne participent pas à la formation des polyèdres ($BO_4$), sont mobiles. La présence de lacunes cationiques de l'élément A peut également augmenter la mobilité des ions oxydes le long de l'axe c [60-61]. Les silicates de lanthane possèdent des propriétés de conduction nettement supérieures à celle de YSZ, l'électrolyte de référence [61]. Plus récemment, des études ont été menées sur une apatite mixte Si/Ge pour l'élément B afin de limiter la volatilité du germanium aux températures élevées [62].

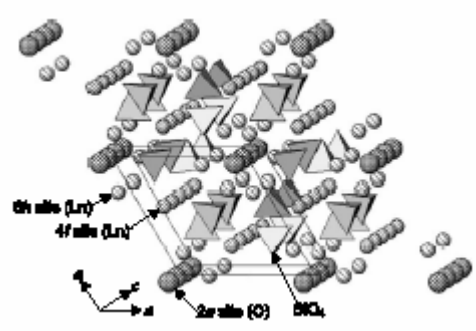


Figure I.16: structure apatite de type terre rare-silicate vue le long de l'axe c [61]

## I.4 Conclusion

Dans un souci de diversification de la production d'énergie, les piles à combustible sont des candidats intéressants. Cette énergie est produite à partir d'une réaction électrochimique qui se déroule de façon efficace et propre vis-à-vis de l'environnement. Il existe différents types de piles qui se différencient par leur température de fonctionnement.

Les "Solid Oxide Fuel Cell" sont des piles totalement solides qui fonctionnent aux alentours de 1000°C. Cette température génère une réactivité accrue entre les différents éléments composant le cœur de pile et nécessite l'emploi de matériaux relativement onéreux. Pour des raisons économiques et techniques, il est nécessaire de diminuer la température d'utilisation vers 700°C. Il s'agit de la technologie des "Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell". Cependant, cet abaissement de température conduit à une chute des performances des piles actuelles. Les moyens pour contrecarrer ces pertes au niveau de l'électrolyte passent par une diminution de l'épaisseur des anciens matériaux ou par l'élaboration de nouveaux matériaux.

Ce chapitre consiste à faire le point sur les propriétés que doit posséder l'électrolyte dans les SOFC ainsi que sur les matériaux susceptibles de convenir comme électrolyte dans les IT-SOFC.

L'électrolyte doit être stable d'un point de vue chimique, morphologique (structure) et en dimension (éviter sa rupture) dans les conditions d'utilisation de la pile. Il doit également présenter une certaine affinité vis à vis de l'oxygène, notamment en étant un bon conducteur de son anion ($O^{2-}$) et en résistant aux forts gradients de pression partielle de cette espèce. De

plus, il doit être un bon isolant électrique pour empêcher le contact entre l'anode et la cathode qui mettrait la pile en court circuit.

Les matériaux conventionnels utilisables sont la zircone yttriée (YSZ), qui est le matériau de référence, la cérine dopée au gadolinium (GDC) et les gallates de lanthane avec diverses substitutions. Les composés plus récents sont les BIMEVOX, les LAMOX et les matériaux à structure apatite. La liste dressée n'est pas exhaustive, des matériaux à structure Brownmillerite, Cuspidine ou encore Scheelite pouvant également être évoqués comme conducteurs ioniques potentiels dans les IT-SOFC.

**I.5 Références bibliographiques – chapitre I**

[1] W. Grove, Philosophy Magazine, ser3, 14, (1839), 127-130

[2] A. Boughene Stambouli, E. Traversa, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, (2002), 433-455

[3] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G.M. Christie, Journal of Power Sources, 71, (1998), 107-110

[4] S. Georges, thèse doctorale de l'université du Maine, 2003, Le Mans

[5] S.P.S. Badwal, K. Foger, Ceramics International, 22, (1996), 257-265

[6] S.C. Singhal, Solid State Ionics, 152-153, (2002), 405-410

[7] E. Ivers-Tiffée, A. Wéber, D. Herbstritt, Journal of the European Ceramic Society, 21, (2001), 1805-1811

[8] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics, 143, (2001), 39-46

[9] S.M. Maile, Acta Materialia, 51, (2003), 5981-6000

[10] M. Cassir, E. Gourba, Annale de Chimie Science des Matériaux, 26, (2001), 49-58

[11] S.T.Skinner, J.A.Kilner, Materials Today, mars(2003), 30-37

[12] B.C.H. Steel, Solid State Ionics, 134, (2000), 3-20

[13] N.Q. Minh, Journal of American Ceramic Society, 76, (1993), 563-588

[14] P. Stevens, F. Novel-Cattin, C. Lamy et M. Cassir, Techniques de l'ingénieur, D3340

[15] A. Burneau, Thermodynamique et équilibres chimiques, InterEditions, ISBN 2-7296-0390-5

[16] G. Teufer, Acta Crystallographica, 15, (1962), 1187-1188

[17] J. Malek, L. Benes, T. Mitsuhashi, Powder Diffraction, 12, (1997), 96-98

[18] H. Boysen, F. Frey, T. Vogt, Acta Crystallographica, B47, (1991), 881-886

[19] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics, 52, (1992), 23-32

[20] F. Boulc'h, Thèse INPG, 2002, Grenoble

[21] B. Stauder, Thèse INPL, 1994, Nancy

[22] E.M Levun, H.F Mc Murdie, Phase diagram for ceramists, N.B.S, American Ceramic Society, INC (1975) vol.3 p.76

[23] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phase, ISBN (vol.3):0-87170-220-7, p 2949, édité par P. Villars et L.D. Calvert

[24] T. Ischii, Solid State Ionics, 78, (1995), 333-338

[25] T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, Solid State Ionics, 57, (1992), 153-157

[26] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, Solid State Ionics, 132, (1995), 137-142

[27] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, Solid State Ionics, 132, (2000), 235-239

[28] W. Weppner, Solid State Ionics, 52, (1992), 15-21

[29] M. Morgensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Solid State Ionics, 129, (2000), 63-94

[30] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, Journal of Applied Electrochemistry, 18, (1988), 527-531

[31] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics, 83, (1996), 1-16

[32] J-G. Li, T. Ikegami, T. Mori, Acta Materialia, 52, (2004), 2221-2228

[33] B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 129, (2000), 95-110

[34] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, J. Drennan, Solid State Ionics, 121, (1999), 253-262

[35] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics, 36, (1989), 71-75

[36] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, Solid State Ionics, 52, (1992), 165-172

[37] R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng, D. Peng, Materials Letters, 56, (2002), 1043-1047

[38] K. Huang, J.B. Goodenough, Journal of Alloys and Compounds, 303-304, (2000), 454-464

[39] P.R. Slater, J.T.S. Irvine, T. Ishihara, Y. Takita, Solid State Ionics, 107, (1998), 319-323

[40] M. Lerch, H. Boysen, T. Hansen, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, (2001), 445-455

[41] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokia, H. Tagawa, Solid State Ionics, 122, (1999), 1-15

[42] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Solid State Ionics, 79, (1995), 147-151

[43] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, Solid State Ionics, 113-115, (1998), 585-591

[44] K. Kuroda, I. Hashimoto, K. Adachi, J. Akikusa, Y. Tamou, N. Komada, T. Ishihara, Y. Takita, Solid State Ionics, 132, (2000), 199-208

[45] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 5, (2003), 861-869

[46] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 5, (2003), 851-859

[47] F. Abraham, M.F. Debreuille-Gress, G. Mairesse, G. Novogroki, Solid State Ionics, 28-30, (1988), 529-532

[48] E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 70-71, (1994), 259-263

[49] C. Pirovano, R.N. Vannier, E. Capoen, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, M. Anne, E. Doorghee, P. Strobel, Solid State Ionics, 159, (2003), 167-179

[50] C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, 159, (2003), 181-191

[51] A. Watanabe, K. Das, Journal of Solid State Chemistry, 163, (2002), 224-230

[52] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retous, Y. Laligant, Nature, 404, (2000), 856-858

[53] P. Lacorre, Solid State Science, 2, (2000), 755-758

[54] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, Chemical Materials, 12, (2000), 2575-2580

[55] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyahov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, Solid State Ionics, 161, (2003), 231-241

[56] 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), 51-57

[57] D. Marreo-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Nunez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, (2004), 638-643

[58] J.E.H. Sansom, P.R. Slater, Solid State Ionics, 167, (2004), 23-27

[59] S. Nakayama, M. Sakamoto, Journal of the European Ceramic Society, 18, (1998), 1413-1418

[60] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Itoh, Journal of the European Ceramic Society, 19, (1998), 507-510

[61] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, Solid State Ionics, 174, (2004), 73-80

[62] J.E.H. Sansom, A. Najib, P.R. Slater, Solid State Ionics, 175, (2004), 353-35

*Deuxième chapitre …*

# Deuxième chapitre

# Techniques expérimentales et de caractérisation

**II.1- La pulvérisation cathodique…….37**

**II.1.1- Rappels sur la pulvérisation cathodique……37**
**II.1.2- La pulvérisation cathodique magnétron……38**
**II.1.3- La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive……...39**
II.1.3.a- Instabilité électrique…….39
II.1.3.b- Instabilité du régime de pulvérisation…….39
II.1.3.c- Moyens pour limiter les instabilités…….41

**II.2- Dispositif expérimental…….42**

**II.2.1- Machine monocible et ses appareillages……42**
**II.2.2- Machine multicibles…….43**
**II.2.3- Choix et nature des substrats……..44**

**II.3- Techniques de caractérisation……45**

**II.3.1- Interférométrie Optique en Transmission (I.O.T)……46**
**II.3.2- Mesure des contraintes……49**
**II.3.3- Détermination de l'épaisseur des films……..51**
**II.3.4- Caractérisation électrochimiques des films : La Spectroscopie d'Impédance ……...52**
II.3.4.a- Principe……52
II.3.4.b- Les cellules de mesure…….55

II.3.4.c- Diagramme d'impédance d'une demi-cellule SOFC……...56
II.3.4.d- Dispositif expérimental……...57

**II.4- Conclusion……..59**

**II.5- Références bibliographiques – chapitre II……..61**

Il existe de nombreuses méthodes qui permettent la synthèse de films minces céramiques. La technique mise en œuvre au cours de cette étude est la pulvérisation cathodique magnétron qui présente deux voies possibles pour la fabrication de couches minces céramiques isolantes. La première consiste à pulvériser une cible céramique en mode radiofréquence. La seconde réside dans la pulvérisation d'une cible métallique en condition réactive à l'aide d'un générateur de courant continu. Cette seconde voie est celle utilisée au cours de cette étude car elle offre un meilleur contrôle du procédé et des vitesses de dépôt plus élevées. Au cours de ce chapitre, après un bref rappel sur la pulvérisation cathodique magnétron, une présentation du dispositif expérimental sera effectuée. Les différentes techniques de caractérisation mises en place pour ce travail seront ensuite décrites.

## II.1 La pulvérisation cathodique [1-3]

L'élaboration d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule en trois étapes : la création d'une vapeur par extraction d'atomes à partir d'une source solide (cible), son transfert vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée et la condensation de cette vapeur au niveau du substrat qui autorise la germination et la croissance du film.

### II.1.1 Rappels sur la pulvérisation cathodique

L'application d'une différence de potentiel au sein d'une atmosphère raréfiée conduit à la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'action du champ électrique, les espèces positives du plasma ($Ar^+$) sont accélérées et attirées par la cathode (cible). L'impact des ions $Ar^+$ sur la cible provoque sa pulvérisation sous la forme d'un nuage d'atomes qui possèdent une énergie plus ou moins importante (~ 5 eV). Cette énergie favorise la diffusion superficielle des espèces au niveau de la surface du substrat lors de la condensation de la vapeur à l'origine de la formation de la couche. Les propriétés du dépôt sont en relation directe avec le mode opératoire utilisé (pression de travail, matériau de la cible, paramètres de la décharge, …) (figure II.1)

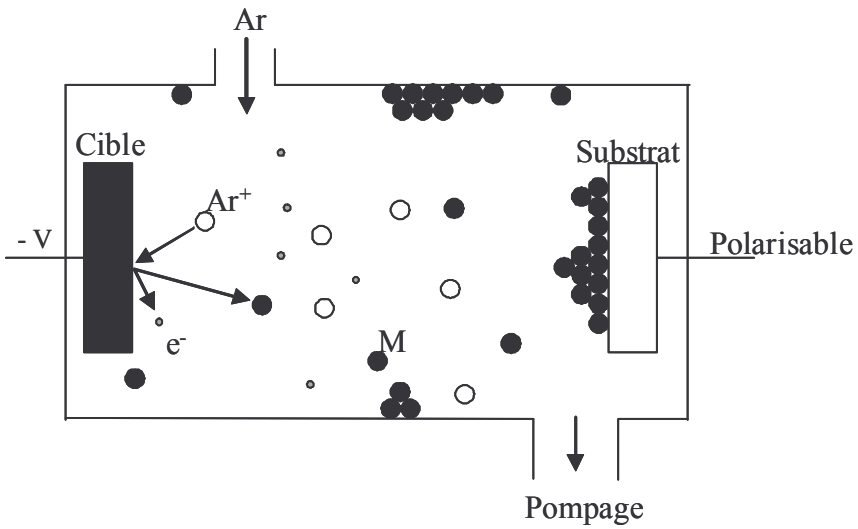



Figure II.1 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [2]

### II.1.2 La pulvérisation cathodique magnétron

Le dispositif magnétron consiste à placer deux aimants concentriques de polarité inverse à l'arrière de la cathode. Ces aimants génèrent un champ magnétique (B) parallèle à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique (E). La combinaison de ces deux champs croisés donne naissance à des lignes de champ qui se referment dans le gaz lorsque les cibles utilisées sont amagnétiques. Les électrons secondaires émis de la cathode sont piégés par les lignes de champ et s'enroulent autour de celles-ci, induisant une plus grande efficacité d'ionisation qui permet une augmentation de la vitesse de dépôt et une diminution de la pression de travail (figure II.2).

Néanmoins, un inconvénient inhérent au dispositif magnétron réside dans un échauffement important de la cible qui nécessite l'emploi d'un système de refroidissement. Un autre problème est lié au fait que la pulvérisation se passe au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit à une usure hétérogène de la cible.

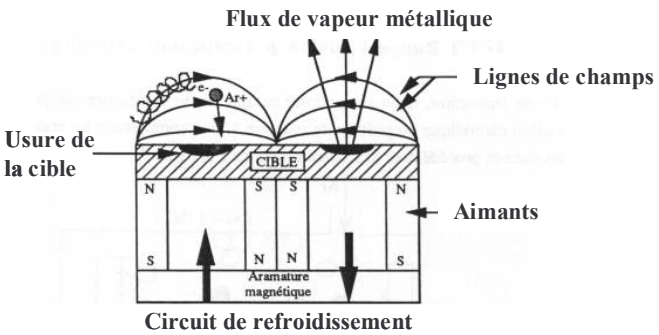



Figure II.2 : Dispositif magnétron [1]

### II.1.3 La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

La synthèse de composés céramiques tels que les oxydes à partir de cibles métalliques est possible par l'ajout d'un gaz réactif au gaz porteur. Cette addition modifie les paramètres électriques de la décharge du fait de l'interaction du gaz réactif avec les différentes surfaces du réacteur (parois, cible, substrats). Ce changement de comportement électrique est provoqué par la modification de la nature de la surface de la cible et par la participation des espèces réactives à sa pulvérisation. Il est possible de rencontrer deux phénomènes d'instabilité de la décharge, provoquées par cette forte interaction entre le métal et le métalloïde : des instabilités de nature électrique et du régime de pulvérisation [2-5].

#### II.1.3.a Instabilité électrique

L'interaction entre le gaz réactif et la cible conduit à la formation de produits de réaction dans les zones où le flux de métal pulvérisé est le plus faible. Ces composés sont souvent des isolants électroniques. Par conséquent, lors du bombardement de la cible avec les espèces positives ($Ar^+$), il se produit une accumulation de charges positives qui ne peuvent s'évacuer d'elles-mêmes dans les zones contaminées. Leur disparition s'effectue par rupture du diélectrique avec apparition de micro-arcs qui peuvent endommager la qualité du dépôt par projection de micro-goutellettes ou de débris.

#### II.1.3.b Instabilité du régime de pulvérisation

Le fait d'ajouter un gaz réactif modifie les caractéristiques électriques ainsi que la pression partielle de gaz réactif, la vitesse de dépôt, etc. Une partie du gaz réactif introduit est consommée par effet getter par les surfaces du réacteur et une autre partie est évacuée par le système de pompage. Ce phénomène conduit à une courbe pression partielle de gaz réactif-débit de gaz réactif en présence d'une décharge, toujours en dessous de celle sans décharge. Parfois, il peut se produire un cycle d'hystérésis entre ces deux régimes selon que le débit de gaz croît ou décroît (figure II.3.a). Pour des faibles débits, le gaz réactif est majoritairement consommé par effet getter au niveau des parois du réacteur, avec une faible contamination de la surface de la cible. La courbe de la pression partielle de gaz réactif en fonction de son débit possède une faible pente. Ce régime, dit élémentaire, est caractérisé par une vitesse de dépôt importante mais il ne permet généralement pas de réaliser des dépôts stœchiométriques. La

différence entre les courbes avec et sans décharge quantifie la proportion de gaz consommé par effet getter. Une fois que les parois du réacteur sont saturées en métalloïde (A), il y a une chute de l'effet getter et une contamination progressive de la cible. Le régime bascule en régime de composé (A→B), ce qui provoque une baisse de la vitesse de dépôt associée à une augmentation de la pression partielle de gaz réactif et la possibilité d'obtenir des composés stœchiométriques (figure II.3.b).

Au-delà du point de basculement (B), point où la cible est totalement contaminée, l'effet getter est constant ce qui provoque une évolution de la courbe avec décharge parallèlement à la courbe sans décharge.

Quand le débit de gaz réactif diminue, le système se décontamine progressivement à partir du point de basculement, entraînant une augmentation du flux de métal pulvérisé et une augmentation de la consommation d'espèces réactives sur les parois du réacteur. Le système bascule en régime élémentaire (C→D).

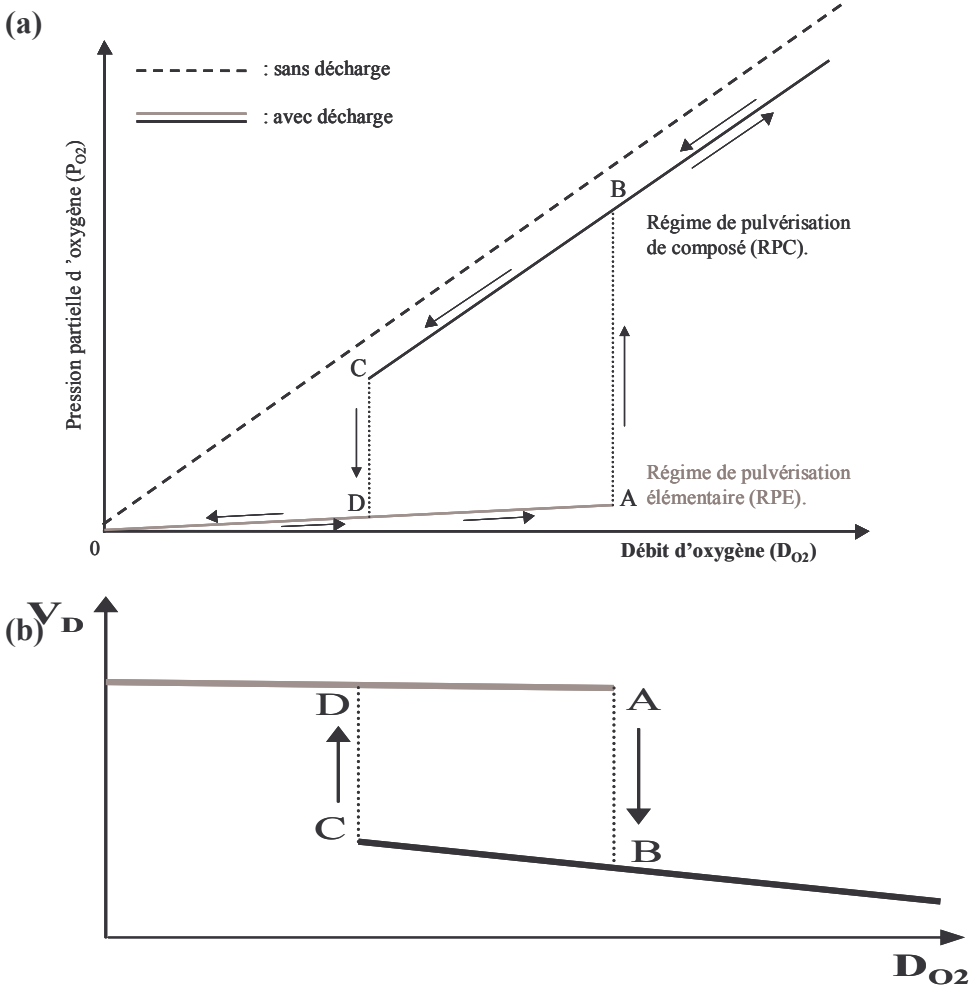



Figure II.3 : Représentation schématique de l'évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit introduit (cas d'un système métal-métalloïde très réactif) (a) - Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif (b) [2]

### II.1.3.c Moyens pour limiter les instabilités

Il existe de nombreux moyens qui peuvent être mis en place pour limiter ou éliminer les phénomènes d'instabilité. Les principales façons de réduire les instabilités électriques sont les suivantes :

- prévenir l'apparition de surfaces isolantes exposées au flux d'ion $Ar^+$ en protégeant les surfaces contaminées par des caches adaptés [3],
- créer un plasma mobile en plaçant un solénoïde autour de la cible. Ainsi il y a pulvérisation de la cible avant sa contamination [6],
- utiliser un générateur radiofréquence à 13,56 MHz. Ceci conduit à une forte augmentation du coût et à une baisse de la vitesse de dépôt, en comparaison avec l'utilisation d'un générateur de courant continu, ainsi qu'à des problèmes d'accord d'impédance [2-3, 5],
- appliquer un courant pulsé à moyenne fréquence. Pendant un temps $T_{on}$ la cible est polarisée négativement, entraînant l'attraction des espèces positives et la répulsion des espèces négatives (électrons). La surface de la cible se charge positivement sans création d'arcs si $T_{on} < T_{breakdown}$ qui est le temps nécessaire pour créer un arc électrique (~10 µs). Ensuite, lors du temps $T_{off}$, le déchargement de la surface est assuré par la neutralisation des espèces positives par les électrons encore présents dans le plasma. La durée de $T_{off}$ doit permettre une neutralisation complète de la surface, ce qui est également réalisé en environ 10 µs [2-3, 5, 7].

Les principales méthodes pour contrecarrer les instabilités du régime de pulvérisation sont les suivantes :

- diluer l'atmosphère réactive, soit en augmentant la vitesse de pompage [2-3, 8], soit en utilisant des systèmes bafflés [3, 8],
- modifier la géométrie du système en abaissant de façon artificielle l'aire des parois [2-3],
- choisir le paramètre électrique de contrôle adapté [3,8-9],
- favoriser la réactivité au niveau du substrat (pulse, triode, ...),
- augmenter la température de la cible pour permettre la diffusion en volume du métalloïde, ce qui provoque une contamination moins importante de sa surface [10],
- augmenter le courant de la cible,

- réguler en boucle fermée un paramètre de la décharge qui est une fonction monotone du taux de recouvrement de la cible [3, 6, 8],
- exploiter les états transitoires de la pulvérisation réactive en pulsant le gaz réactif [8], ou l'intensité de la décharge [3, 5, 11].

## II.2 Dispositif expérimental

### II.2.1 Machine monocible et ses appareillages

L'ensemble du dispositif expérimental permet la réalisation de dépôts par le procédé de pulvérisation cathodique magnétron (figure II.4). Les dépôts sont réalisés dans une enceinte à vide d'un volume de 40 litres environ qui est reliée à un groupe de pompage. Celui-ci comprend une pompe à palette et une pompe turbomoléculaire permettant ainsi l'obtention d'un vide de $10^{-4}$ Pa. La cible, fixée sur le système magnétron, est refroidie par un circuit d'eau et assure une étanchéité au niveau de la cathode. Le magnétron est constitué de deux aimants concentriques polarisés en sens inverse, générant un champ magnétique (B) parallèle à la surface de la cible. Le magnétron utilisé est déséquilibré, ce qui signifie que les masses magnétiques des deux aimants sont différentes. Les lignes de champ qui se referment dans le gaz lorsque les cibles sont amagnétiques, piégent les électrons secondaires émis par la cathode (cible). Ceci conduit à une plus grande efficacité d'ionisation ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de diminuer la pression de travail.

Le porte-échantillon est un système rotatif ajustable en hauteur offrant ainsi la possibilité de régler la distance de tir cible-substrat ($D_{c\text{-}s}$). Il est placé en face de la cathode et est isolé électriquement du corps du réacteur afin de pouvoir être polarisé.

Afin de maîtriser le procédé, l'enceinte de dépôt est connectée à plusieurs appareils :

- une jauge de pression de type MKS Baratron pour suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte,
- un générateur de courant continu ou pulsé à moyenne fréquence qui entretient la décharge au sein du réacteur,
- un système de détection et de suppression d'arcs électriques,
- un générateur radiofréquence (13,56 Mhz) ou continu pour polariser le porte-échantillon lors des traitements,

- un système d'Interférométrie Optique monté en Transmission (voir partie II.3.1 de ce chapitre). Le faisceau lumineux d'une lampe halogène est capté par une fibre optique monobrin et envoyé vers un spectromètre Jobin-Yvon.

L´ensemble des appareils est relié à un ordinateur qui enregistre en temps réel l'évolution des différents paramètres : pression, tension, intensité et données optiques.

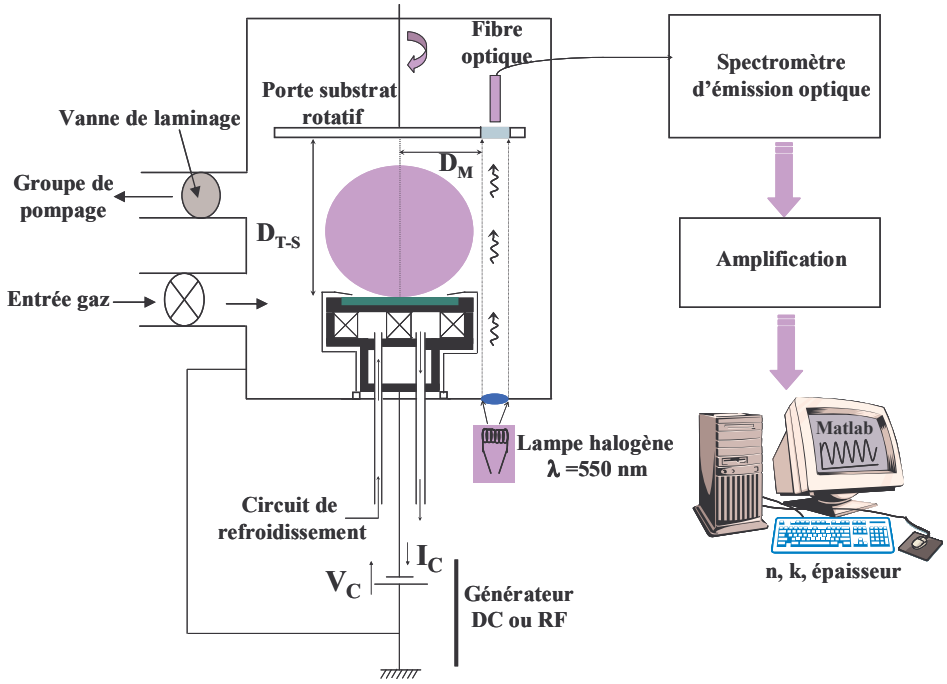



Figure II.4 : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à une seule cible

### II.2.2 Machine multicibles

De nombreuses modifications ont été effectuées sur le dispositif d'élaboration (figure II.4), pour permettre la synthèse de composés céramiques complexes. La modification majeure consiste en l'ajout d'un second magnétron identique à celui de la machine à une seule cible (figure II.5). Cette modification a nécessité d'entraîner le porte-substrat par un moteur, pour obtenir des revêtements homogènes en composition. Les magnétrons mobiles offrent une large possibilité de réglage de la distance de tir, paramètre relativement important pour l'homogénéité en composition et en épaisseur dans le cas d'un système multi-sources. Cet effet a été mis en évidence par D. Horwat et ses collaborateurs [12] au sein du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces. L'isolement électrique et la polarisabilité du porte-substrat sont maintenus.

Les magnétrons peuvent être alimentés en courant continu ou en radiofréquence. Les générateurs de courant continu sont équipés de système de détection et de suppression rapide d'arcs.

La motorisation du porte-substrat a affecté la technique de contrôle in-situ développée par F. Perry au sein du laboratoire. Pour conserver ce moyen de caractérisation, le spectromètre optique a été équipé d'une caméra CCD pour la collection des données optiques issues de la fibre optique. Un capteur a été installé sur le réacteur pour permettre la mesure des données optiques en un même point du porte-substrat au cours de l'expérience. Cette concordance est nécessaire pour la validité des mesures d'Interférométrie Optique en Transmission.

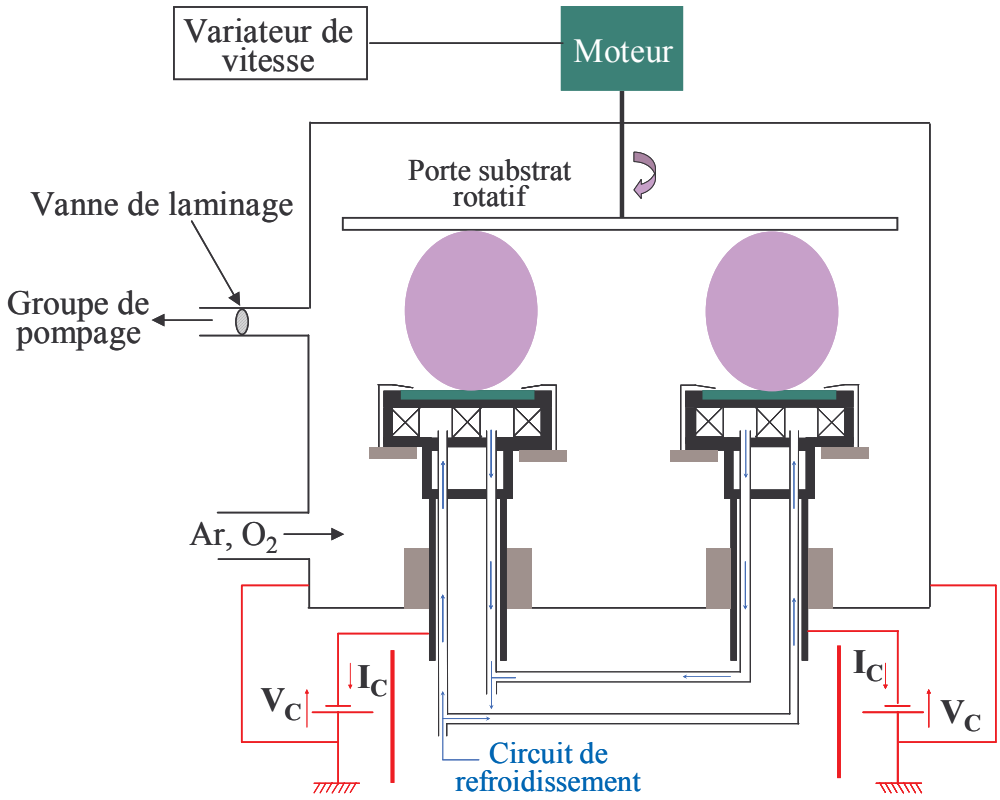



Figure II.5 : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron multi sources

### II.2.3 Choix et préparation des substrats

Le choix des substrats est guidé par l'application des films et par leur caractérisation. Des substrats en verre sont utilisés pour l'analyse optique des films synthétisés. Un nettoyage est nécessaire pour favoriser l'adhérence des dépôts sur le verre. Ce nettoyage consiste en un lavage à l'eau savonneuse, puis un rinçage à l'eau distillée et, enfin, un séchage avec un

papier absorbant. La manipulation des lames de verre une fois nettoyées doit se faire avec précaution. En effet, tout contact avec les substances présentes sur la peau est néfaste à l'adhérence des films.

L'emploi de substrats métalliques est utilisé pour l'ensemble des autres analyses. Le choix de la nature du métal fut l'objet d'une étude préliminaire [13]. Il s'agit d'un acier inoxydable ferritique de type 430L (norme AISI). Ce métal possède un coefficient linéaire d'expansion thermique relativement proche de ceux des matériaux élaborés au cours de cette étude. Il est nécessaire de réaliser un poli miroir de sa surface, puis un dégraissage de l'échantillon en le plongeant dans un bain de dichlorométhane porté à ébullition. Ensuite, l'échantillon est placé dans un bac à ultrasons pendant 10 minutes, puis il est rincé avec de l'alcool et séché avec de l'air chaud.

Enfin, les matériaux types des électrodes de SOFC (LSM, cermet de Ni-8YSZ) ont également été utilisés. Il s'agit de matériaux commercialisés par la société InDEC (Le Petten, Pays bas). Le protocole expérimental de la préparation de ces échantillons est identique à celui des lames de verre.

## II.3 Techniques de caractérisation

Les techniques classiques de caractérisations des matériaux (Diffraction des rayons X (DRX), Microscopies Electroniques à Balayage (MEB) et en Transmission (MET)) ont été utilisées pour les matériaux synthétisés. Deux diffractomètres sont employés pour la caractérisation des films, le premier dispositif, de marque Inel, équipé d'un compteur courbe, permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4°. Le second appareil, de marque Siemens D500, est de géométrie Bragg Brentano ($\theta/2\theta$). Les deux dispositifs sont équipés d'une anticathode en cobalt ($\lambda$ = 0 ,17889 nm). Les analyses en Microscopie Electronique à Balayage sont réalisées sur un appareil Philipps FEG XL 30S équipé d'une sonde d'analyse X à dispersion en énergie de type EDAX. Les analyses par Microscopie Electronique en Transmission sont effectuées sur un dispositif Philips CM200. Des analyses élémentaires ont également été menées sur une microsonde de Castaing de type CAMECA SX50 En outre, des techniques plus spécifiques à l'étude ont étés utilisés et, elles sont présentées ci-dessous.

### II.3.1 Interférométrie Optique en Transmission (I.O.T)

Quand un faisceau lumineux franchit l'interface entre deux milieux transparents, plusieurs effets peuvent apparaître : une partie du faisceau peut être réfléchie (figure II.6) tandis que la seconde partie transmise (figure II.6) subit une modification de sa trajectoire. Ce changement de direction, géré par les lois optiques de Snell-Descartes, dépend des indices de réfraction (n) des différents milieux traversés et de la longueur d'onde λ du faisceau lumineux utilisé. La relation qui contrôle cette modification est la suivante :

$$n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$$

avec $n_1$, $n_2$ les indices optiques de réfraction des milieux 1 et 2 respectivement ; cette grandeur est adimensionnelle,

$i_1$, $i_2$ les angles de déviation du faisceau lumineux par rapport à la normale du plan séparateur des deux milieux (°).

Les matériaux réels ne sont pas toujours parfaitement optiquement transparents et une partie du faisceau transmis peut être absorbée. Dans ce cas, l'indice de réfraction ($\bar{n}$) est noté sous une forme complexe dont la partie imaginaire représente le caractère absorbant du milieu. L'indice $\bar{n}$ est défini par :

$\bar{n} = n - ik$ avec n, indice de réfraction du film
k, coefficient d'extinction du film

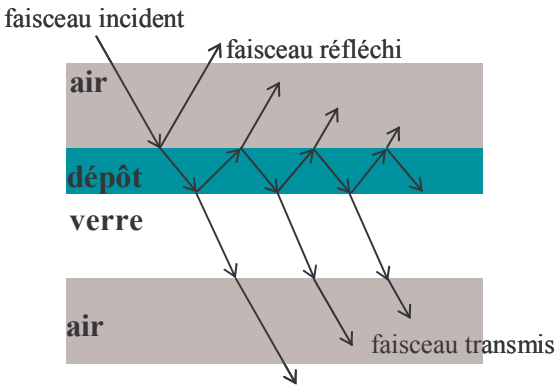



Figure II.6 : Phénomènes de réfraction et de réflexion lors du passage d'un faisceau lumineux à travers une lame de verre épais et un dépôt mince aux faces parallèles et non absorbantes

Les phénomènes de réfraction et de réflexion se déroulent à chaque interface et se poursuivent en s'atténuant, les faisceaux réfléchi et transmis étant la somme de chaque contribution. Le chemin lumineux d'un faisceau diffracté ayant traversé un milieu transparent est différent de celui d'un faisceau n'ayant pas subi de réfraction. Cette différence de chemin

optique donne naissance à des interférences constructives ou destructives pour la longueur d'onde considérée (figure II.6). Ces différences sont en relation directe avec l'épaisseur et les propriétés optiques du film.

Lors de l'élaboration d'un dépôt transparent ou légèrement absorbant (k faible) sur un substrat transparent (verre, par exemple), l'I.O.T consiste à suivre l'évolution de la transmittance pendant la croissance du film. La figure II.7 illustre le dispositif expérimental.

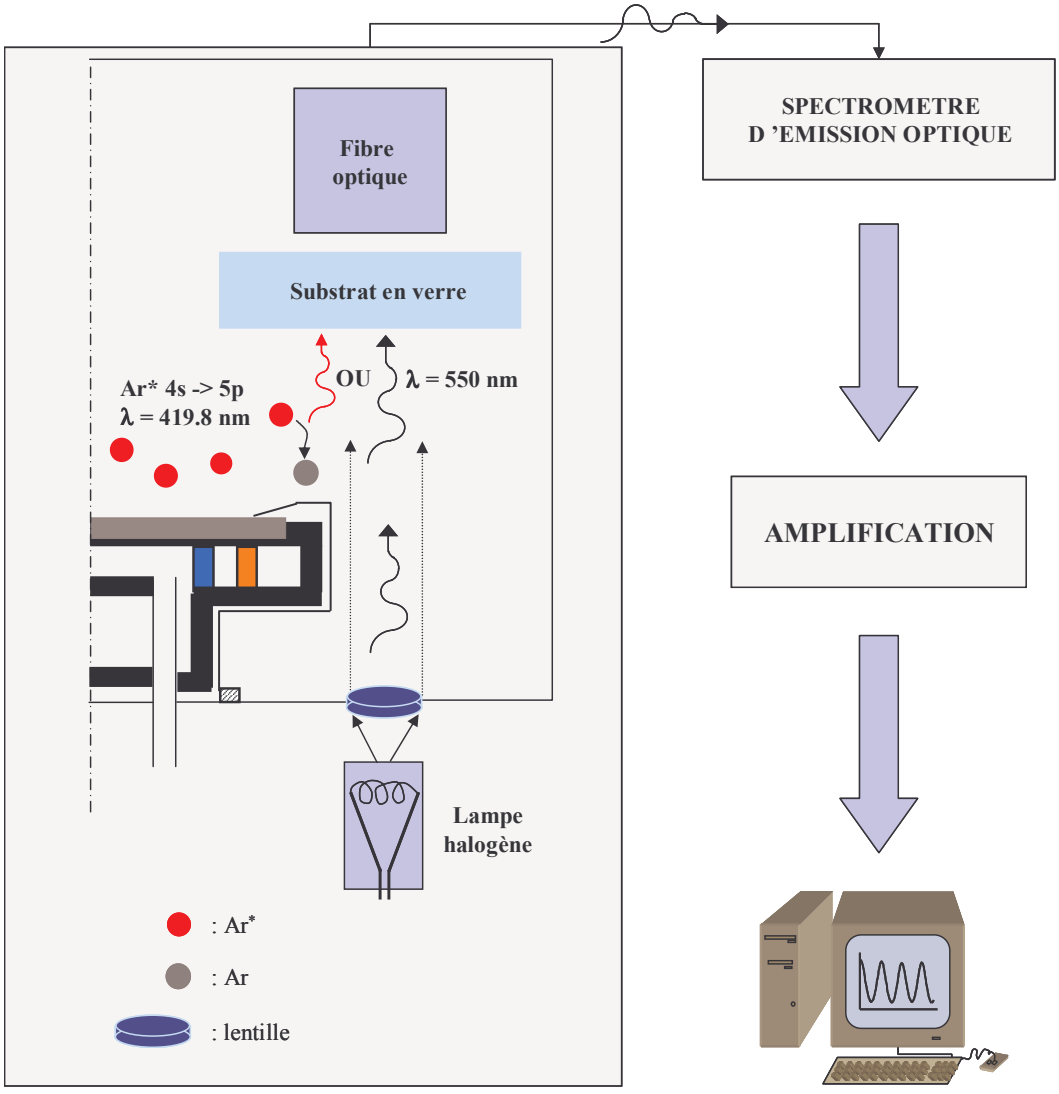



Figure II.7 : Schéma du principe de la technique d'interférométrie optique en transmission [2]

Si les caractéristiques physiques du dépôt et la vitesse de dépôt n'évoluent pas en cours de croissance et que le faisceau lumineux arrive en incidence normale sur le film, la transmittance (T) est une fonction analytique :

$T = f°(n_0, n_s, \lambda, n_1, k_1, e_1, t)$ avec : $n_0$, indice de réfraction du vide,

$n_s$, indice de réfraction du substrat,

$\lambda$, longueur d'onde de la source lumineuse (nm),

$n_1$, indice de réfraction du dépôt,

$k_1$, coefficient d'extinction du dépôt,

$e_1$, épaisseur du dépôt (nm),

t, le temps de l'expérience (s).

Dans cette fonction les seuls paramètres inconnus sont $n_1$, $k_1$, $e_1$ et t qui est la seule variable. Au niveau expérimental, la source lumineuse est une lampe halogène alimentée par un générateur de courant continu régulé pour assurer sa stabilité. Le filament de la lampe est placé au point focal d'une lentille convergente afin d'obtenir une incidence normale du faisceau sur le dépôt. Le faisceau transmis est récupéré par une fibre optique monobrin placée derrière le substrat transparent puis est envoyé vers un spectromètre qui sélectionne la longueur d'onde, fixée à 550 nm dans le cadre de cette étude.

Dans le cas d'un matériau parfaitement transparent, la variation de la transmission est une courbe sinusoïdale en fonction du temps, ou représentative de l'épaisseur du film (figure II.8). L'amplitude des oscillations correspond à la différence des indices de réfraction des milieux traversés et la différence entre deux maxima (ou minima) représente une augmentation de l'épaisseur du film de $\Delta e = \lambda / 2n_1$.

Pour les films absorbants, l'évolution de la transmittance en fonction du temps est presque périodique, avec une atténuation plus ou moins importante selon la valeur de $k_1$ (Figure II.8).

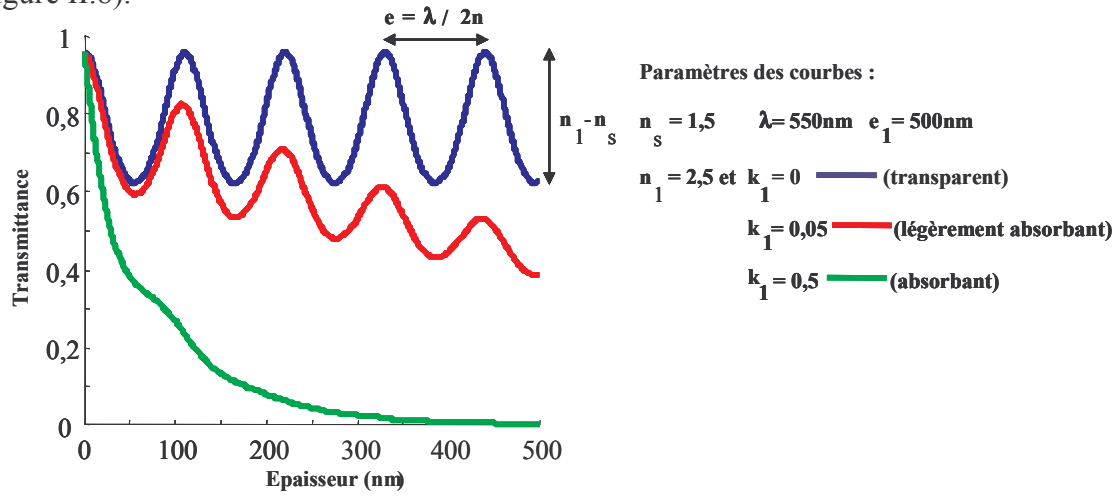



Figure II.8 : Représentation des courbes théoriques de la transmittance en fonction de l'épaisseur du film

La détermination des coefficients $n_1$, $k_1$ et de l'épaisseur $e_1$ se fait grâce à l'utilisation d'un programme, développé sous Matlab®, basé sur une méthode de résolution inverse, reposant sur l'ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales (figure II.9).

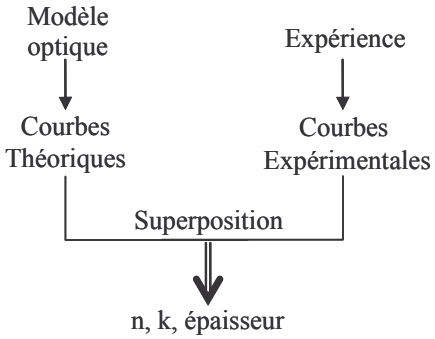



Figure II.9 : Organigramme pour déterminer les différents coefficients du dépôt

Cette technique offre plusieurs possibilités d'analyse quand les propriétés du dépôt n'évoluent pas en cours de croissance :

- La détermination des conditions de travail pour lesquelles le dépôt est transparent (dépôt complètement oxydé, que nous qualifierons de "stoechiométrique" par abus de langage dans la suite du manuscrit),
- l'ajustement des courbes expérimentales aux courbes théoriques pour déterminer de façon précise les coefficients n et k et l'épaisseur du dépôt,
- la possibilité d'estimer l'épaisseur du dépôt en cours d'expérience en comptant le nombre de périodes du signal pour des expériences réalisées dans des conditions identiques. En effet, l'écart entre deux maxima vaut $\lambda/2n$ (figure II.9)

Si le dépôt évolue en cours de croissance, il existe un lien direct entre les propriétés structurales et la courbe T=f°(t). De tels liens ont été mis en évidence par F. Lapostolle dans le cadre de la synthèse de dioxyde de titane [2].

### II.3.2 Mesure des contraintes

La connaissance de l'état de contrainte des revêtements est importante dans le cadre de cette étude. Il est en effet nécessaire de minimiser ces dernières pour pouvoir réaliser des films de relativement forte épaisseur (5-10 µm). La technique mise en place est certainement la plus ancienne. Il s'agit de la méthode dite de la courbure [2, 14-15].

Dans un premier temps, la mesure de cette grandeur nécessite l'emploi d'un substrat exempt de contraintes. Le substrat, d'une épaisseur de 60 µm, maintenu dans un étau entre deux clinquants de molybdène, subit un traitement thermique de détensionnement (1 heure –

600°C) sous un vide primaire. Les clinquants (substrats détensionnés) sont nettoyés électrolytiquement, puis préparés comme les substrats métalliques massifs (voir II.2.3). Ils sont ensuite fixés à une extrémité sur des supports permettant leur déformation pendant la phase de dépôt.

La détermination du rayon de courbure se fait en plusieurs étapes avec le dispositif expérimental présenté dans la figure II.10. L'échantillon est situé sur une platine qui se déplace à l'aide d'une vis micrométrique. La platine est reliée à l'ordinateur pour enregistrer la position en (x, y). Puis, le réglage de la mise en point avec le microscope donne la position en z du clinquant. Le capteur de position étant relié à l'ordinateur, cette grandeur est introduite dans le fichier position (x, y). L'utilisation d'un programme développé par A. Mézin permet d'extraire de ces données le rayon de courbure du clinquant.

Une fois le film élaboré, une mesure de la déformée de l'ensemble cliquant-film est à nouveau réalisée. La soustraction de la déformée "clinquant seul" à celle de l'ensemble clinquant-film permet de déterminer le rayon de courbure induit par l'état de contrainte du film.

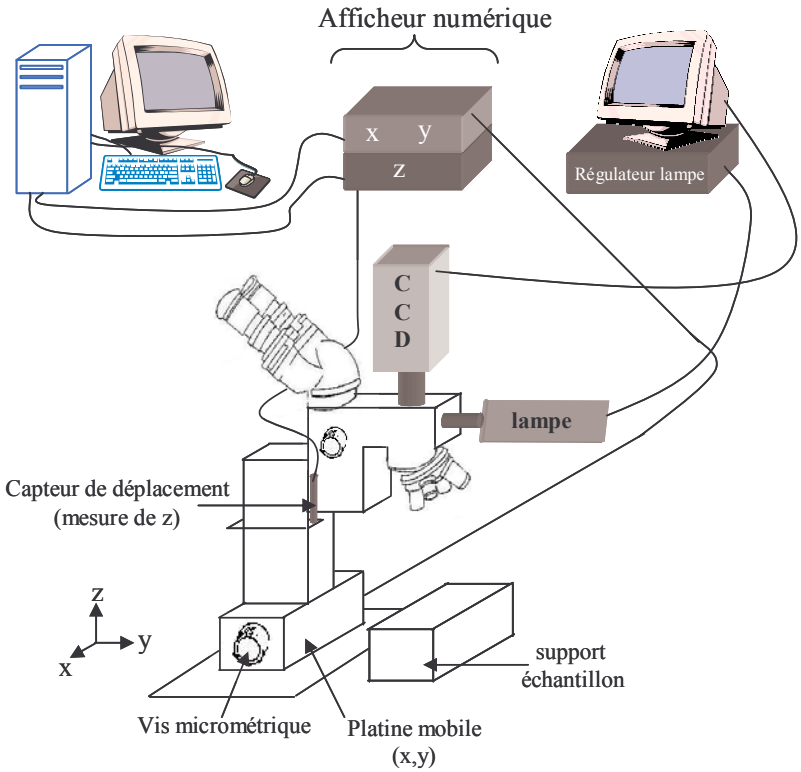



Figure II.10 : Dispositif expérimental de mesure de la courbure du clinquant

Les contraintes internes des films sont obtenues en appliquant la formule simplifiée de Stoney [2,15]: $\sigma_0 = \frac{1}{6}\frac{E_S}{(1-\upsilon_S)}\frac{h_S^2}{h_r}\frac{1}{R}$ avec

$E_S$, module d'Young du substrat (Pa)
$\upsilon_S$, coefficient de Poisson du substrat
$h_S$, épaisseur du substrat (m)
$h_r$, épaisseur du film (m)
R, rayon de courbure du clinquant (m)

Cette formule est valable lorsque les conditions suivantes sont remplies :

- les déformations et les rotations sont infinitésimales,
- les épaisseurs du substrat et du film sont petites devant les dimensions latérales de la plaque ($h_r$, $h_s$ << largeur du substrat < longueur du substrat) et les effets de bord sont négligés,
- le substrat et le dépôt sont homogènes, isotropes et possèdent des propriétés élastiques linéaires,
- l'épaisseur du revêtement est faible devant celle du substrat ($h_r << h_s$).

La formule de Stoney nécessite un comportement linéaire du matériau, tant d'un point de vue des grandeurs mécaniques que d'un point de vue géométrique. Si ces effets ne sont pas respectés, l'erreur commise sur la valeur de la contrainte peut vite atteindre quelques dizaines de pourcents. A. Mézin a défini un domaine de validité de la formule de Stoney, ainsi qu'un critère géométrique (α) assurant une erreur relative induite par la non-linéarité géométrique minimale [15]. La formule de ce critère est la suivante :

$$10^{-2} * \left[\frac{l^2}{h_s R}\right]^2 < 10^{-2} * \alpha^2 = \Delta \text{ avec l, largeur du clinquant (m)}$$

Si le rapport ($\alpha = l^2/h_sR$) vaut 2,2, l'erreur commise (Δ) est alors de 5 %. Pour l'ensemble des expériences, il a été vérifié que ce rapport est inférieur à cette valeur.

L'allure de la déformation illustrée figure II.11 permet de déterminer la nature des contraintes présentes au sein du revêtement :

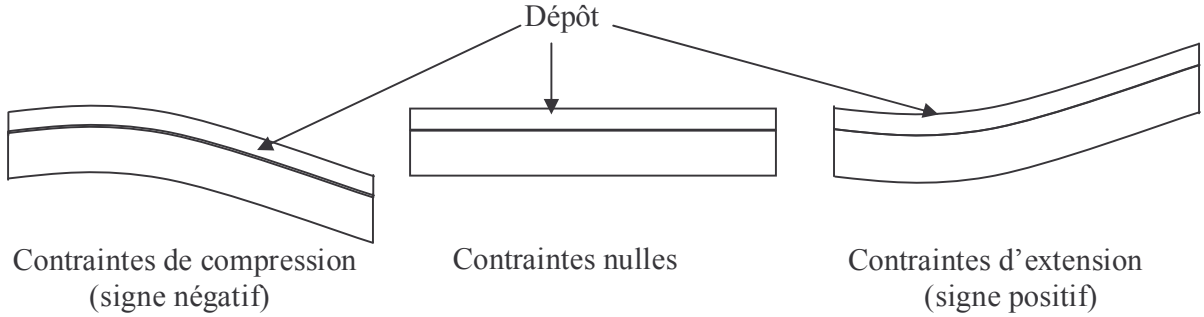



Figure II.11 : Mise en évidence de la déformation du clinquant en fonction du signe de la contrainte équivalente

### II.3.3 Détermination de l'épaisseur des films

Différentes techniques ont été mises en place au cours de cette étude pour la détermination de l'épaisseur des films. La première méthode, dite de la marche, consiste à

mesurer la différence de hauteur entre la surface du dépôt et celle du substrat protégé pendant le dépôt à l'aide d'un profilomètre tactile (Talysurf). La précision de la mesure est de l'ordre de 40 nm.

La seconde technique repose sur l'analyse optique des films, soit des courbes expérimentales d'I.O.T, soit par l'acquisition de données optiques ex-situ à l'aide d'un spectrophotomètre optique en transmission (VARIAN Carry5000). L'ajustement des valeurs expérimentales avec le modèle théorique développé par F. Perry [16] au sein du laboratoire permet de déterminer les grandeurs optiques du dépôt ainsi que son épaisseur.

Pour l'ensemble des films, un contrôle de l'épaisseur a également été effectué avec le MEB sur les faciès de rupture.

### II.3.4 Caractérisations électrochimiques des films : la Spectroscopie d'Impédance [17-20]

Depuis les années 1969 avec Bauerle [20], la Spectroscopie d'Impédance (SIC) connaît un essor constant pour la caractérisation électrochimique des solides. Cette technique consiste à appliquer un signal alternatif de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire et d'en mesurer les perturbations sur le système électrochimique. Ce procédé permet de distinguer les contributions de l'électrolyte et des électrodes.

#### II.3.4.a Principe

L'impédance d'un système électrique est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée ($E=E_0\exp(i\omega t)$) au courant mesuré ($I=I_0\exp i(\omega t+\Phi)$). Dans le cas de signaux sinusoïdaux, l'impédance est une grandeur complexe notée en utilisant le module |Z| et la phase Φ en coordonnées polaires ou, comme ci-dessous, en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \mathrm{Re}(Z) + i\ \mathrm{Im}(Z) = Z' + iZ''$$

avec Re(Z), partie réelle de l'impédance (Ω) et Im(Z), partie complexe de l'impédance (Ω).

Les relations entre les coordonnées polaires et les coordonnées cartésiennes sont:

$$|Z|^2 = \mathrm{Re}^2(Z) + \mathrm{Im}^2(Z) = (Z')^2 + (Z'')^2$$

$$\Phi = \mathrm{Arctg}\frac{Z''}{Z'}$$

$$Z' = |Z|\cos\Phi$$

$$Z'' = |Z|\sin\Phi$$

Ces mesures sont habituellement reportées dans un plan de Nyquist (figure II.12) ou dans un plan de Bode (figure II.13). Le plan de Nyquist est, pour les électrochimistes, un repère [-Im(Z)=f°Re(Z)]. Le plan de Bode représente la variation de l'argument de la phase Φ(ω) et du module de |Z(ω)| en fonction du logarithme décimal de la fréquence du signal alternatif.

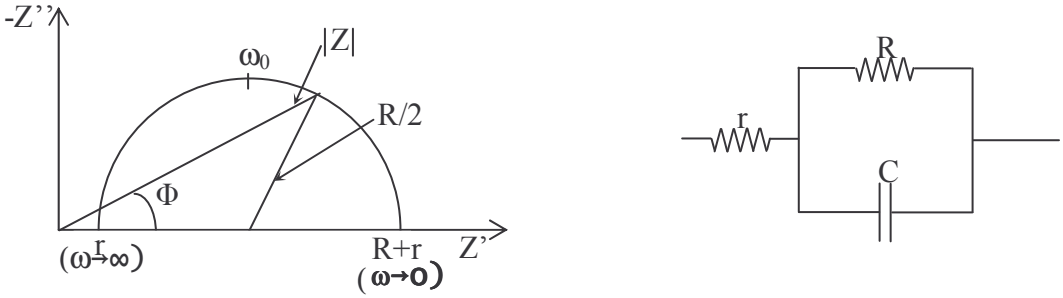



Figure II.12 : Diagramme d'impédance dans un plan de Nyquist et circuit électrique correspondant [17]

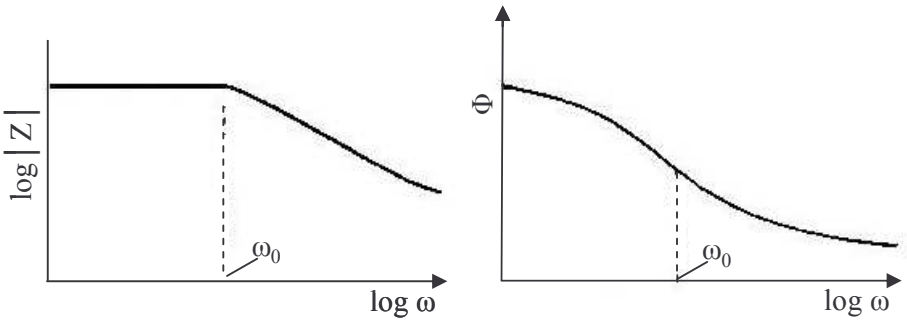



Figure II.13 : diagrammes d'impédance dans un plan de Bode [17]

Les mesures d'impédance d'un système électrochimique possèdent une analogie électrique. Ainsi, il est possible de décomposer les courbes d'impédance par une association en série ou en parallèle de composants électriques simples. Comme en électricité, l'impédance totale de n éléments simples en série vaut :

$$Z_{\mathrm{Totale}}(\omega) = \sum_{i=1}^{n} Z_i(\omega)$$

et une association en parallèle vaut :

$$\frac{1}{Z_{\mathrm{totale}}(\omega)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} Z_i(\omega)}$$

Les composants élémentaires en électricité sont la résistance, la capacitance et l'inductance. La figure II.14 illustre les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de ces différents composants élémentaires. La résistance possède une composante uniquement réelle. Par conséquent, la valeur de l'impédance est indépendante de la fréquence du signal alternatif. Le condensateur et le solénoïde présentent une composante imaginaire. La valeur de l'impédance montre une dépendance vis-à-vis de la fréquence du signal alternatif de mesure.

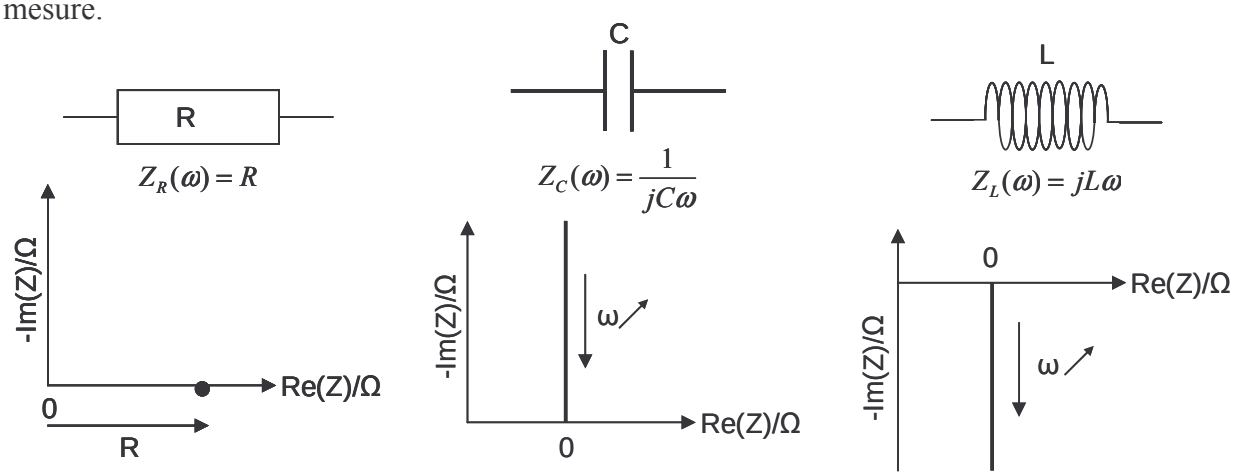



Figure II.14 : Diagrammes d'impédance des composants électriques élémentaires

Dans le plan de Nyquist, l'impédance d'un circuit électrique composé d'une résistance et d'un condensateur en parallèle est un demi-cercle. Le circuit électrique présenté dans la figure II.12 possède une impédance caractérisée par un demi-cercle décalé de r de l'axe des imaginaires. Ce décalage est induit par la présence d'une résistance en série devant le circuit RC en parallèle. Les systèmes électrochimiques ne se comportent pas toujours comme des éléments simples idéaux en impédance. C'est pour cette raison que les électrochimistes ont créé un nouveau composant élémentaire qui décrit les différents phénomènes électrochimiques : Constant Phase Element (CPE). Ce comportement non idéal se traduit par un demi-cercle qui n'est pas centré sur l'axe des réels dans le diagramme de Nyquist pour un circuit RC en parallèle. L'impédance de ce condensateur non idéal est :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$ avec Q, paramètre du CPE (F) et n, exposant du CPE ($0 \leq n \leq 1$)

L'angle de décentrage du demi-cercle vaut : $\beta = \frac{n\pi}{2}$.

D'autres composants élémentaires ont été mis en place pour traduire les comportements au niveau des électrodes faisant intervenir les mécanismes de diffusion (Warburg, Warburg

limité, …). Dans le cadre de cette étude, la SIC est utilisée pour caractériser les propriétés de l'électrolyte. Par conséquent, les composants élémentaires relatifs aux électrodes ne seront pas abordés au cours de ce chapitre.

De la connaissance de l'impédance totale de l'échantillon, il est possible de déterminer les propriétés de conduction ionique et/ou électronique. Le calcul de la conductivité ionique d'un électrolyte solide est réalisé en appliquant la formule suivante :

$$\sigma_{Totale} = \frac{1}{R_{Totale}} * \text{facteur géométrique}$$

avec $\sigma_{Totale}$, conductivité de l'électrolyte ($S.cm^{-1}$),

$R_{Totale}$, résistance de l'électrolyte ($\Omega$).

L'expression du facteur géométrique sera donnée par la suite. En effet, sa valeur dépend de la cellule de mesure utilisée.

### II.3.4.b Les cellules de mesures

Il existe différents types de cellules de caractérisation de systèmes électrochimiques ; à deux ou trois électrodes, comme l'illustre la figure II.15.

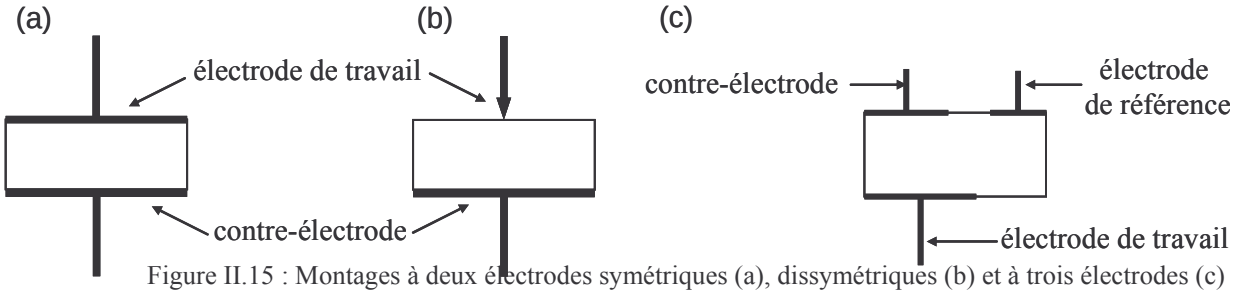



Figure II.15 : Montages à deux électrodes symétriques (a), dissymétriques (b) et à trois électrodes (c) des cellules de mesure

La cellule à deux électrodes se présente sous une configuration symétrique ou dissymétrique. Ces dispositifs de mesure sont souvent mis en place pour la détermination des propriétés volumiques de l'échantillon, notamment la conductivité de l'électrolyte. Le montage symétrique est constitué de deux électrodes planes et de même surface. Dans ce cas, il est facile de connaître l'aire de contact entre l'électrode et l'échantillon. Ainsi, l'erreur commise sur la détermination du facteur géométrique (f) se trouve réduite. La configuration dissymétrique, ou de l'électrode ponctuelle, est basée sur une différence importante entre la

surface des deux électrodes. L'électrode de relativement petite dimension est un fil se terminant par une boule micrométrique ou par un disque. Dans ce genre de dispositif, il faut déterminer la surface de contact entre l'échantillon et l'électrode à l'aide d'un microscope optique. Une erreur peut être effectuée sur la valeur de la surface, et cela se répercute sur l'estimation du facteur géométrique de la cellule.

Pour connaître les propriétés de conduction, il est nécessaire de déterminer l'expression du facteur géométrique. Or ce dernier varie avec le dispositif de mesure mis en place. Lorsque le montage utilisé est symétrique, son expression est :

$f = \frac{l}{S}$ avec l, l'épaisseur de l'échantillon (cm) et S, la surface de l'électrode ($cm^2$).

Dans le cas où le montage est dissymétrique, l'expression du facteur géométrique est :

si la surface de l'électrode est assimilée à une sphère : $f = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}}$,

si la surface est considérée comme un disque : $f = \sqrt{\frac{\pi}{2S}}$.

Les montages à trois électrodes sont utilisés pour caractériser les phénomènes aux électrodes. La superposition d'un courant continu au signal alternatif induit une perturbation en tension. Un suivi de l'évolution de la tension entre une électrode de travail et une électrode de référence est effectué, ce qui permet de mener des études de polarisation.

### II.3.4.c Diagramme d'impédance d'une demi-cellule de SOFC

La cellule électrochimique étudiée est constituée de l'empilement suivant:

$O_2$, électrode (Pt) /électrolyte/ électrode(Pt), $O_2$

La figure II.16 représente le diagramme d'impédance d'un électrolyte massif obtenu dans le plan de Nyquist, sur lequel apparaît en gras le logarithme de la fréquence du signal alternatif. Le circuit électrique équivalent du domaine de l'électrolyte est une association en série de deux circuits RC en parallèle. Le premier demi-cercle, correspondant au domaine des hautes fréquences, est relatif aux propriétés intrinsèques du matériau. L'intersection avec l'axe des réels permet de déterminer la résistance des grains de l'électrolyte. Le second demi-cercle correspond au domaine des basses fréquences et caractérise l'effet des joints de grains. $R_2$-$R_1$ est la résistance intergranulaire du matériau. Les valeurs $R_1$ et $R_2$ donnent accès à la

conductivité ionique de l'électrolyte. Le domaine des très basses fréquences traduit les phénomènes aux électrodes.

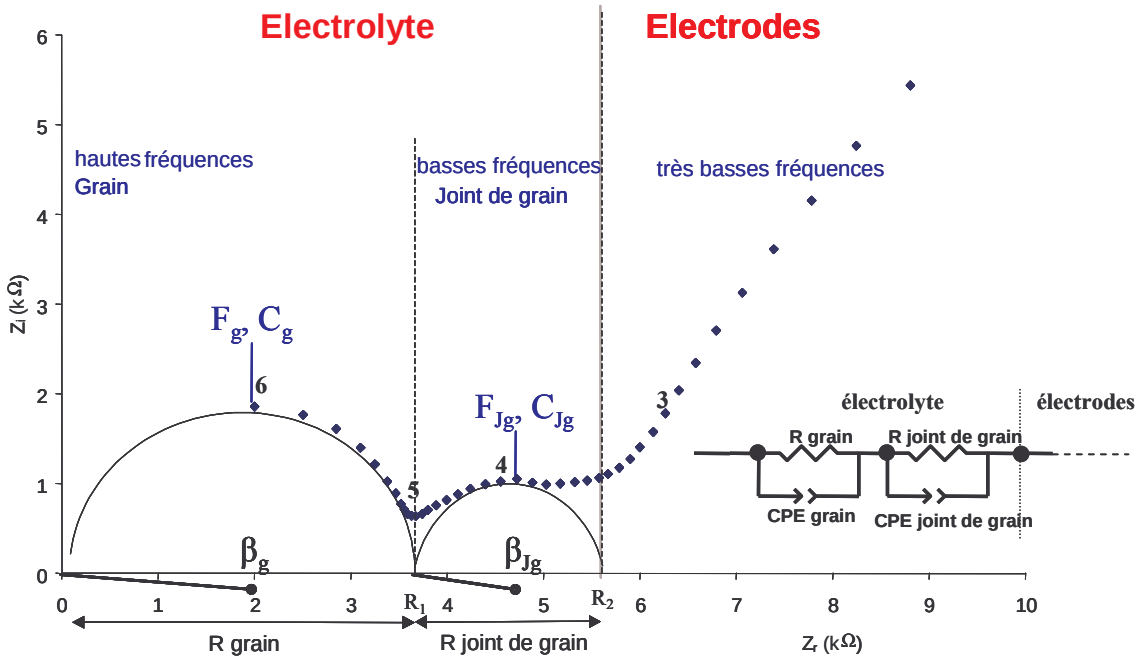



Figure II.16 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'une pastille de GDC effectué à 290°C [21]

### II.3.4.d Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce travail, deux cellules de mesure ont été employées. La première est le montage expérimental du LECA à Paris, qui est constitué de deux électrodes symétriques de platine dont la surface collectrice est une spirale. Ce dispositif est décrit en détail dans la thèse de E. Gourba [21]. La seconde cellule, mise en place au LSGS, est un montage à deux électrodes circulaires symétriques en platine, dont la surface de contact est de 1 $cm^2$. Ce dispositif commercialisé par la société Melta, illustré figure II.17, est muni d'un canal d'amenée de gaz qui offre la possibilité de faire des mesures sous une atmosphère contrôlée. Une des deux électrodes est montée sur un support fixe en alumine et l'autre repose sur un support identique, mobile, dont l'amplitude est limitée par un ressort assurant le maintien de l'échantillon entre les deux électrodes ainsi qu'une pression de contact identique pour les différentes expériences. Les dimensions de l'échantillon ne peuvent excéder un disque de 16 mm de diamètre. La cellule est placée dans un tube en céramique (figure II.18) où un joint assure une étanchéité entre l'atmosphère du dispositif et celle du milieu extérieur. La partie du tube, où se situe l'échantillon, est introduite dans un four tubulaire dans lequel la température peut atteindre 1200°C.

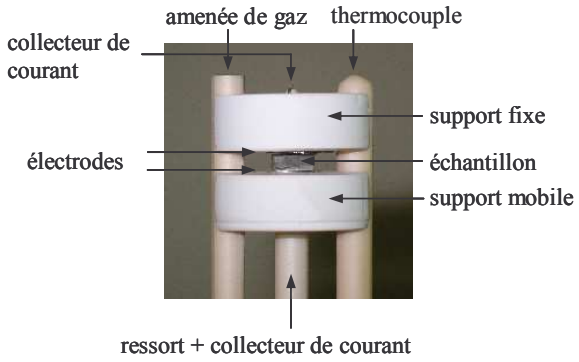



Figure II.17 : Emplacement de l'échantillon

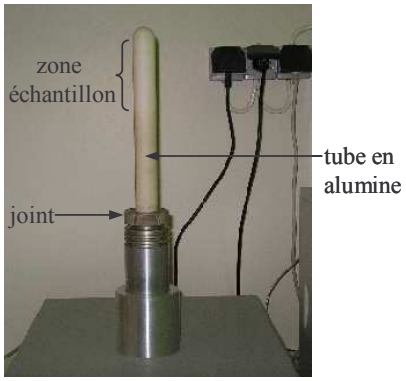



Figure II.18 : Cellule de mesure

Le dispositif est relié à un analyseur de réponse en fréquence de marque Solartron 1260. Un programme informatique (Smart), développé par la société Melta, assure un pilotage de la température du four ainsi que l'acquisition des données de l'analyseur. Une fois les mesures enregistrées, la décomposition des spectres d'impédance est réalisée avec le logiciel Zview 2.7 de la société Scribner Associates, Inc.

La cellule de mesure étant placée dans un tube en zircone hermétique vis-à-vis de l'atmosphère extérieure (figure II.18), il est donc possible de contrôler l'environnement gazeux de l'échantillon. La création d'une atmosphère contrôlée est réalisée en utilisant une pompe électrochimique à oxygène [17, 22]. Elle est constituée d'un tube en YSZ recouvert par du platine sur l'ensemble de ses surfaces. Le tube dans lequel circule le gaz inerte se trouve à l'intérieur d'un four tubulaire et la surface extérieure est en contact avec l'air. Si la température du four est suffisamment importante pour que la chute ohmique engendrée par l'électrolyte et que les surtensions aux électrodes soient négligeables, l'application d'une tension positive entre la contre-électrode (face extérieure sous air) et l'électrode de travail (face intérieure sous gaz inerte) provoque la migration des ions d'oxygène de l'air vers le gaz inerte (enrichissement du gaz inerte en oxygène). Le nombre de moles d'oxygène générées, donc la pression partielle d'oxygène, suit la loi de Faraday dont l'expression est la suivante :

$$N_{O_2} = \frac{I * t}{4F}$$

avec $N_{O_2}$, nombre de moles d'oxygène créées,

I, le courant imposé (A),

t, temps de polarisation (s),

F, constante de Faraday = 96500C.

En considérant, le débit de gaz inerte (D en $l.h^{-1}$) à l'intérieur du tube, la fraction molaire d'oxygène dans le gaz est donnée par la relation suivante :

$$x_{O_2} = \frac{4 * F * D * x^0_{O_2} + 22,4 * I}{4 * F * D + 22,4 * I}$$

avec $x_{O_2}$ , fraction molaire d'oxygène dans le gaz,

$x^0_{O_2}$ , fraction molaire initiale d'oxygène dans le gaz,

F, constante de Faraday = 96500C,

D, débit du gaz inerte ($l.h^{-1}$),

I , courant imposé (A).

Le gaz porteur utilisé, l'argon, est de très grande pureté. Sa composition est reportée dans le tableau II.1. Le dispositif ne présentant pas de fuite, la fraction molaire initiale d'oxygène dans le gaz peut être considérée comme nulle.

| Gaz | Pureté (%) | Impuretés | |
|---|---|---|---|
| | | Constituant | Teneur (ppm mole) |
| Argon (Alphagaz 2) | > 99,9999 | $H_2O$ | < 0,5 |
| | | $N_2$ | < 0,3 |
| | | $O_2$ | < 0,1 |
| | | CnHm | < 0,1 |
| | | CO | < 0,1 |
| | | $CO_2$ | < 0,1 |
| | | $H_2$ | < 0,1 |

Tableau II.1 : Composition du gaz utilisé pour créer l'atmosphère contrôlée

## II.4 Conclusion

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques mises en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des films. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive est la méthode choisie pour la réalisation des revêtements. Cette technique puissante permet la synthèse de composés métalliques ou céramiques à partir de cibles métalliques. L'ajout du gaz réactif ($O_2$) peut perturber les conditions de dépôt en faisant

apparaître des instabilités. Une présentation de la pulvérisation cathodique magnétron ainsi que les moyens pour limiter ces instabilités ont été exposés.

En dehors des techniques de caractérisation classiques (Diffraction des Rayons X, MEB, MET, …) utilisées pour l'analyse des couches, une attention particulière a été portée à la présentation de l'Interférométrie Optique en Transmission (I.O.T), de la Spectroscopie d'Impédance (S.I.C), des mesures des contraintes et de l'épaisseur des films. L'I.O.T est une technique développée au sein du laboratoire qui permet d'effectuer un contrôle in-situ et de déterminer les propriétés optiques des films. Leurs propriétés électrochimiques sont déterminées par la SIC. L'estimation des contraintes est importante dans l'objectif de réaliser des films de forte épaisseur avec la technique mise en oeuvre.

## II.5 Références bibliographiques – chapitre II

[1] J-J. Bessot , Techniques de l'ingénieur, M 1657

[2] F. Lapostolle, Thèse doctorale de l'INPL, 2001, Nancy

[3] S. Audisio, M. Caillet, A. Gallerie, M. Mazille, Revêtements et Traitements de Surface, Presses Polytechniques et Universitaires Romande (1999), Pages 355-382.

[4] H. Baránková, S. Berg, C. Nender, P. Carlsson, Thin Solid Films, 260, (1995), 181-186

[5] A. Billard, C. Frantz, Surface and Coatings Technology, 86-87, (1996), 722-727

[6] A.A. Voevodin, P. Stevenson, C. Rebholz, J. M. Schneider, A. Matthews, Vacuum, 46, (1995), 723-729

[7] B. Stauder, Thèse doctorale de l'INPL, 1994, Nancy

[8] I. Safi, Surface and Coatings Technology, 127, (2000), 203-218

[9] H. Ohsaki, Y. Tachibana, J. Shimizu, T. Oyama, Thin Solid Films, 281-282, (1996), 213-217

[10] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, Surface and Coatings Technology, 116-119, (1999), 721-726

[11] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, Surface and Coatings Technology, 140, (2001), 225-230

[12] D. Horwat, A. Billard, Ionics, 11, (2005), 120-125

[13] P. Briois, DEA de l'université Henri-Poincaré, 2002, Nancy

[14] G.G. Stoney, Proceedings of the Royal Society of london Serie A, 82, (1909), 172-177

[15] A. Mézin, Surface and Coating Technology (sous presse)

[16] F. Perry, P. Pigeat, A. Billard, C. Frantz, Thin Solid Films (accepté)

[17] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, Electrochimie des solides, collection Grenoble Sciences, ISBN 2 86883 447 7

[18] S. Georges, Thèse université du Maine, 2003, Le Mans

[19] Ecole d'automne " électrochimie des céramiques", LEPMI, INPG-ENSEEG, Grenoble

[20] J.E. Bauerle, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, (1969), 2657-2670

[21] E.Gourba, Thèse ENSCP-Université de Paris 6, (2004)

[22] P.Vernoux, communication privée

*Troisième chapitre …*

# Troisième chapitre

# L'électrolyte de référence des SOFC

**III.1- Dispositif expérimental à un magnétron……...65**

**III.1.1- Etude préliminaire……65**

III.1.1.a- Cible Zr-Y (84-16) % at. ..……...……..66

III.1.1.b- Cible Zr-Y (80-20) % at. ……...68

III.1.1.c- Mesure de la conductivité en fonction de la composition de la cible.69

**III.1.2- Influence de la pression de travail……69**

**III.1.3- Effet de la température du substrat……76**

**III.2- Dispositif expérimental à deux magnétrons……..79**

**III.2.1- Comparaison des dispositifs expérimentaux……81**

**III.2.2- Etat de contrainte des films en fonction des conditions d'élaboration…..84**

**III.2.3- Dépôt de forte épaisseur dans les conditions optimales……..86**

**III.2.4- Relations entre structure de la zircone et teneur en yttrium…….....91**

**III.3- Conclusion……...…….97**

**III.4- Références bibliographiques – chapitre III……...……99**

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux de l'électrolyte de référence des SOFC. Il s'agit de la zircone stabilisée à l'yttrium. Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première expose les résultats des échantillons élaborés avec la machine à un magnétron. Les échantillons synthétisés avec la machine à deux magnétrons sont regroupés dans la seconde partie. Enfin, les derniers paragraphes sont la conclusion et les références bibliographiques sur lesquelles s'appuient les résultats expérimentaux.

## III.1 Dispositif expérimental à un magnétron

### III.1.1 Etude préliminaire

Cette étude consiste à déterminer la présence ou non d'une instabilité du régime de pulvérisation, la composition optimale de la cible et le débit d'oxygène nécessaire pour l'obtention d'un composé stoechiométrique.

Les travaux de thèse de B. Stauder [1] au sein du laboratoire, sur la synthèse d'oxydes de zirconium à partir d'une cible métallique, ont mis en évidence que la régulation en courant permet d'éviter l'apparition d'instabilités électriques et du régime de pulvérisation. Les revêtements de zircone yttriée élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sont obtenus en utilisant un courant pulsé à moyenne fréquence avec un temps $T_{on}$ = 20 µs et un temps $T_{off}$ = 10 µs. Les paramètres de la décharge sont les suivants : le débit d'argon ($D_{Ar}$) est de 30 sccm, l'intensité de la décharge (I) vaut 0,5 A. La figure III.1 représente l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte et de la tension au niveau de la cible lorsque le débit d'oxygène augmente. La variation de la pression est continue. Il n'y a donc pas de phénomènes d'instabilité similaires à ceux décrits dans le chapitre II. Les paramètres de la décharge sont réglés de manière à contrôler le système (Zr-Y)-O.

Une première série d'expériences a été menée avec une cible en zirconium pour optimiser la distance de tir. Un problème inhérent au procédé magnétron est l'apparition d'un gradient d'épaisseur au sein des échantillons en fonction de leur position. Afin de minimiser ce gradient, des revêtements ont été réalisés sur des lames de verre pour différentes distances de tir avec les conditions standards citées précédemment. Les résultats indiquent que l'homogénéité en épaisseur des couches croît lorsque la distance de tir augmente au détriment

de la vitesse de dépôt. Il faut donc réaliser un compromis entre vitesse de dépôt et homogénéité en épaisseur des films. La distance de tir ($D_{c-s}$) de 110 mm assure une homogénéité en épaisseur convenable et des vitesses de dépôt compatibles avec les épaisseurs recherchées.

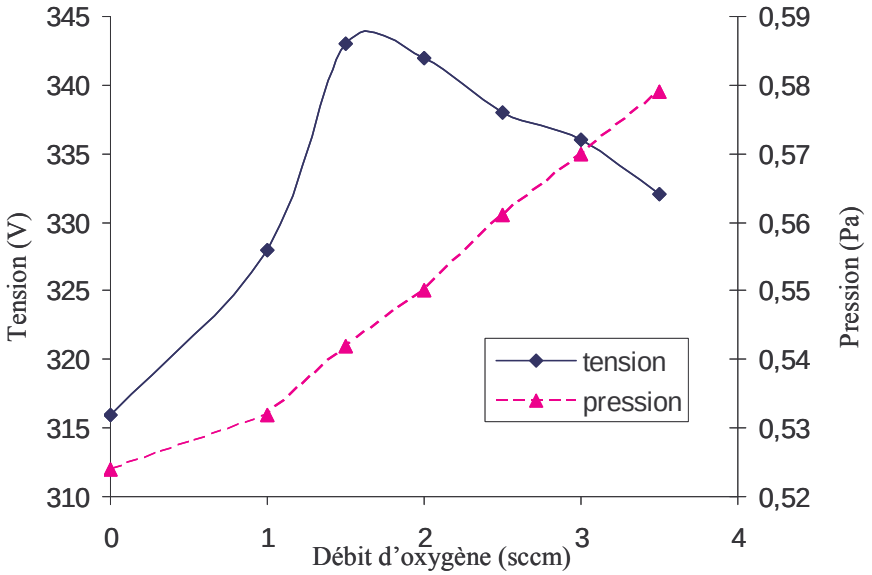



Figure III.1 : Evolution de la pression et de la tension de la décharge en fonction du débit d'oxygène introduit

Le choix des nuances des cibles est guidé par deux directives. La première réside dans le fait que la phase fluorine est désirée, ce qui entraîne une teneur minimale de 9 % at. Y dans le dépôt [2-3]. La seconde est en relation avec le procédé de pulvérisation. La loi d'émission, de type cosinus (donc directive), est différente pour le zirconium et l'yttrium. En accord, avec la littérature [4-5], les différentes nuances de cibles utilisées lors de l'élaboration des revêtements en condition réactive sont des cibles métalliques: Zr-Y (84-16) % at. et Zr-Y (80-20) % at.

### III.1.1.a Cible Zr-Y (84-16) % at.

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer le débit d'oxygène optimal pour la synthèse du composé $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$. La mise en place de l'I.O.T. permet l'estimation rapide de ce débit. Si l'évolution de la transmittance du film en cours de croissance ne présente pas d'atténuation, cela signifie que l'oxygène introduit est en quantité suffisante pour synthétiser un composé transparent, donc complètement oxydé et appelé "stœchiométrique" par abus de langage. En utilisant la figure III.2, il apparaît que le débit optimal est de 2,6 à 2,7 sccm.

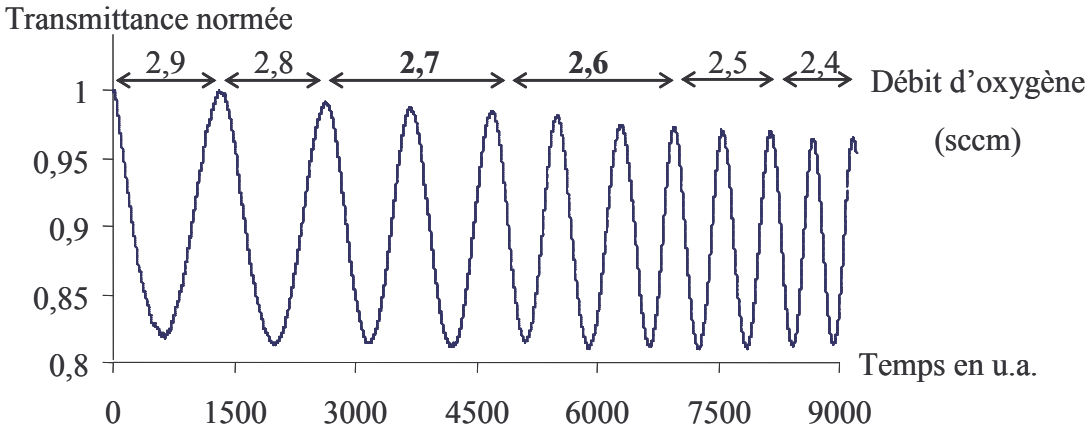



Figure III.2 : Evolution de la transmittance pour un film synthétisé à partir d'une cible de Zr-Y (84-16 at.%) en fonction du temps de dépôt pour différents débits d'oxygène

L'analyse par diffraction des rayons X (figure III.3) des films synthétisés dans de telles conditions opératoires est caractéristique d'une structure cubique à faces centrées (cfc). Il s'agit de la phase fluorine de la zircone. L'obtention de cette structure signifie que la quantité de dopant est suffisante pour stabiliser la phase souhaitée pour l'application en tant qu'électrolyte pour les SOFC.

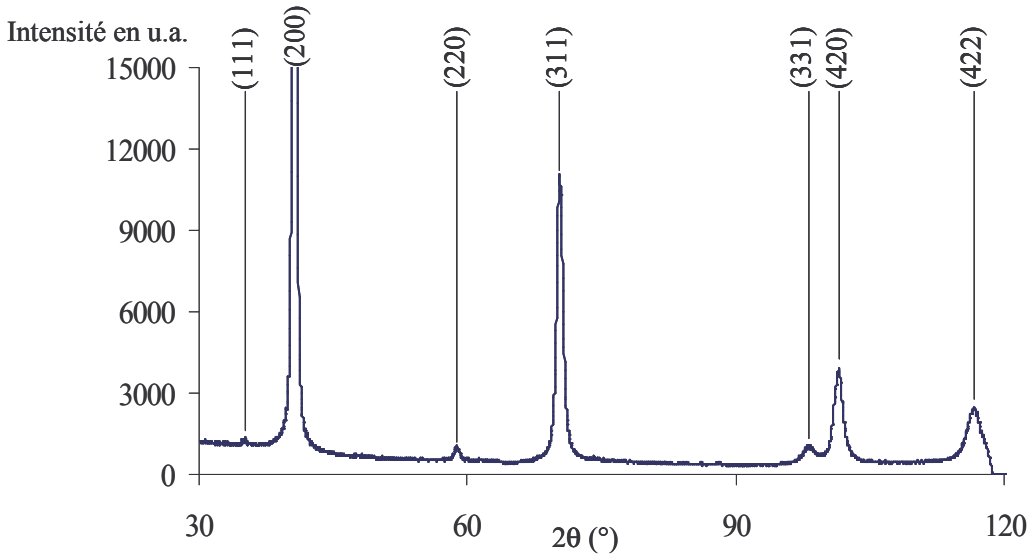



Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X réalisé avec une anticathode en cobalt (λ = 0,17789 nm) et sous une incidence fixe de 4° d'un film de $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ élaboré avec une cible Zr-Y (84-16) % at.

Pour connaître la nuance de la cible qui sera utilisée pour le reste de l'étude, un protocole similaire est suivi avec la cible Zr-Y (80-20) % at.. La composition de la cible conduisant aux meilleures valeurs de Spectroscopie d'Impédance sera alors choisie pour le reste de l'étude.

### III.1.1.b Cible Zr-Y (80-20) % at.

Les conditions de traitement utilisées sont identiques à celles employées pour la cible de Zr-Y (84-16) % at.. Les différents débits d'oxygène testés conduisent tous à une courbe d'I.O.T. représentative de revêtements transparents (figure III.4). Pour effectuer des revêtements transparents, les débits d'oxygène utilisés sont de 3,4 et 3,2 sccm (figure III.4). La teneur en yttrium de la cible utilisée pour cette série est supérieure à celle de la première cible. Or, lors de la précédente série, la teneur en yttrium était suffisante pour stabiliser la phase fluorine. La phase obtenue dans les films présente également les caractéristiques d'une structure cfc (figure III.5).

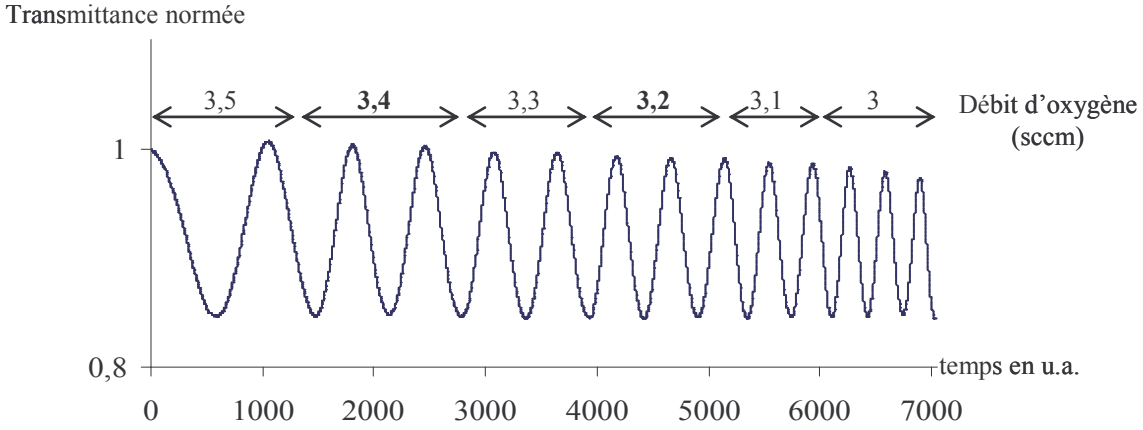



Figure III.4 : Evolution de la transmittance pour un revêtement synthétisé avec une cible de Zr-Y (80-20 at.%) en fonction du temps de dépôt pour différents débits d'oxygène

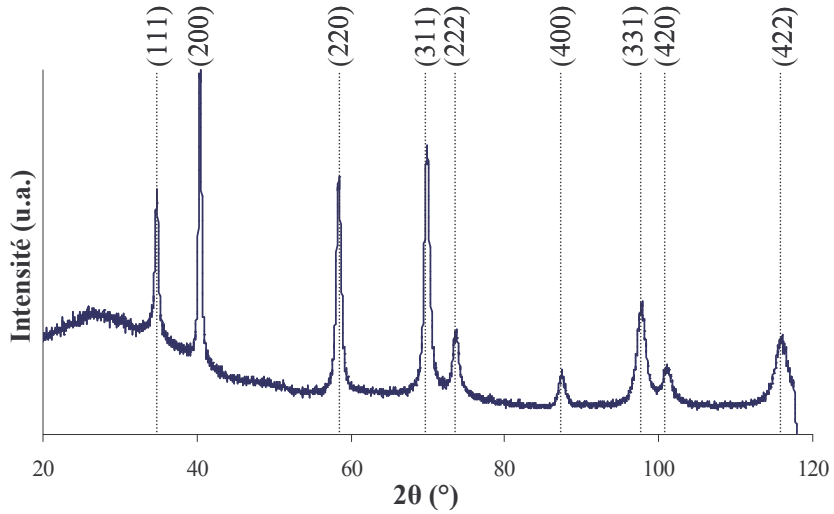



Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X réalisé avec une anticathode en cobalt (λ = 0,17789 nm) et sous une incidence fixe de 4° d'un film de $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ élaboré avec une cible Zr-Y (80-20) % at. et un débit d'oxygène de 3,4 sccm

### III.1.1.c Mesure de la conductivité en fonction de la composition de la cible

Les mesures de conductivité sont effectuées sur les revêtements déposés sur un acier inoxydable (AISI 430) pour les deux nuances de cible avec le dispositif du LECA, sous air en faisant varier la température. Ce montage ne permettant pas de déterminer précisément la conductivité, une comparaison des films de même épaisseur (750 nm) sera effectuée en fonction de leur résistance. Les spectres d'impédance montrent une seule contribution relative à la couche dans le plan de Nyquist (figure III.6.a). La représentation du diagramme d'Arrhénius du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température (figure III.6.b), révèle que les dépôts synthétisés avec la cible de composition **Zr-Y (84-16) % at.** sont les moins résistifs. Pour la suite de l'étude, cette nuance de cible sera donc utilisée pour la réalisation des dépôts.

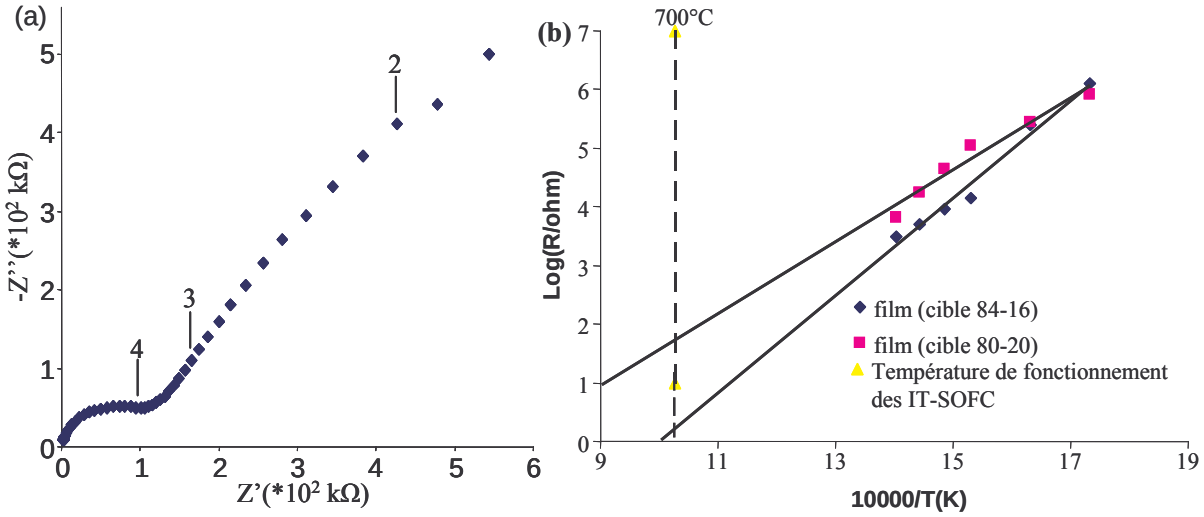



Figure III.6 : (a) Diagramme de Nyquist enregistré à 358°C d'un film de YSZ élaboré sous une pression de 0,6 Pa, une intensité de 0,5 A dissipée sur la cible Zr-Y (80-20 at.%). Le logarithme de la fréquence imposée est reporté sur la figure. (b) Diagramme d'Arrhénius du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température. Les mesures sont réalisées avec le dispositif du LECA, sous air, sur une gamme de température allant de 300 à 450°C. Le substrat est un acier inoxydable (AISI 430). L'épaisseur des films de YSZ est de 750 nm pour les revêtements élaborés avec la cible de compositions Zr-Y: (84-16 %at.) et (80-20 %at.)

## III.1.2 Influence de la pression de travail

L'évolution de la transmittance en fonction du temps de dépôt (figure III.7), pour un film réalisé dans les conditions déterminées lors de l'étude préliminaire, est significative d'un revêtement transparent, donc complètement oxydé.

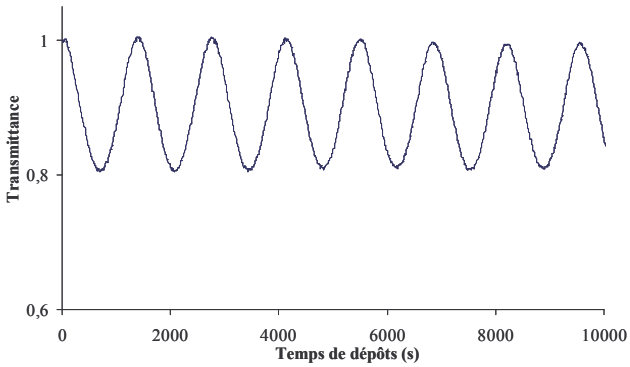



Figure III.7 : Evolution de la transmittance du film de YSZ en fonction du temps de dépôt pour un débit d'oxygène de 2,6 sccm sous une pression totale de 0,59 Pa

La modification du débit d'argon a permis de synthétiser des dépôts pour une gamme de pression allant de 0,25 à 4 Pa. L'ajustement des mesures expérimentales d'I.O.T. par un modèle théorique développé par F. Perry [6] donne accès aux grandeurs optiques des films. Le coefficient d'extinction de l'ensemble des films est compris dans une gamme de $0{,}2.10^{-3}$ à $10^{-3}$. Pour les films transparents, la fréquence de la courbe de la transmittance augmente avec la vitesse de dépôt et son amplitude croît avec l'indice de réfraction (n) du revêtement. Comme le montre la figure III.8, la vitesse de dépôt croît avec l'augmentation de la pression jusqu'à environ 0,6 Pa. La décroissance de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la pression de travail est significative d'une augmentation de la porosité du film. Ce phénomène est confirmé par analyse par MEB du faciès de rupture des films élaborés sous 0,59 et 4 Pa (figure III.9). Le cas contraire traduit une évolution de la structure, de microstructure et/ou de la composition du film.

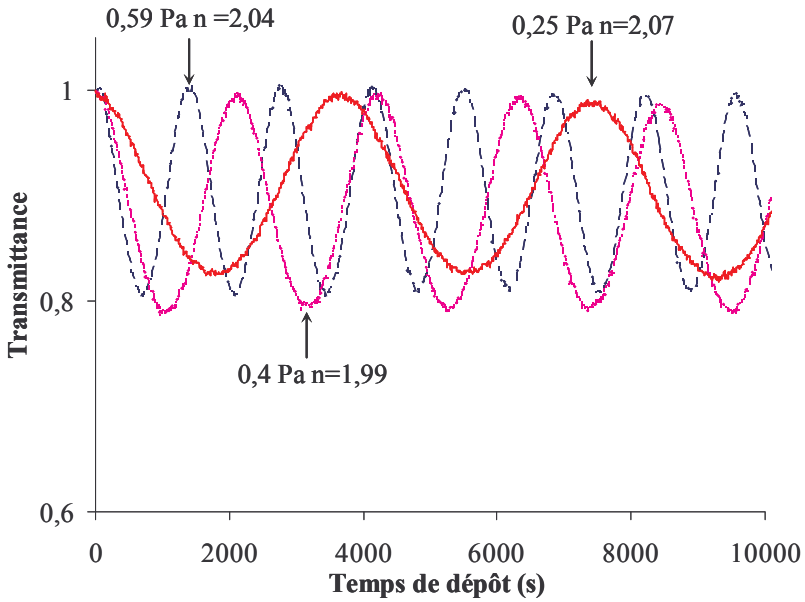



Figure III.8 : Evolution de la transmittance en fonction du temps de dépôt pour les films de YSZ élaborés sous différentes pressions de travail à partir d'une cible Zr-Y (84-16 % at.)

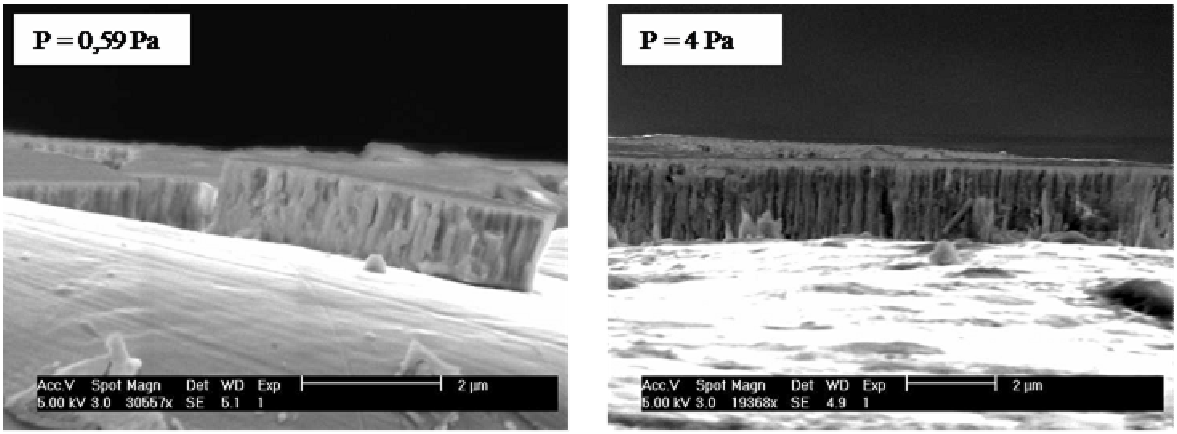



Figure III.9 : Micrographies MEB du faciès de rupture de films de YSZ déposés à 0,59 et 4 Pa sur Inox 430

La composition des films, déterminée par microsonde électronique de Castaing, ne présente pas d'évolution significative en fonction de la pression de travail (figure III.10). Cette indépendance vis-à-vis de la pression est conforme aux lois d'émission et de diffusion de Zr et de Y pulvérisés par de l'argon, du fait de leur faible différence de masse atomique [8]. Le rapport des pourcentages atomiques des deux éléments vaut 0,18, valeur voisine de celle de la cible aux précisions expérimentales près.

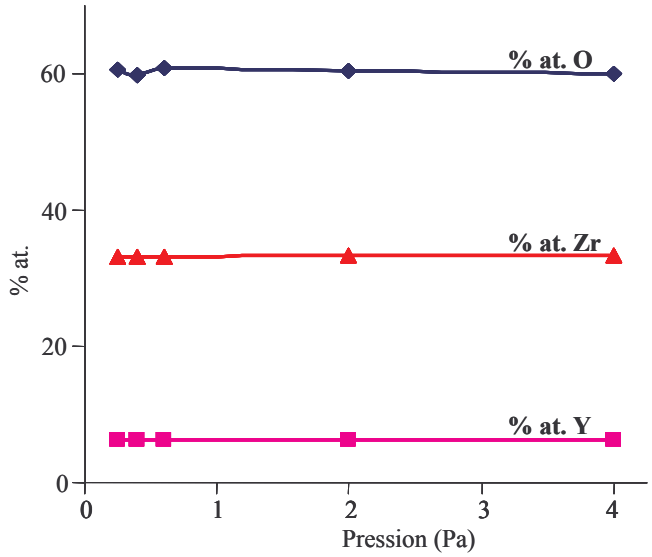



Figure III.10 : Analyse à la microsonde électronique de Castaing de la composition des films de YSZ en fonction de la pression de travail

L'ensemble des films synthétisés cristallise sous la structure cubique à faces centrées de la zircone (figure III.11). Cette structure est connue comme la plus favorable à la conduction de l'ion oxygène [2, 9]. La spectrométrie RAMAN est une technique plus sensible que la diffraction des rayons X pour la détermination de la structure de la zircone. Sur la figure III.12, l'absence de bandes caractéristiques à 170 $cm^{-1}$, 190 $cm^{-1}$ et 260 $cm^{-1}$ pour la

forme monoclinique, et à 640 $cm^{-1}$ pour la forme quadratique, confirme la stabilisation de la forme cubique comme déterminé par la diffraction des Rayons X [10]. En accord, avec la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des Rayons X, les revêtements déposés à 0,4 et 0,59 Pa présentent une taille de grains plus importante que ceux élaborés à des pressions supérieures (2 et 4 Pa) et à très faible pression (0,25 Pa).

Pour approfondir les effets de cristallisation observés par DRX, une étude au MET a été réalisée. Une rayure des films avec une pointe diamant, puis une récupération des fragments obtenus sur une grille de microscopie, sont effectuées pour préparer les échantillons pour le MET. La présence d'anneaux discontinus sur le diagramme de diffraction électronique du film élaboré à 0,59 Pa (figure III.13.d) révèle que ce dernier est constitué de grains de grande taille, au contraire de ceux synthétisés à 0,25 Pa (figure III.13.a) et à 4 Pa (figure III.13.g) qui montrent des anneaux continus, significatifs de grains de petite taille. Le diagramme révèle de plus un effet de texture, phénomène également observé pour le film élaboré sous une pression de 4 Pa. Un anneau de faible intensité appartenant à la structure quadratique est observé sur la figure III.13.a. Cette phase est en faible proportion car elle n'a pas été mise en évidence avec les autres techniques de caractérisation (DRX et RAMAN). Les analyses de MET confirment que l'ensemble des échantillons cristallise majoritairement sous la structure cfc. Les images en fond clair et en fond sombre montrent que l'échantillon élaboré à 0,25 Pa est compact, anisotrope et constitué de grains de taille nanométrique, tandis que les deux autres revêtements sont colonnaires. Cependant, entre ces deux derniers échantillons, il existe une différence de microstructure : le revêtement à 0,59 Pa est constitué de colonnes monograins, tandis que l'échantillon à 4 Pa possède des grains de beaucoup plus petite taille. L'effet de texture pour les films synthétisés sous des pressions de 0,59 et 4 Pa est attribué à la morphologie colonnaire. De plus, la présence de colonnes s'estompe lorsque la pression de travail diminue. Ceci est en accord avec l'observation au MEB du faciès de rupture (figure III.9), qui met en évidence l'augmentation de la compacité du revêtement lorsque la pression de travail diminue.

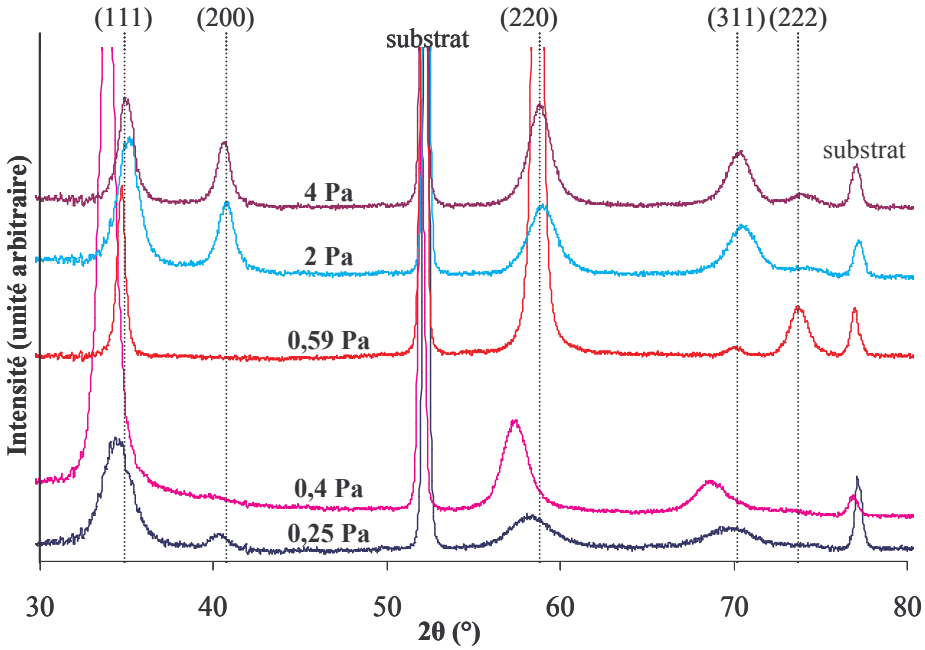



Figure III.11 : Diffractogrammes des rayons X réalisés avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889 nm) sous une incidence fixe de 4° pour les films de YSZ synthétisés sous différentes pressions de travail

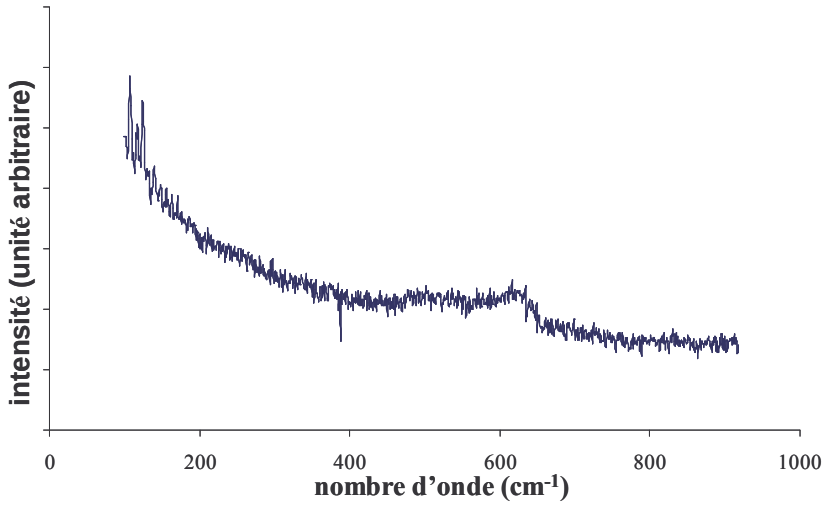



Figure III.12 : Spectre RAMAN du film de YSZ élaboré sous une pression de 0,59 Pa. Les données sont collectées avec un objectif *50 après 2 accumulations de 120 secondes sous la raie verte (λ=514,83nm) d'un laser d'argon d'une puissance de 20 mW.

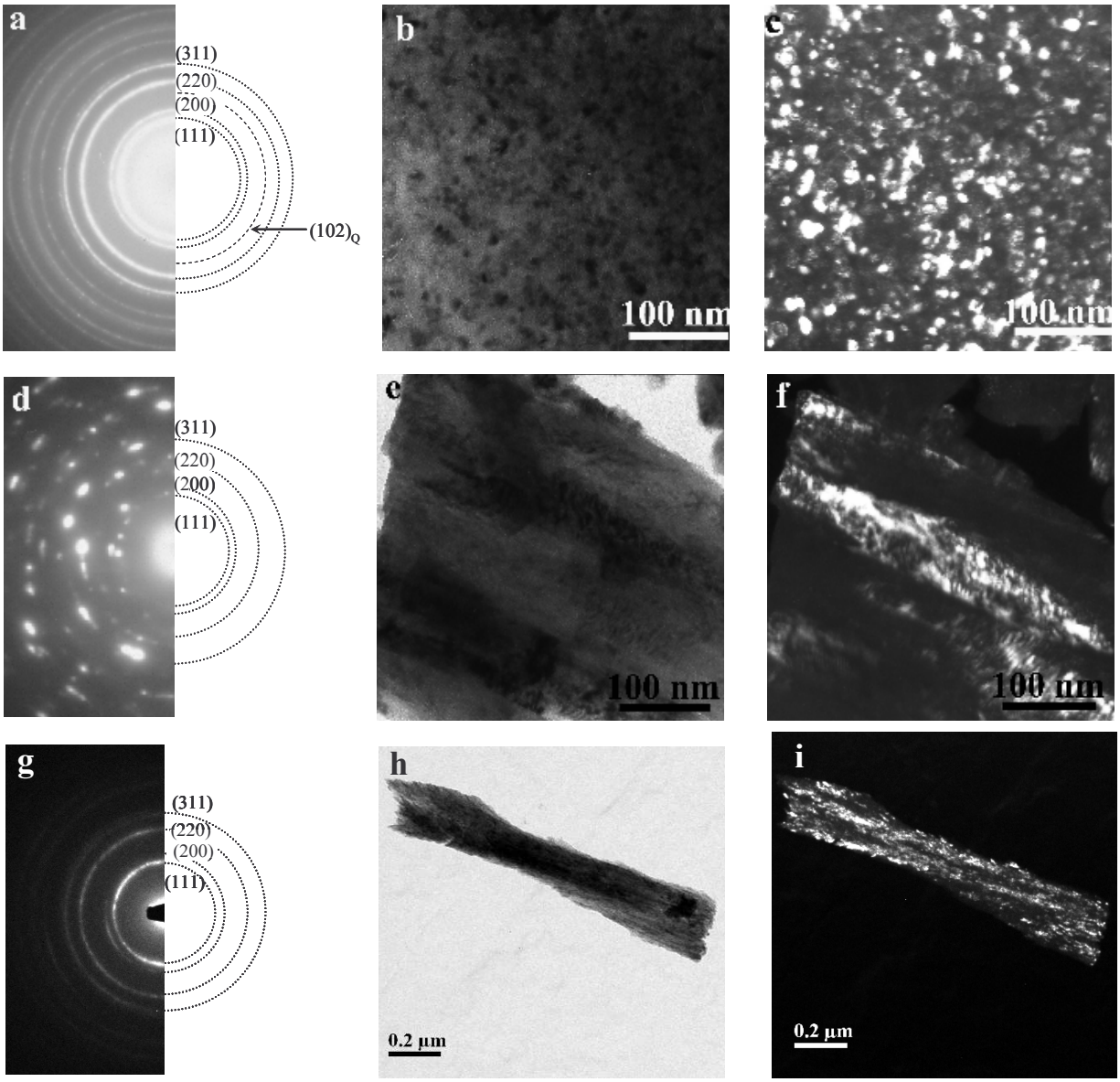



Figure III.13 : Diagramme de diffraction électronique obtenu au MET des échantillons de YSZ synthétisés à 0,25 Pa (a), 0,59 Pa (d) et 4 Pa (g). Les images en fond clair des zones correspondantes sont respectivement (b), (e), (h) et les images en fond sombre sont (c), (f) et (i).

La représentation dans le plan de Nyquist des mesures électrochimiques (figure III.14) permet de distinguer deux contributions. L'indépendance du demi-cercle relatif au domaine des hautes fréquences vis-à-vis de l'amplitude du signal alternatif, quand celui-ci varie de 100 à 300 mV, correspond à la réponse de l'électrolyte. Pour des fréquences inférieures à 1000 Hz à 440°C, la mesure est perturbée par l'amplitude du signal, ce qui traduit la réponse des électrodes [13]. Les matériaux polycristallins massifs présentent au moins deux contributions relatives à l'électrolyte dans le plan de Nyquist [12]. Ici, une seule est mise en évidence. Ce comportement est rencontré pour les matériaux aux grains nanométriques ou pour les films de

relativement faible épaisseur [4, 13]. Les valeurs de la résistance en fonction de la température sont reportées dans un diagramme d'Arrhénius pour chaque revêtement (figure III.15). Pour l'ensemble des films, l'évolution de la résistance suit une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est modifiée avec la porosité du film, donc avec la pression de travail. Les valeurs sont supérieures aux données de la littérature avec une variation allant de 1,2 à 1,7 eV [4, 14].

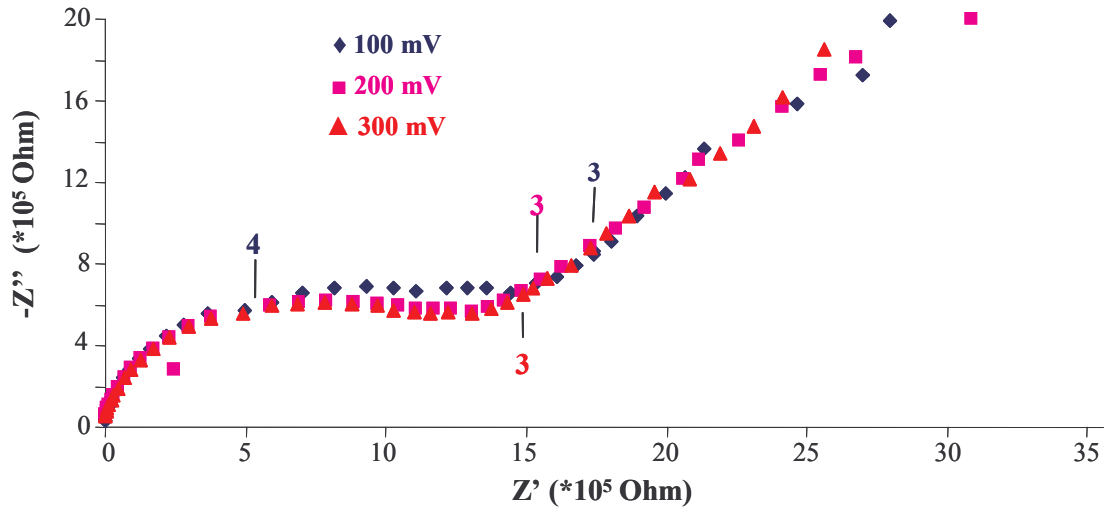



Figure III.14 : Diagramme de Nyquist du film de YSZ synthétisé à 4 Pa en fonction de l'amplitude du signal alternatif pour une température de 440°C. Les mesures sont réalisés avec le montage du LECA : sous air, avec 11 points par décade et sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430). Le logarithme de la fréquence est reporté sur le diagramme.

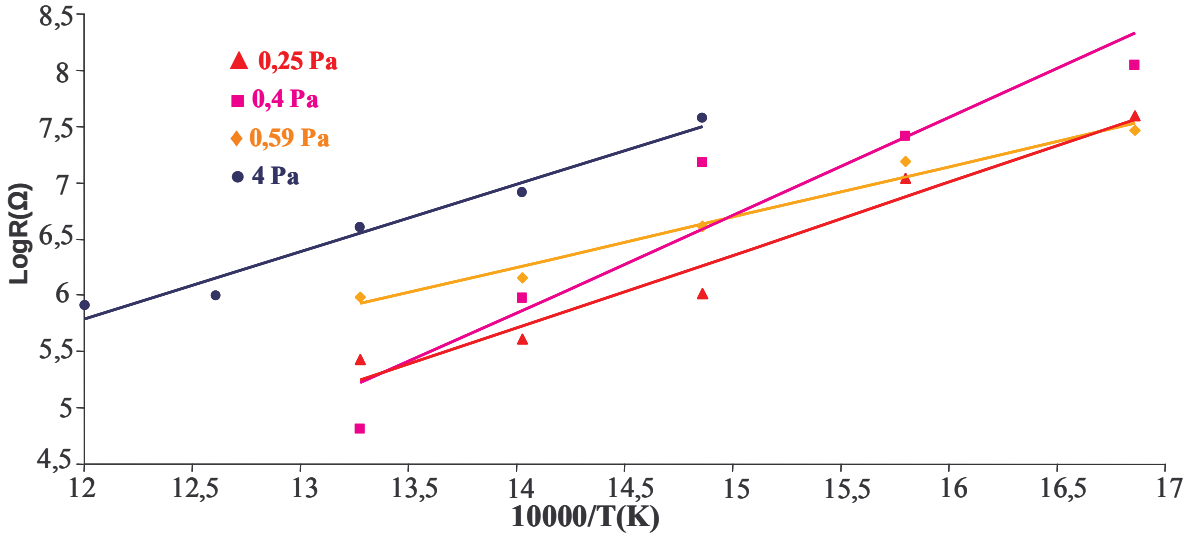



Figure III.15 : Logarithme de la résistance des dépôts de YSZ en fonction de l'inverse de la température. Mesures effectuées avec le montage du LECA, sous air, de 1MHz à 1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur des substrats en acier inoxydable (AISI 430).

Le calcul de la fréquence de relaxation permet de connaître le mécanisme de conduction dominant des revêtements (grains ou joint de grains) [11]. La représentation dans un diagramme de Schouler [16,17] des valeurs de la fréquence de relaxation des films synthétisés et d'une membrane frittée de YSZ de 3,6 mm d'épaisseur, utilisée comme référence, en fonction de l'inverse de la température [15], est présentée sur la figure III.16. La fréquence de relaxation associée au demi-cercle des hautes fréquences correspond à la contribution du matériau (grains) pour les dépôts élaborés sous faible pression. L'augmentation de la pression de travail favorise la conduction par les joints de grains. L'évolution de la fréquence de relaxation du film synthétisé à 4 Pa est proche de la contribution des joints de grains de la céramique frittée. Les observations des mesures électriques sont en accord avec la microstructure. L'augmentation de la pression de travail conduit à une structure plus colonnaire et plus poreuse, qui présente par conséquent plus d'éléments bloquants (joints de grains).

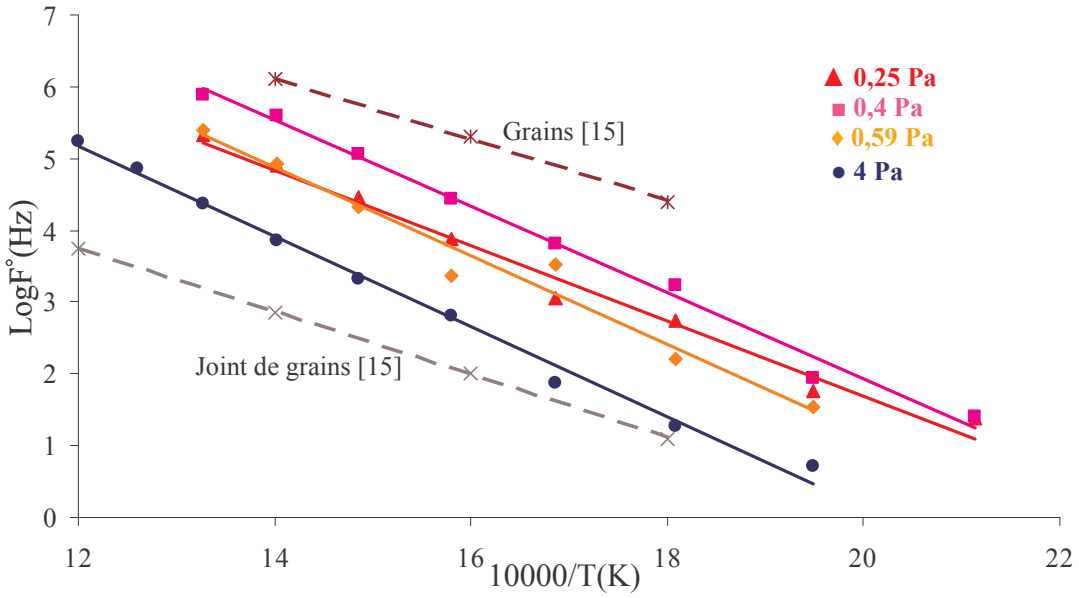



Figure III.16 : Comparaison du logarithme de la fréquence de relaxation des films de YSZ en fonction de l'inverse de la température avec des pastilles frittées de 3,6 mm d'épaisseur [15]. Mesures obtenues avec le montage du LECA, sous air, de 1MHz à 1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur des substrats en acier inoxydable (AISI 430).

### III.1.3 Effet de la température du substrat

Les propriétés électriques optimales sont obtenues lorsque le mécanisme dominant est granulaire. En effet, la conductivité ionique induite par les grains est environ 100 fois plus importante que celle des joints de grains sur le domaine de température de fonctionnement des SOFC [18]. La caractérisation des échantillons synthétisés à différentes pressions a mis en

évidence qu'une faible pression de travail favorise la compacité des films et une conduction par les grains. Un moyen pour augmenter la croissance des grains, donc de minimiser la surface des joints de grains, est de synthétiser les revêtements sur un substrat chaud. L'énergie apportée par le chauffage accroît la diffusion en volume des atomes et la coalescence des grains.

Cette nouvelle série d'échantillons est élaborée pour une gamme de pression allant de 0,25 Pa à 0,6 Pa. Le protocole expérimental est le même que lors de la précédente série à l'exception du porte-substrat qui est porté à une température de 300°C. La largeur à mi-hauteur des pics du diffractogramme des rayons X du film déposé sur substrat chaud est plus faible que celle des revêtements synthétisés à la température ambiante (figure III.17), ce qui traduit une plus grande taille de grains.

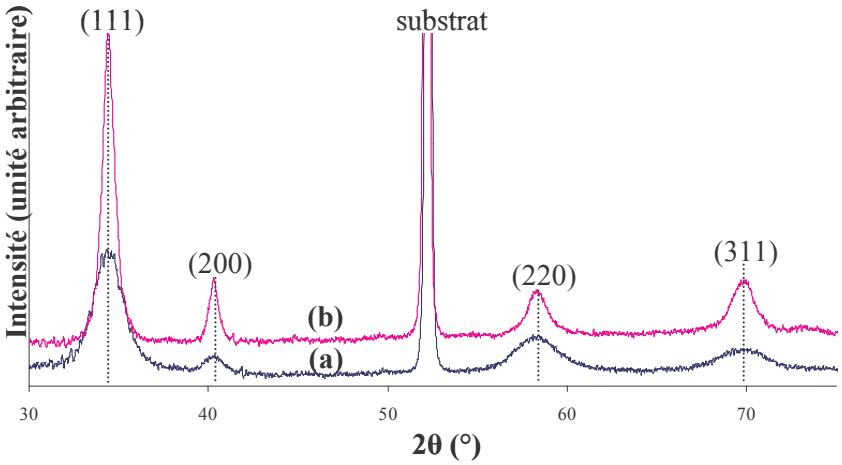



Figure III. 17 : Diffractogrammes des rayons X en incidence fixe de 4° effectués avec une anticathode en cobalt (λ= 0,17889 nm) pour les films de YSZ déposés sous une pression de travail 0,25 Pa sur un substrat en inox à la température ambiante (a) et sur un substrat en inox chauffé à 300°C pendant la phase de dépôt (b)

La composition des films réalisés à 300°C, obtenue par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) associée au MEB, ne montre pas d'évolution significative avec la pression (figure III.18). Les variations observées restent dans la limite de précision de la technique employée. En particulier, l'erreur la plus importante est commise sur la quantification d'éléments légers comme l'oxygène. Nonobstant, ces résultats sont conformes à ceux obtenus par analyse par microsonde électronique de Castaing sur des revêtements réalisés à température ambiante.

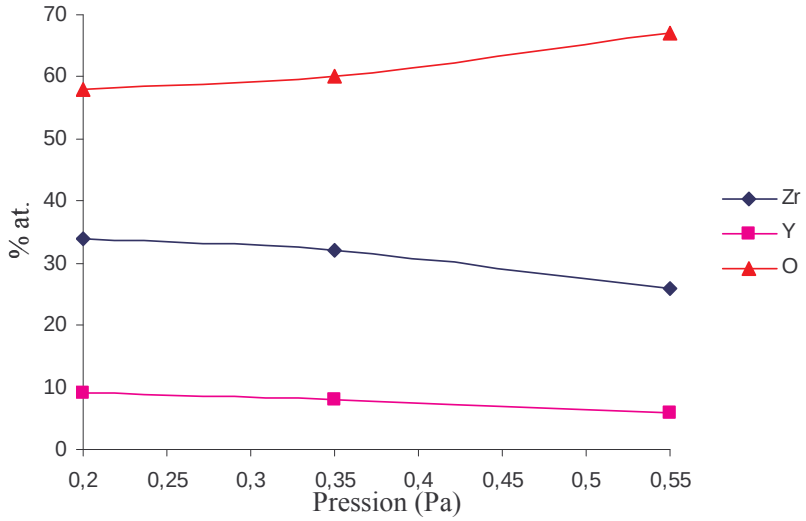



Figure III. 18 : Analyse par Spectroscopie Dispersive d'Energie en fonction de la pression pour des films de YSZ synthétisés sur substrat à 300°C

Les mesures d'impédance permettent de distinguer une seule contribution dans le diagramme de Nyquist [4,13]. D'après la représentation du logarithme de la résistance en fonction de la température (figure III.19), les films suivent un comportement de type Arrhénius. Leur énergie d'activation varie de 1 à 1,5 eV. Ces valeurs sont moins élevées que celles mesurées à partir de films synthétisés sur substrat non chauffé, mais restent néanmoins supérieures aux données de la littérature. Les valeurs de la résistance sont également moins importantes. Ces observations sont en accord avec les caractérisations structurales des films. Le chauffage favorise la croissance des grains, donc diminue la proportion de joints de grains qui sont des éléments bloquants. Ce comportement est conforté par la représentation de la fréquence de relaxation des revêtements dans le diagramme de Schouler [16, 17] (figure III.20). Les mesures électriques sont influencées par la composition des dépôts mais également par leurs morphologies (compacité et taille des grains).

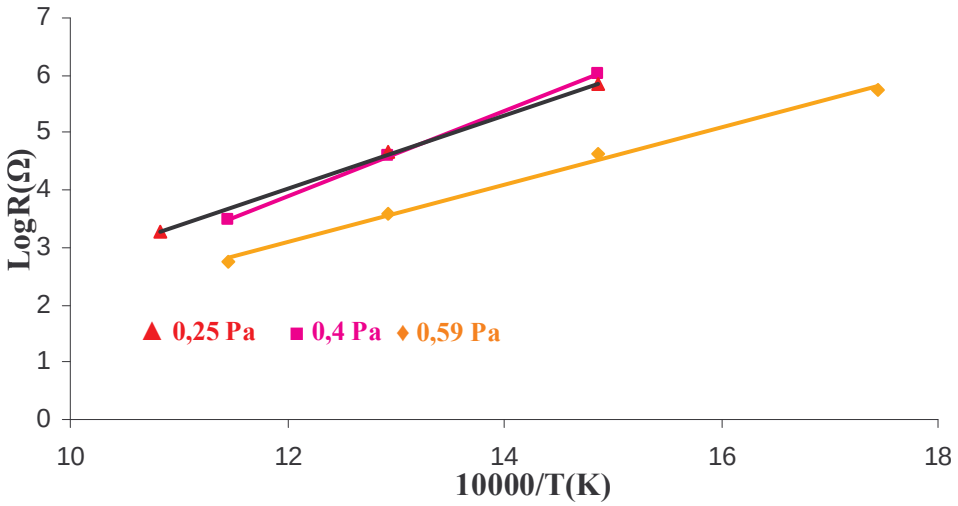



Figure III. 19 : Evolution du logarithme de la résistance des films de YSZ synthétisés sur substrat chaud (300°C) en fonction de l'inverse de la température et pour différentes pressions de travail. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430)

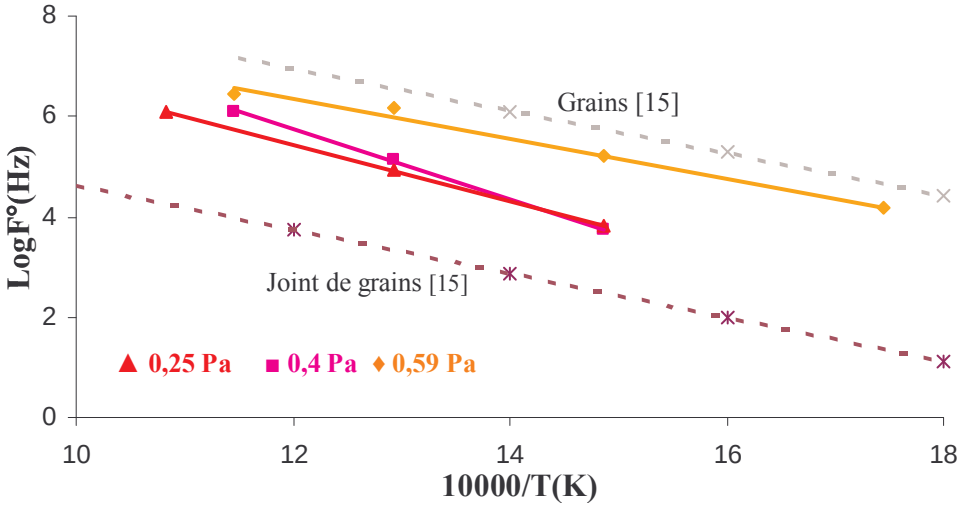



Figure III.20 : Comparaison du logarithme de la fréquence de relaxation des films de YSZ synthétisés sur substrat chaud en fonction de l'inverse de la température et de la pression de travail avec des mesures sur des pastilles frittées [15]. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430)

## III.2 Dispositif expérimental à deux magnétrons

L'enceinte de pulvérisation est modifiée en incluant deux magnétrons excentrés par rapport à l'axe du porte-échantillon en rotation (figure II.15). Ce changement de géométrie permet d'obtenir des revêtements homogènes en épaisseur et en composition sur des surfaces

plus importantes que lors de l'utilisation d'une cible unique avec un substrat fixe [19]. De plus, la pulvérisation de deux cibles offre une plus grande flexibilité sur la composition des films synthétisés. En pulvérisation cathodique, la modification de la géométrie du réacteur peut engendrer l'apparition de phénomène d'instabilité du régime de pulvérisation [7]. Dans un premier temps, une vérification de la stabilité du système est réalisée dans le nouveau dispositif expérimental. L'évolution continue de la tension et de la pression avec le débit d'oxygène illustrée figure III.21 traduit bien que le système présente toujours un comportement stable.

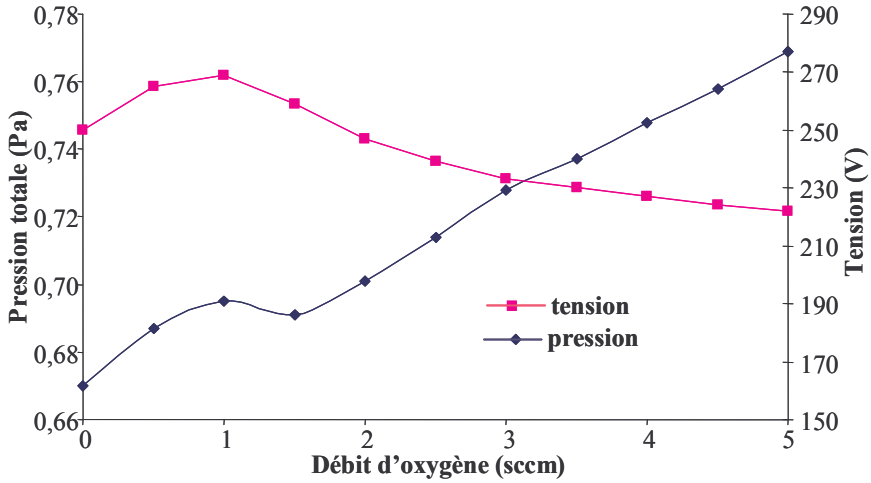



Figure III.21 : Evolution de la pression totale et de la tension en fonction du débit de gaz réactif pour la cible de Zr-Y (84-16 at%.) pulvérisée avec une intensité de 0,5 A pulsée à 20 kHz.

Il est également important de définir la distance de tir optimale pour l'obtention de la plus grande surface homogène possible. Les films étant synthétisés à partir d'une seule cible composée d'éléments de masses atomiques relativement voisines (Y et Zr), la distance de tir n'influence pas leur composition.

L'homogénéité des revêtements en épaisseur est déterminée à l'aide de leurs propriétés interférentielles [20] ; en réflexion, la couleur des dépôts est fonction de leur épaisseur. Des films ont alors été synthétisés pour différentes distances de tir sur un miroir métallique. La loi d'émission des éléments étant de type cosinus, si la distance de tir est trop faible, l'épaisseur maximale se trouve en face de la cible. Dans ce cas, un cercle d'une couleur apparaît face à la cible, avec un dégradé de couleur de part et d'autre (figure III.22). Au fur et à mesure que la distance augmente, le cercle devient un disque qui augmente de diamètre lorsque la distance de tir est proche de sa valeur optimale. Une fois la distance de tir idéale franchie, le diamètre du disque diminue avec l'augmentation de la distance de tir.

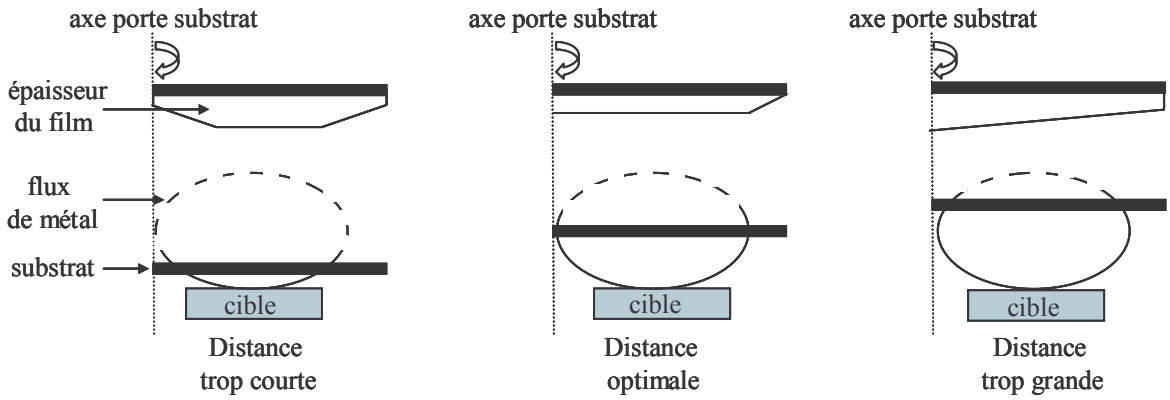



Figure III.22 : Evolution de l'épaisseur des revêtements en fonction de la distance de tir

Dans le cas de la pulvérisation de la cible de Zr-Y (84-16) % at., il apparaît que la distance de tir optimale se situe aux alentours de 4-5 cm.

### III.2.1 Comparaison des dispositifs expérimentaux

Les dépôts élaborés sous des pressions de 0,4 et 0,6 Pa avec le dispositif à une cible présentent les meilleures propriétés électrochimiques. De ce fait, des revêtements ont été élaborés dans les mêmes conditions avec la nouvelle géométrie de machine. Les épaisseurs des films déposés pendant une même durée, déterminées à l'aide du spectrophotomètre (figure III.23), sont respectivement égales à 1 et 0,26 µm pour des pressions de travail de 0,6 et 0,4 Pa. Dans le domaine des basses pressions, ce phénomène s'explique par la diminution de la vitesse de pulvérisation avec la pression. La valeur du coefficient d'extinction (k) est de l'ordre de $10^{-3}$ pour tous les films. Ces faibles valeurs traduisent que les revêtements sont transparents, donc complètement oxydés. L'indice de réfraction (n) n'est pas constant sur le domaine de longueurs d'onde du visible ; il varie de 2,12 à 2,01. L'ensemble des données optiques des dépôts est en accord avec la littérature [21-22].

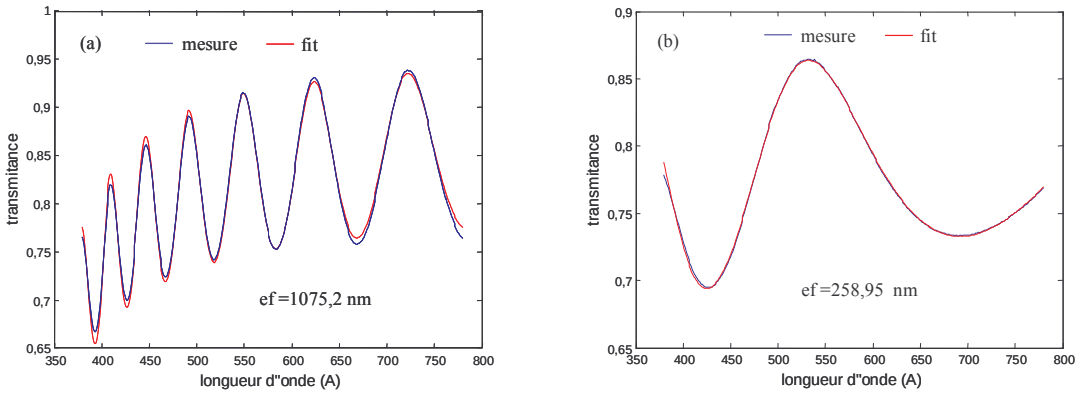



Figure III.23 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films synthétisés à 0,6 (a) et 0,4 (b) Pa

L'analyse de la structure des films par DRX est représentative de la structure cfc de la zircone (figure III.24). Le film élaboré sous une pression de 0,4 Pa ne présente que les raies (111) et (220) qui sont les plans diffractants d'intensité maximale de la structure cfc de la zircone. De plus, un décalage des pics est observé pour ce revêtement, ce point traduisant certainement la présence de contraintes internes. Cet effet avait déjà été observé pour le dépôt synthétisé sous une même pression dans la machine à un magnétron (cf. figure III.11). La micrographie MEB (figure III.25) montre que le faciès de rupture est plus dense et plus compact que celui du dépôt synthétisé dans la configuration à un magnétron (figure III.9). Cette modification est provoquée par la diminution de la distance de tir qui accroît l'énergie des espèces incidentes. L'épaisseur déterminée avec le faciès de rupture (figure III.25) est en accord avec celle obtenue à l'aide des données optiques du film.

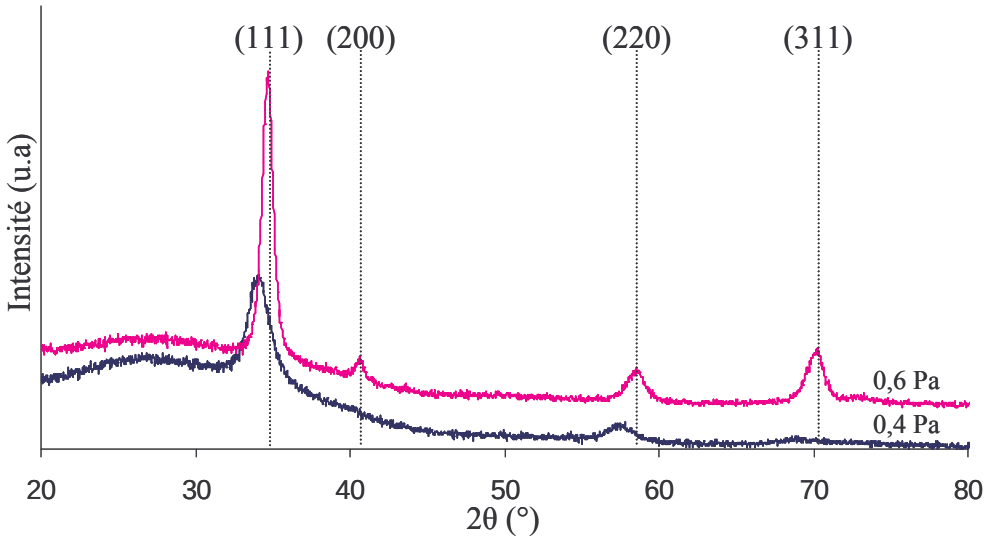



Figure III.24 : Diffractogrammes des rayons X réalisés sur lames de verre revêtues de YSZ élaboré sous une pression de 0,4 et 0,6 Pa à l'aide d'un diffractomètre en configuration Bragg Brentano (θ/2θ) équipé d'une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm)

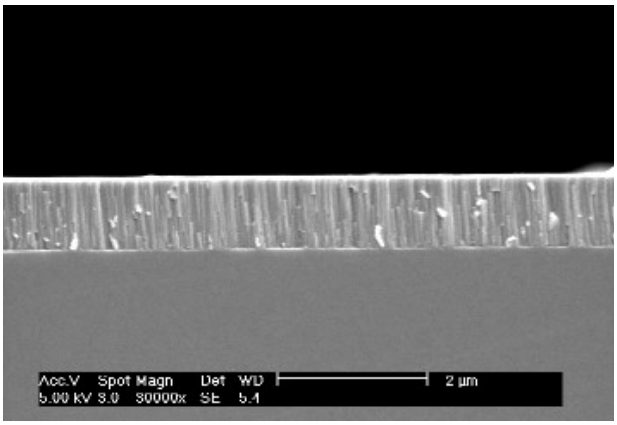



Figure III.25 : Micrographie au MEB du faciès de rupture du film de YSZ déposé à 0,6 Pa sur verre

De même que pour les dépôts obtenus avec la machine à un seul magnétron, les mesures électriques réalisées sur acier inoxydable (AISI 430) revêtu présentent une seule contribution relative à l'électrolyte dans le plan de Nyquist. L'évolution du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température suit une loi de type Arrhénius conforme aux résultats préalables (figure III.26). Il est possible de comparer les valeurs mesurées sur les échantillons synthétisés sur substrat froid et sur substrat chaud pour une pression de travail de 0,6 Pa car l'épaisseur du film est identique, aux erreurs de mesure près, pour les différentes expériences. Les valeurs de résistivité sont plus faibles que celles des précédents échantillons élaborés sur substrat froid et du même ordre de grandeur que ceux déposés sur substrat chaud. Cet effet est la conséquence de l'augmentation de compacité des revêtements induit par le chauffage (dépôt sur substrat chaud) ou par la plus forte énergie des espèces incidentes (distance cible-substrat plus courte dans la machine à deux magnétrons). La résistance est minimale pour le dépôt pulvérisé sous la plus faible pression (0,4 Pa). Deux effets peuvent être à l'origine de ce comportement. Le premier est lié à l'augmentation de la compacité induite par la plus faible pression de travail et le second provoqué par la plus faible épaisseur du film. Néanmoins, l'énergie d'activation mesurée est voisine pour les deux revêtements (~ 1,6-1,7eV), cette grandeur reste supérieure aux valeurs de la zircone stabilisée à l'yttrium citées dans la littérature [4, 14]. En comparant la fréquence de relaxation des films avec celle identifiée par E. Gourba [15] sur des pastilles frittées, il sera possible de déterminer le mécanisme dominant la migration de l'ion oxyde. Comme le montre la figure III.27, la conduction est gérée par les grains. Ce mode de transport est nettement plus rapide qu'un transport contrôlé par les joints de grains [18].

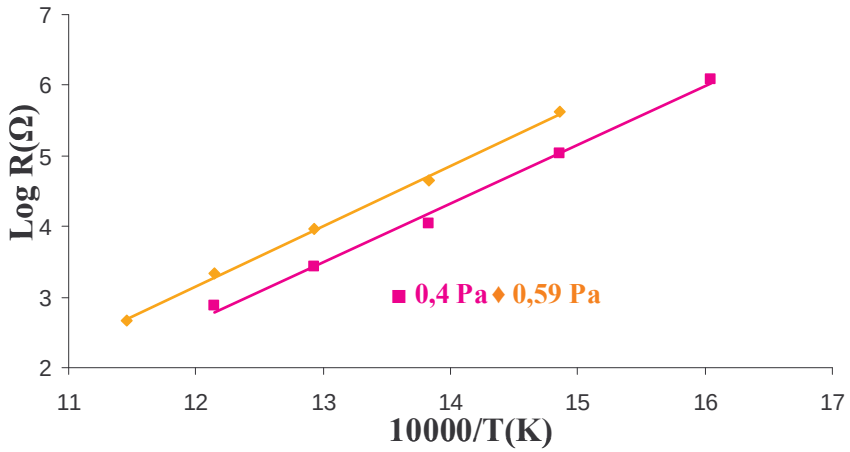



Figure III.26 : Evolution du logarithme de la résistance des films de YSZ en fonction de l'inverse de la température. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430)

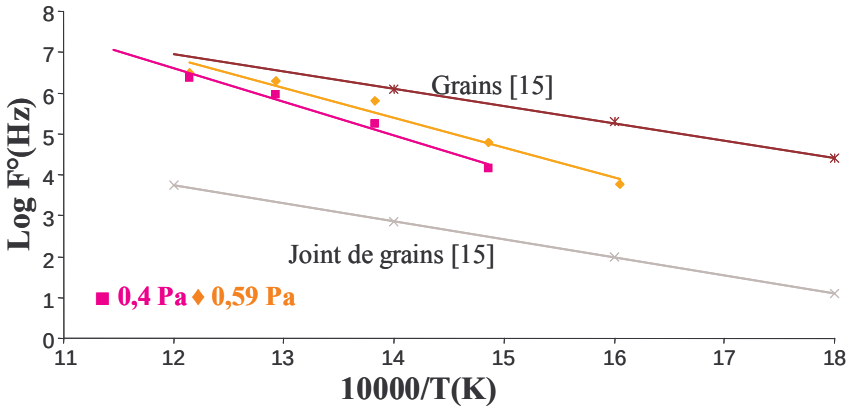



Figure III.27 : Comparaison des fréquences de relaxation des films de YSZ avec celles de pastilles frittées [15] en fonction de l'inverse de la température. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430)

En vue de l'application visée pour les films, l'épaisseur de ces derniers est trop faible. En utilisant les mêmes conditions de travail, des dépôts de plus fortes épaisseurs (~ 5 µm) sont réalisés. Pour ces derniers, des problèmes de tenue des revêtements sont apparus, dont l'origine peut provenir d'un problème d'adhérence entre le substrat et le film ou de contraintes intrinsèques excessives. L'adhérence du dépôt ne peut être mise en cause car la préparation des échantillons est la même que dans les précédentes expériences et, de plus, elle se trouve favorisée par la réalisation d'un décapage ionique avant la phase de pulvérisation. Par conséquent, ce problème est certainement lié à la présence de contraintes au sein des dépôts. Ce point est observé dans le paragraphe suivant.

### III.2.2 Etat de contrainte des films en fonction des conditions d'élaboration

En dehors de la polarisation des substrats, trois paramètres principaux influencent l'état de contrainte des films lorsque l'intensité de la décharge est maintenue constante : la pression de travail, la distance de tir et l'incidence de la vapeur métallique. La détermination des contraintes au sein des dépôts est obtenue avec la méthode décrite dans le chapitre II et l'utilisation de la formule de Stoney simplifiée. La littérature ne présente pas de résultats sur l'étude des contraintes en fonction des conditions de dépôt pour des films élaborés avec des magnétrons excentrés et un porte-substrat rotatif. A basse pression, dans le cas d'un

magnétron et d'un porte-substrat fixe, les contraintes de compression sont maximales en face du magnétron pour devenir en extension ou moins compressives à l'extérieur [23-24].

Dans un premier temps, le paramètre étudié est l'effet de la pression. Le dépôt synthétisé sous une pression d'environ 0,75 Pa (I= 0,5A+ pulse 20kHz et $D_{t-s}$= 4,5 cm) montre un comportement inattendu. La contrainte maximale de compression (~ -850 MPa) ne se trouve pas en face de la cible mais elle est excentrée du magnétron (figure III.28). Un tel niveau de contrainte est trop important pour pouvoir réaliser des films de forte épaisseur. Les contraintes de compression sont favorisées par la faible pression de travail et une incidence normale. Pour les minimiser, il faut donc augmenter la pression totale. Le comportement des films pulvérisés sous des pressions plus fortes est identique à celui élaboré sous 0,75 Pa. Le revêtement synthétisé sous une pression de 1,24 Pa (figure III.28) est légèrement en compression au centre du porte-substrat et en extension à l'extérieur. Il présente néanmoins une faible variation de l'intensité des contraintes le long du porte-substrat. De plus, il est nécessaire que la pression totale ne soit pas trop importante afin de pouvoir synthétiser des dépôts suffisamment denses pour répondre aux exigences d'étanchéité de l'application visée.

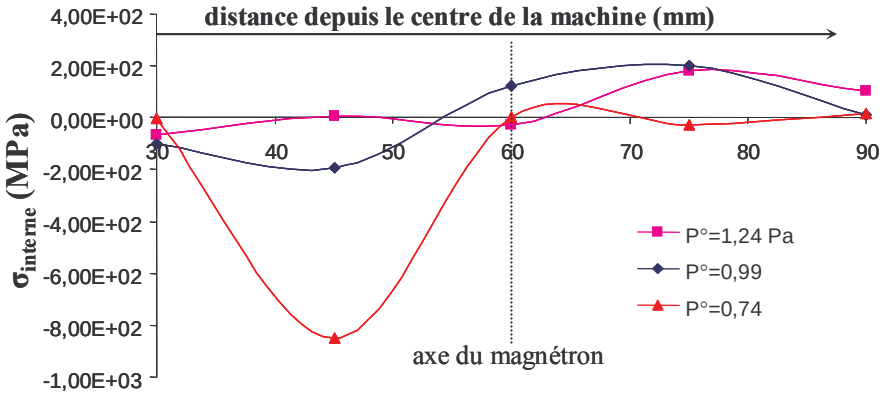



Figure III.28 : Estimation des contraintes internes au sein des films de YSZ en fonction de la pression totale pour une distance de tir de 4,5 cm et une intensité dissipée sur la cible de 0,5 A pulsée à 20 kHz

Ensuite, une nouvelle série a été effectuée sous une pression totale de 1,25 Pa en faisant varier la distance de tir entre 4 et 5 cm, plage optimale déterminée avec les propriétés optiques des dépôts pour ce qui concerne l'homogénéité en épaisseur des films. Comme le montre la figure III.29, une distance de tir de 4 cm permet d'obtenir des contraintes nulles. Ces paramètres seront utilisés par la suite pour réaliser des films de relativement forte épaisseur. Pour une distance de tir de 5 cm, le changement de la nature des contraintes internes selon la position des substrats vis-à-vis de la cible est conforme à la littérature [23-24]. Pour des distances inférieures à 5 cm, l'allure inattendue des courbes des contraintes

(déplacement du maximum de contraintes compressives vers l'intérieur du porte-substrat) pourrait être provoquée par une interaction entre le porte-substrat, le plasma et l'effet magnétron mais résulte notamment de l'incidence moyenne des espèces qui dépend particulièrement de la distance de tir. Ne trouvant pas de cas similaires dans la littérature et ayant déterminé des conditions de travail acceptables pour réaliser des revêtements épais, ce point n'a pas été approfondi au cours de cette étude.

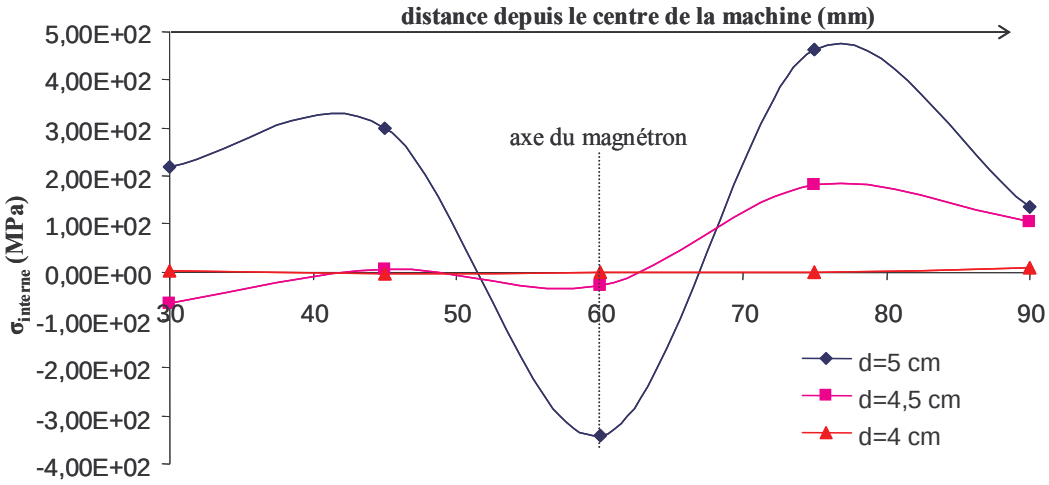



Figure III.29 : Influence de la distance de tir sur les contraintes internes dans les revêtements de YSZ pour une pression totale de travail de 1,25 Pa et une intensité de 0,5 A pulsée à 20 kHz dissipée sur la cible

### III.2.3 Dépôt de forte épaisseur dans les conditions optimales

Pour réaliser les revêtements de forte épaisseur, l'intensité de la décharge est de 0,5 A avec une fréquence de pulsation de 20 kHz, une distance de tir de 4 cm, un débit d'oxygène de 2,6 sccm et un débit d'argon qui assure une pression totale de 1,25 Pa. Des revêtements de différentes épaisseurs sont ainsi synthétisés dans ces conditions opératoires.

L'analyse par diffraction des rayons X du dépôt le plus épais est significative de la structure fluorine de la zircone (figure III.30). L'observation au MEB de son faciès de rupture, déposé sur un cermet de Ni-8YSZ (matériau d'anode des SOFC), présente une morphologie compacte avec peu de défauts (figure III.31). L'épaisseur du film le plus épais mesurée au profilomètre tactile est de 4,9 µm, cette valeur est en accord avec l'épaisseur déterminée au MEB (figure III.31).

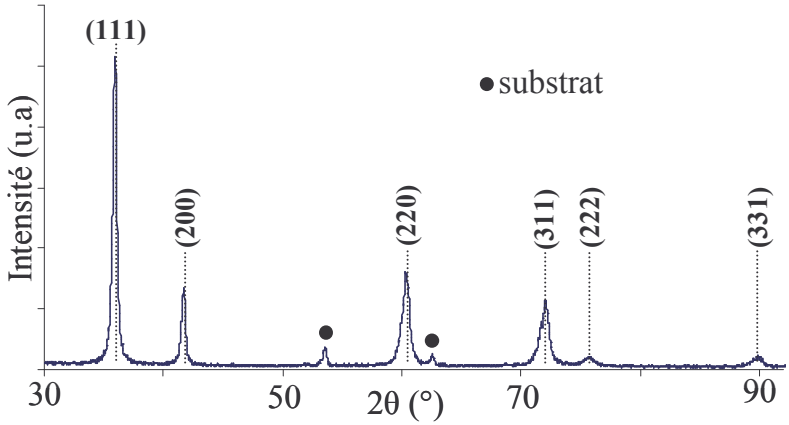



Figure III.30 : Diffractogramme des rayons X en incidence fixe de 4° obtenue à l'aide d'une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm) d'un film de YSZ déposé sur un cermet de Ni-8YSZ

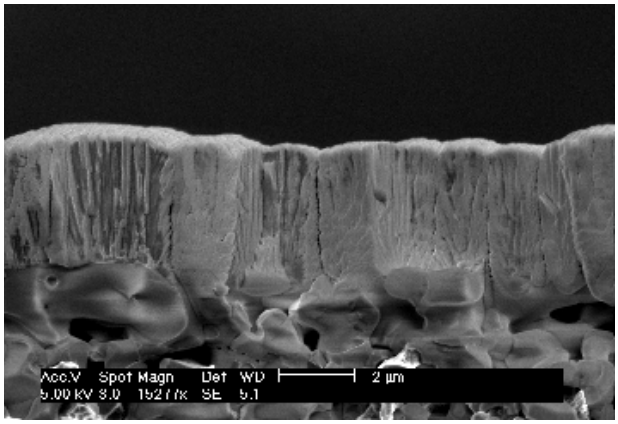



Figure III.31 : Micrographie de MEB du faciès de rupture d'un film de YSZ déposé sur un cermet de Ni-8YSZ

La caractérisation électrique des dépôts est réalisée sur une gamme de fréquence de 10 MHz à 0,1 Hz avec 11 points par décade et une amplitude de courant alternatif de 100 mV. L'ensemble des mesures est effectué sous air à la pression atmosphérique, de 300° à 800°C. Une seule contribution caractérise la réponse de l'électrolyte [11], la représentation dans un diagramme de Schouler [16,17] de la fréquence de relaxation des revêtements permet d'identifier le mécanisme dominant la conduction de l'ion oxyde. Comme le montre la figure III.32, la diffusion de l'ion oxyde est dominée par un mécanisme granulaire. Ce comportement est moins marqué que pour les précédents films, ceci est induit par une pression de travail plus importante pour autoriser la synthèse de films de forte épaisseur, tributaires de leur état de contrainte.

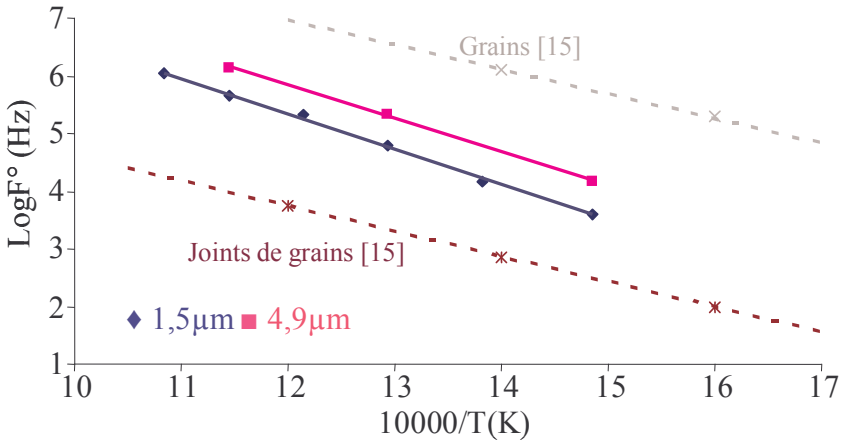



Figure III.32 : Comparaison dans un diagramme de Schouler de la fréquence de relaxation des films de YSZ avec des pastilles frittés de 3,6 mm d'épaisseur. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en Ni-8YSZ

Le logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température est représenté sur la figure III.33 en fonction du nombre de cycles de chauffage. La linéarité de cette courbe traduit un mécanisme thermiquement activé suivant une loi de type Arrhénius, dont la pente est caractéristique de l'énergie d'activation. Sa valeur pour le film le plus épais évolue de 1,17 pour la première montée en température pour se stabiliser aux alentours de 1,03 eV pour les cycles suivants. Cette dernière valeur est proche des données théoriques de la zircone massive stabilisée sous la structure cubique (~ 1eV) [4,14]. Pour le revêtement le plus mince, l'énergie d'activation décroît de 1,32 à 1,15 eV au cours des différents cycles de chauffage. La résistance de ces deux revêtements est du même ordre de grandeur que les précédents. Elle est légèrement supérieure pour le film le plus mince, en accord avec les observations de Srivastava et al. [25] sur des films de YSZ élaborés par la même technique. La pulvérisation cathodique magnétron est une technique hors équilibre d'un point de vue thermodynamique. De ce fait, l'évolution des mesures électriques est attribuée à une mise à l'équilibre des dépôts par un phénomène de cristallisation de ce dernier. L'affinement de la largeur des pics sur les diffractogrammes des rayons X avant et après la mesure (figure III.34) traduit un grossissement des grains. L'observation au MEB du faciès de rupture ne montre pas d'évolution significative de la morphologie après les mesures d'impédance (figure III.35).

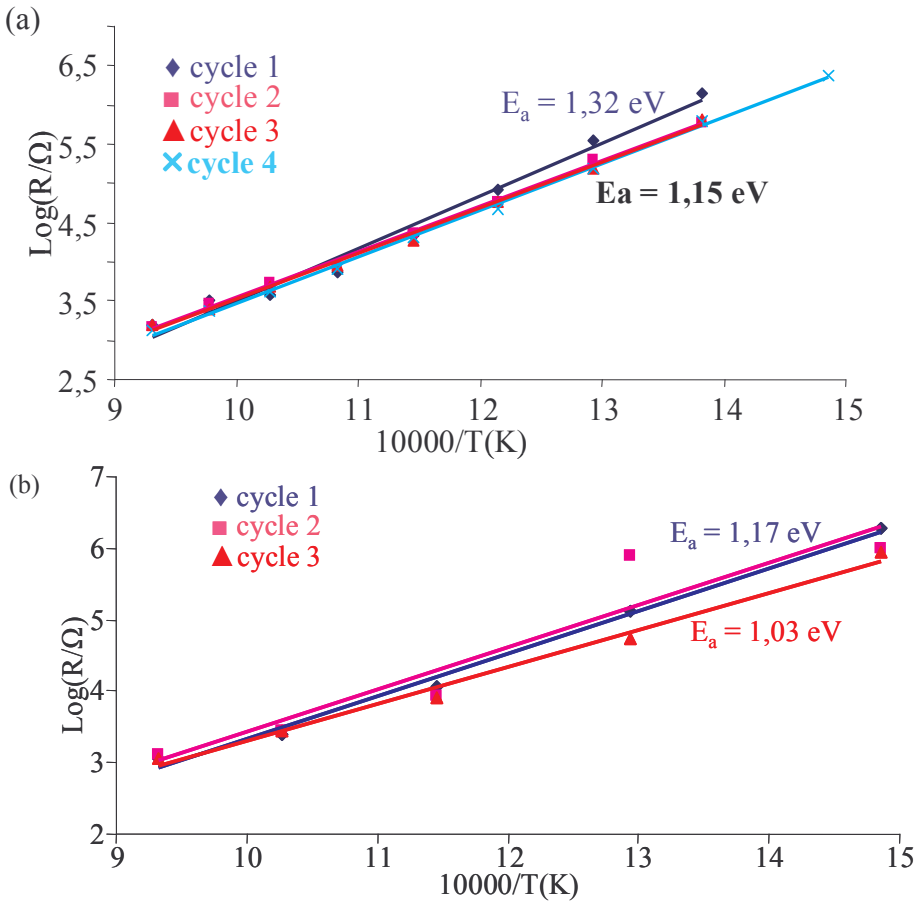



Figure III.33 : Evolution de la résistance en fonction de la température et du nombre de cycles pour les films de YSZ de 1,5 µm (a) et de 4,9 µm (b) d'épaisseur. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, de 10 Mhz à 0,1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en Ni-8YSZ

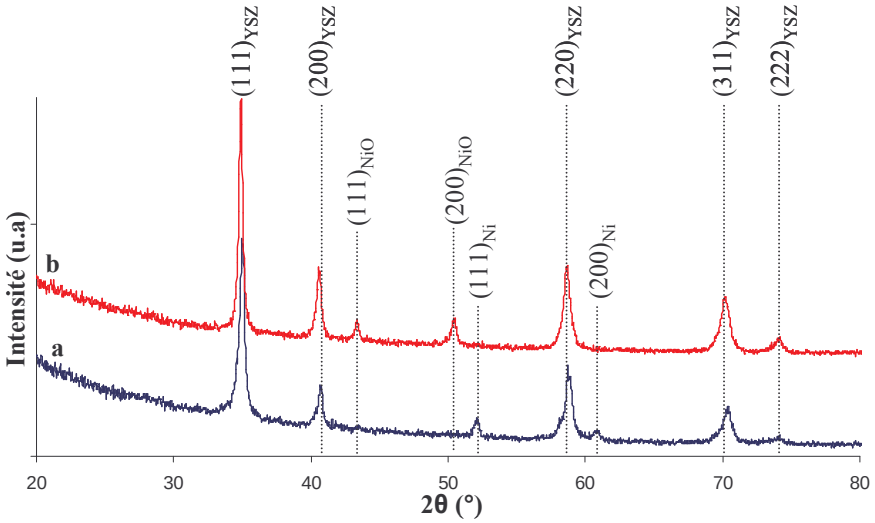



Figure III.34 : Diffractogrammes des rayons X obtenus avec une anticathode en cobalt (λ = 0,17889nm) sous une incidence fixe de 4° avant (a) et après (b) les mesures d'impédance pour le film de YSZ d'épaisseur 1,5 µm

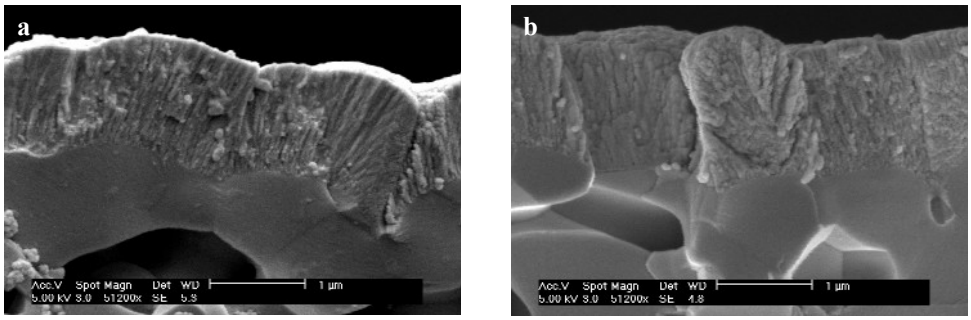



Figure III.35 : Micrographie de MEB du faciès de rupture avant (a) et après (b) les mesures d'impédance pour le film d'épaisseur 1,5 µm de YSZ déposé sur cermet de Ni-8YSZ

Après les tests électriques, un changement de couleur du gris au vert est observé au niveau de l'anode, ce comportement étant caractéristique de l'oxydation du nickel du fait de la réalisation des mesures sous air. L'oxydation du nickel est défavorable aux résultats des mesures d'impédance car il devient de moins en moins conducteur. Malgré cela, une amélioration du comportement du film est observée. Il apparaît donc que la cristallinité du revêtement est essentielle dans l'obtention de bonnes propriétés électriques. Par conséquent, il faut noter que les résultats déterminés sont donc moins bons que les valeurs "réelles" car la contribution résistive de l'électrode est prise en compte dans les mesures.

Les mesures sous atmosphère contrôlée étant possibles avec la cellule électrochimique mise en place. Une série de tests a donc été menée en milieu réducteur sur le film le plus épais. Le gaz utilisé, de l'argon très pur, permet de réaliser des mesures sous des pressions partielles d'oxygène variant de $10^{-7}$ à l'atmosphère. Le débit imposé est de 2,18 L/h. Comme le montrent les figures III.36 et III.37, les propriétés électriques du film n'évoluent pas avec la pression partielle d'oxygène. Ceci traduit donc que YSZ est stable sur cette gamme de pression et que la conductivité est purement ionique. De plus, les fréquences de relaxation sont du même ordre de grandeur que pour les mesures effectuées sous air. Pour ces dernières, il a été montré que le mécanisme dominant la conduction est de type "grain". Il apparaît donc, quelque soit la pression partielle d'oxygène imposée, la migration de l'ion oxyde est de type granulaire.

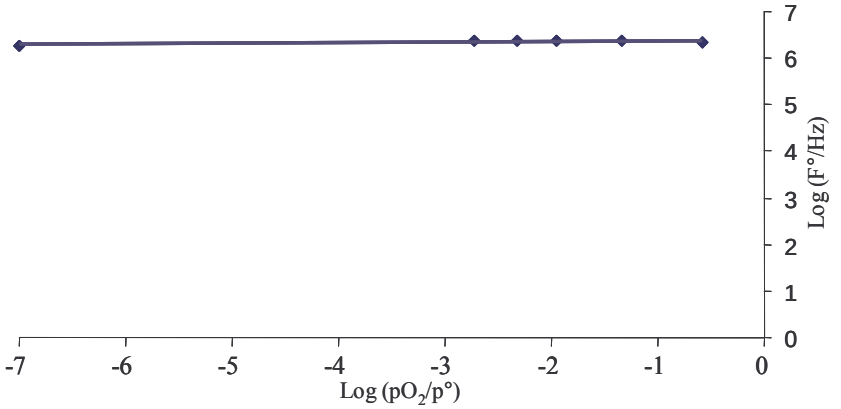



Figure III.36 : Evolution du logarithme de la fréquence de relaxation du film de YSZ en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour une température de mesure fixe de 600°C. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous atmosphère contrôlée créée à l'aide de la pompe électrochimique, de 10 Mhz à 1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en Ni-8YSZ

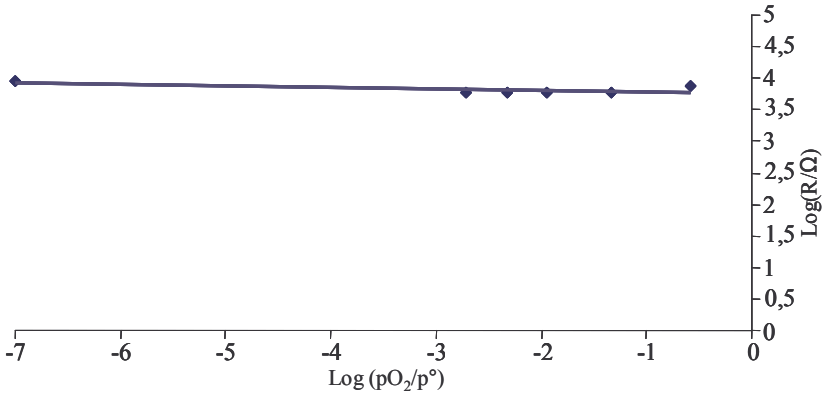



Figure III.37 : Evolution du logarithme de la résistance du film de YSZ en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour une température de mesure fixe de 600°C. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous atmosphère contrôlée créée à l'aide de la pompe électrochimique, de 10 MHz à 1 Hz avec 11 points par décade, amplitude du signal AC de 100 mV, sur un substrat en Ni-8YSZ.

### III.2.4 Relations entre structure de la zircone et teneur en yttrium

L'ajout d'yttrium stabilise les phases "haute température" de la zircone à la température ambiante. En ajustant le taux de dopant, il est possible d'obtenir les phases monoclinique, quadratique ou cubique. Des études récentes suggèrent que la structure quadratique présente une conductivité ionique de l'ion oxyde supérieure à celle de la forme cubique pour la température de fonctionnement des IT-SOFC [10, 26].

Dans un premier temps, il faut déterminer les conditions de dépôt pour obtenir la structure quadratique. Les films sont réalisés avec la cible de Zr-Y (84-16) % at. et une cible

de Zr. Pour ajuster la teneur en yttrium, l'intensité de la cible de Zr-Y est maintenue constante à 0,5 A pulsé à 33 kHz et l'intensité sur la cible de Zr varie de 0,6 à 1 A. Ce domaine d'intensité est choisi en fonction de la vitesse dépôt de chaque cible. Les conditions de dépôt sont une distance de tir de 5 cm pour chaque cible, un débit d'argon de 30 sccm et un débit d'oxygène de 6 sccm qui assure une pression totale de 0,6-0,7 Pa.

La composition des films est déterminée par Spectroscopie Dispersive d'Energie. La teneur en yttrium diminue avec l'augmentation de l'intensité dissipée sur la cible en zirconium (figure III. 38.a) mais le taux d'yttrium demeure trop important pour obtenir la phase quadratique seule. D'après F.Boulc'h, la phase quadratique existe pour une concentration molaire en $Y_2O_3$ allant de 2 à 4 % [10]. Ces mesures ont montré une bonne homogénéité, aux précisions du détecteur EDS près, sur une grande surface (figure III. 38.b). Les mesures optiques des films mettent en évidence que l'indice de réfraction décroît avec la diminution du taux d'yttrine et que le coefficient d'extinction est de l'ordre de $10^{-3}$ [21-22] (figure III. 39). G. Garcia et al. ont observé un comportement similaire quand la teneur en yttrine varie de 3 à 12 % molaire [27]. En revanche, M. Boulouz et al. ont observé une diminution de l'indice optique lorsque la teneur en yttrine croît dans une structure cubique [21]. En conclusion, la valeur de l'indice de réfraction dépend de la compacité [21-22,27] et de la structure des dépôts [21].

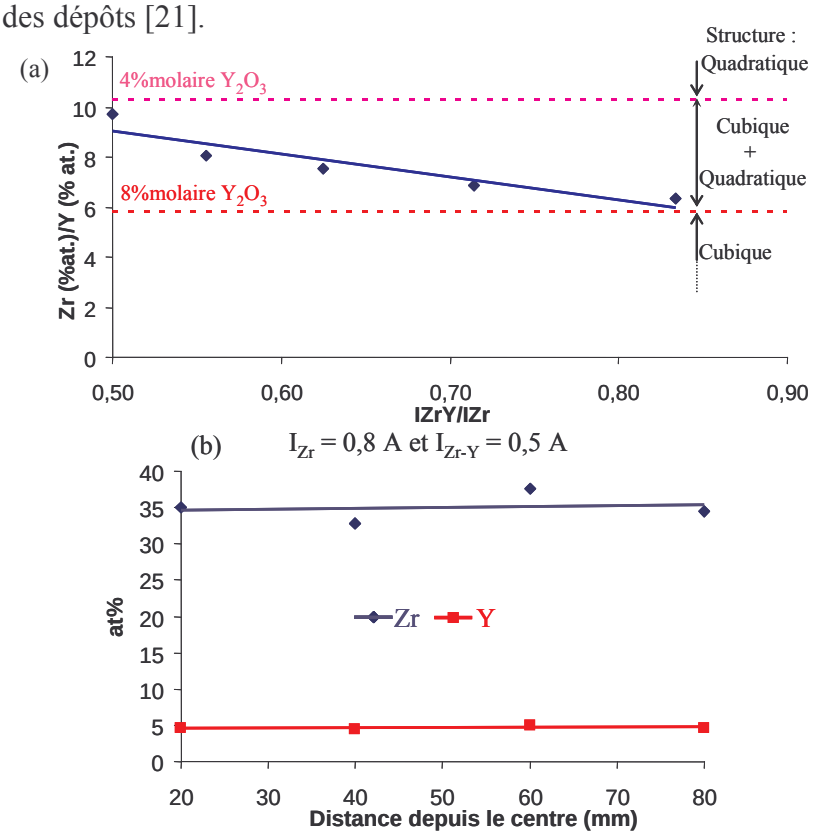



Figure III. 38: Analyse EDS des films de YSZ en fonction des rapports d'intensité (a) et de la distance à l'axe du porte échantillon (b)

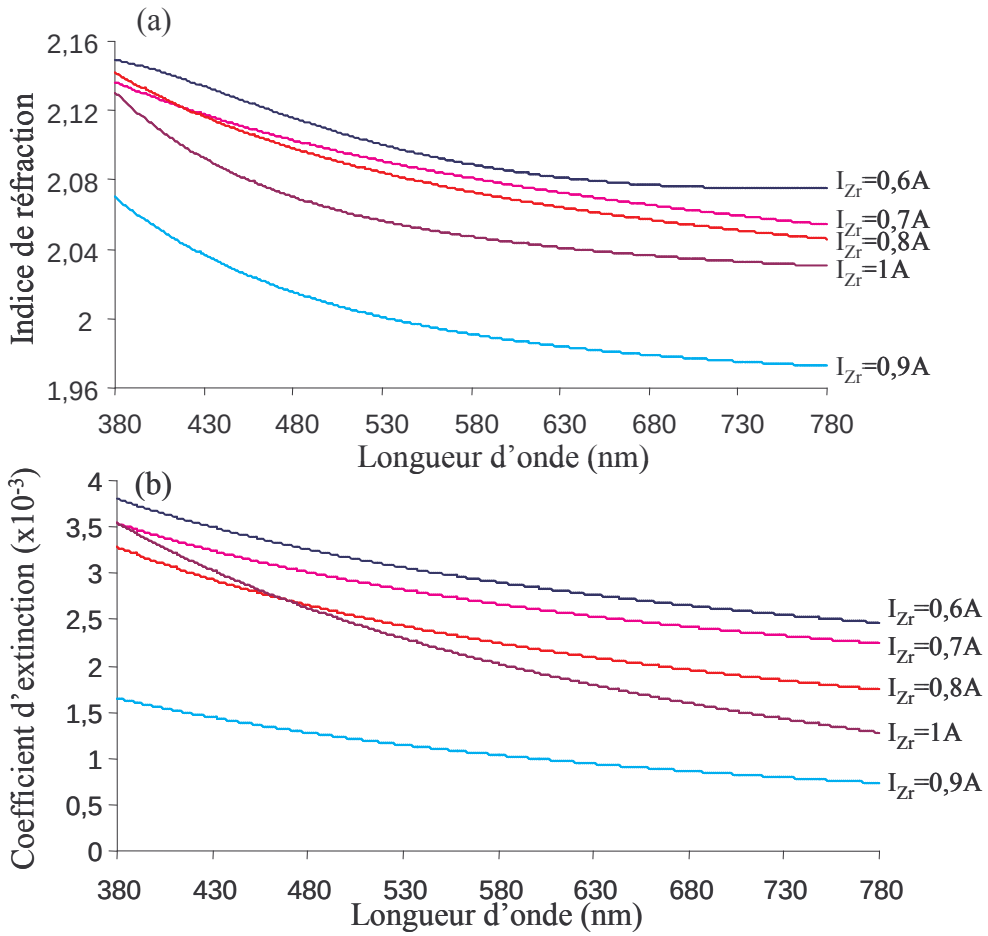



Figure III. 39: Indice de réfraction (a) et coefficient d'extinction (b) sur le spectre du visible pour les films de YSZ en fonction de l'intensité dissipée sur la cible en zirconium

L'analyse par DRX des revêtements de teneur en yttrium variable (figure III.40) montre la présence de la forme cubique lorsque l'intensité appliquée sur la cible de Zr vaut 0,6 A, puis monoclinique quand l'intensité de la cible de Zr est égale à 1 A. Pour les autres films, il est difficile de déterminer de façon précise la nature de la structure. La mise en place de la spectroscopie RAMAN (figure III.41) a permis de conforter les résultats obtenus par DRX et de lever l'imprécision sur les revêtements synthétisés avec une intensité sur la cible de Zr variant de 0,7 à 0,9 A. En effet, pour ces derniers, les spectres RAMAN sont caractéristiques de la signature d'un mélange des structures cubique et quadratique. Ces deux techniques utilisées étant des méthodes de caractérisation macroscopique, l'emploi du Microscope Electronique en Transmission permet d'atteindre des données microscopiques relatives aux films. Ainsi, cette technique a révélée la présence de phase quadratique dans le dépôt pulvérisé avec une intensité de 0,6A sur la cible de Zr (figure III. 42), structure non décelée en spectroscopie RAMAN ni en DRX, puis elle a appuyé les analyses des autres dépôts (figure III. 42). Les micrographies en fond clair (figures III.42 b,d,h) et en fond sombre

(figures III.42 c,e,i) montrent que les films sont constitués de petit grains et les diagrammes de diffraction électronique (figures III.42 a,d,g) présentent un effet de texture dans les films. Au vu de l'analyse de la composition, la structure monoclinique n'aurait pas dû être rencontrée. Sa présence, dans le film élaboré avec une intensité de 1 A, peut être expliquée par deux phénomènes. Le premier est induit par la technique PVD qui ne suit pas les diagrammes de phase et permet l'obtention de phases hors équilibre d'un point de vue de la thermodynamique. Le second est l'état de contrainte des films qui peut modifier la stabilité ou la présence de certaines phases de la zircone [1]. D'après l'étude décrite au paragraphe III.2.2 les films sont en effet soumis à des contraintes de compression.

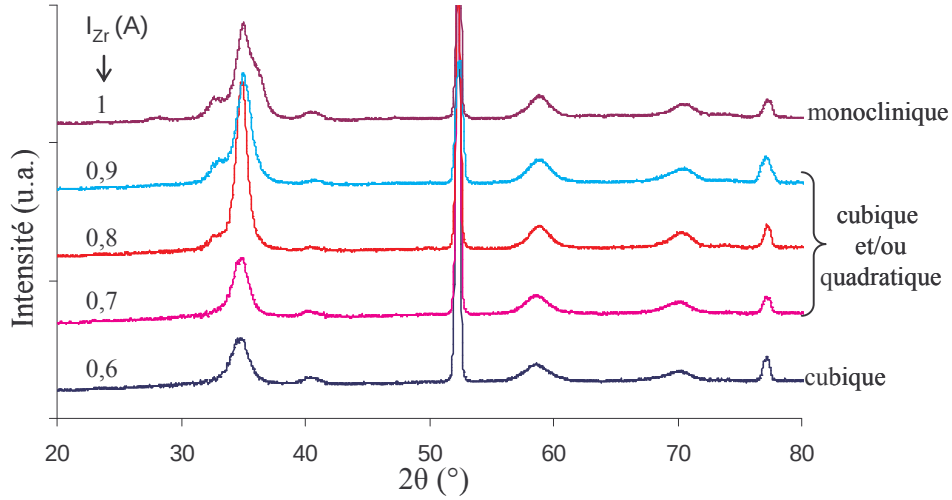



Figure III.40 : Diffractogrammes des rayons X sous un angle fixe de 4° avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889 nm) de revêtements de YSZ obtenus pour différentes intensités dissipées sur la cible en zirconium

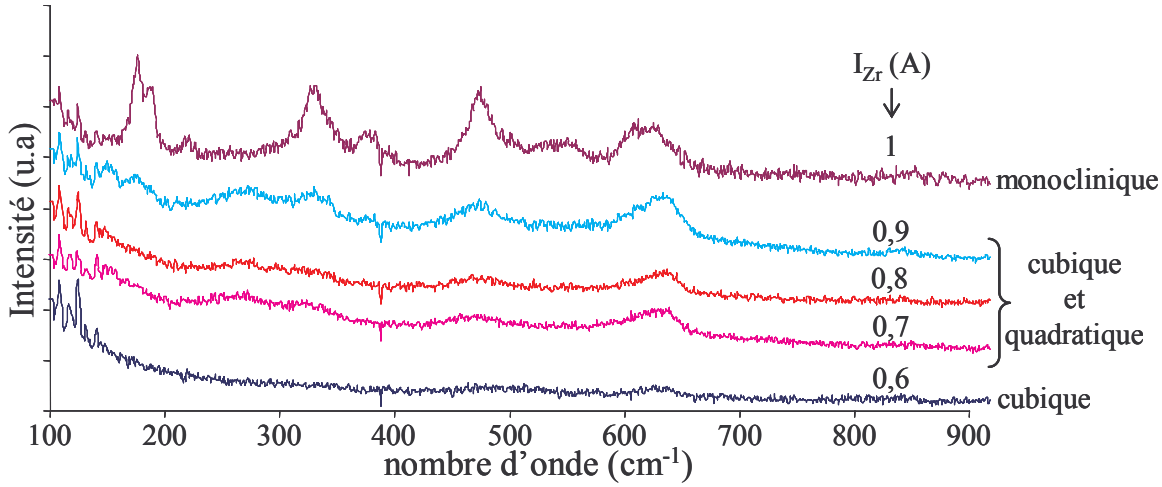



Figure IIII.41: Spectres RAMAN réalisés sur les films de YSZ avec la raie verte d'un laser à l'argon (514,53 nm) sous une puissance de 20 mW pour différentes intensités dissipées sur la cible en zirconium

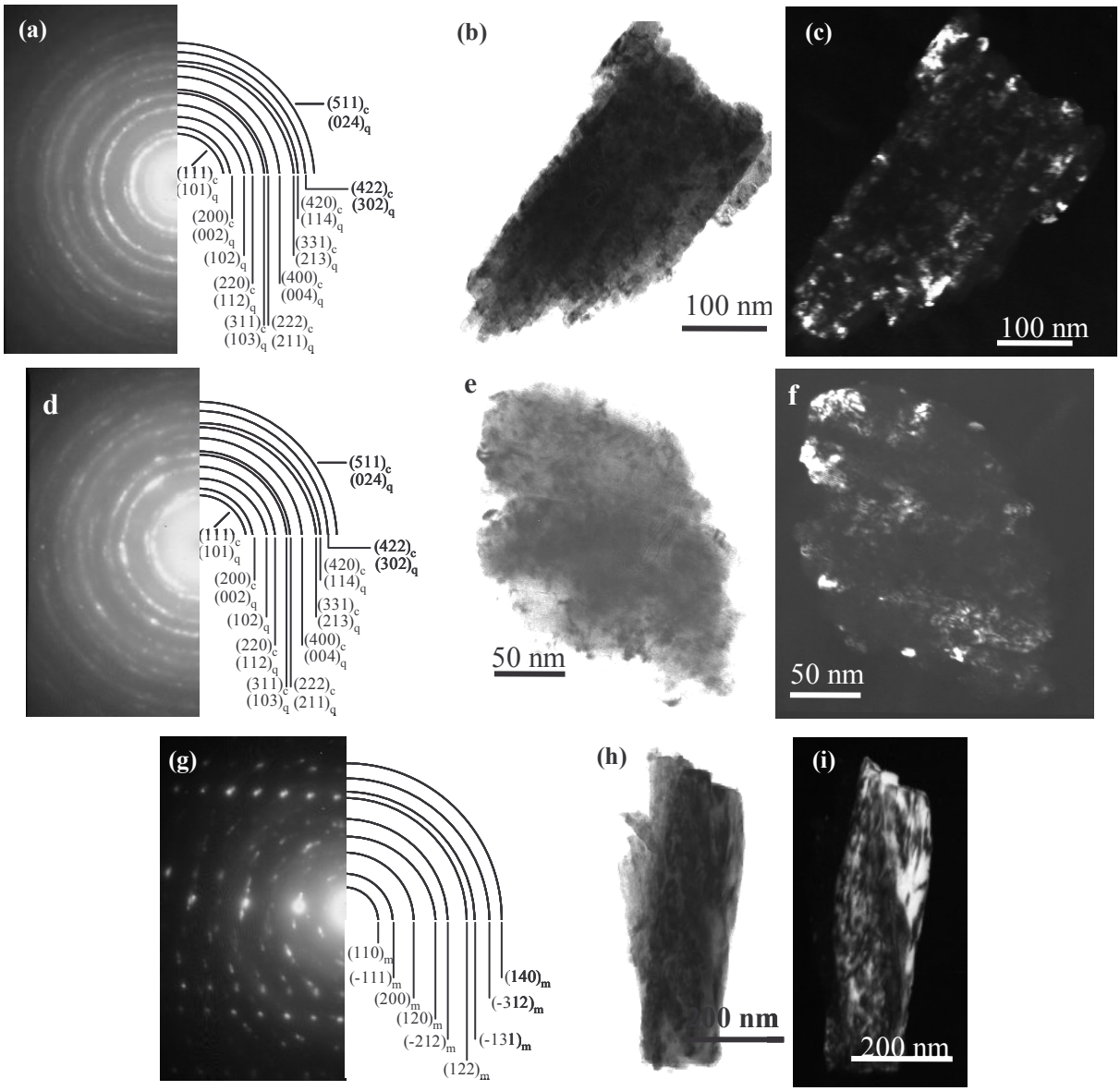



Figure III.42 : Diagrammes de diffraction électronique des échantillons de YSZ élaborés avec $I_{Zr}$= 0,6 A (a), 0,7 A (d) et 1 A (g). Les images en fond clair des zones correspondantes sont respectivement (b), (e), (h) et les images en fond sombre sont (c), (f) et (i). [c =cubique, q = quadratique et m = monoclinique]

Au regard des premiers résultats, il est estimé que l'intensité nécessaire est respectivement de 0,69 A (pulsé à 20kHz) pour la cible en Zr et de 0,31 A (pulsé 20kHz) pour la cible en Zr-Y. L'analyse EDS de ce revêtement révèle que le rapport des pourcentages atomiques de Zr sur Y est égal à 13, ce qui correspond au domaine de stabilité de la phase quadratique [10]. Cependant, les analyses par spectrométrie RAMAN (figure III.43) et par DRX (figure III.44.a) sont représentatives de la structure monoclinique. La stabilisation des différentes formes allotropiques de la zircone dépend de la composition mais également de l'état de contrainte du film [1] et de la taille des particules [10]. Pour diminuer le taux

d'yttrium, des échantillons ont été synthétisés avec une intensité de 0,8 A dissipée sur la cible de Zr et de 0,2 A sur celle de Zr-Y, avec une fréquence de pulsation de 50 kHz sur chaque cible. La pression de travail varie de 1,25 Pa à 4,5 Pa, ce qui est propice à l'apparition de contraintes d'extension au sein du film. Il a été montré que la composition des films n'évolue pas sur ce domaine de pression de travail [28]. La modification de la pression est obtenue en ajustant le débit d'argon et en maintenant le débit d'oxygène constant à 6 sccm. Les pics à 28° et 32° sur les diffractogrammes des rayons X de la figure III.44 (b, c, d) mettent en évidence la présence de la phase monoclinique pour les différentes pressions utilisées. La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (figure III.44) avec l'augmentation de la pression de travail traduit une augmentation de la taille des grains. Or, la phase quadratique est stabilisée par des petits grains [10]. Les contraintes d'extension sont donc plutôt favorables à la structure monoclinique.

Par conséquent, il serait intéressant de mettre en place une nouvelle série d'expériences ayant pour but de réaliser des revêtements possédant des contraintes de compression. Pour cela il faudrait diminuer la pression de travail et/ou polariser le porte-substrat.

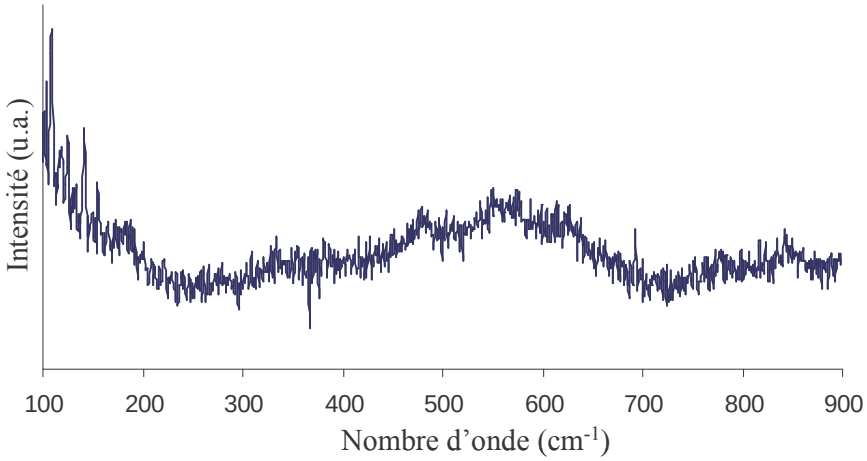



Figure III.43 : Spectre RAMAN réalisé avec la raie verte d'un laser à l'argon (514,53 nm) sous une puissance de 20 mW pour le film de YSZ élaboré avec $I_{Zr}$= 0,61 A et $I_{Zr\text{-}Y}$=0,39 A

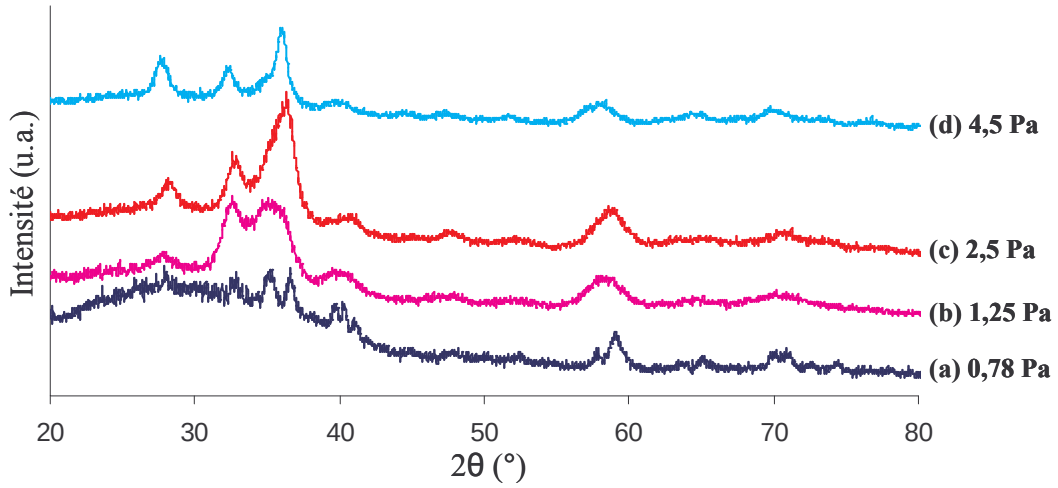



Figure III.44 : Diffractogrammes des rayons X réalisés sous un angle fixe de 4° avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm) pour les films de YSZ déposés avec $I_{Zr}$= 0,61 A et $I_{Zr-Y}$=0,39 A (a) et $I_{Zr}$= 0,8 A et $I_{Zr-Y}$= 0,2 A sous une pression de travail de 1,25 Pa (b), 2,5 Pa (c) et 4,5 Pa (d)

## III.3 Conclusion

Des films à base de zircone ont été synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles métalliques de zirconium et de zirconium yttrié (84-16 % at.) en présence d'un plasma réactif argon-oxygène. La régulation en courant de la décharge stabilise le régime de pulvérisation et la mise en place de l'IOT a permis de déterminer le débit optimal d'oxygène pour obtenir des films transparents, donc supposé "stoechiométriques" par abus de langage. L'ensemble des couches a été élaboré sur des lames de verre, de l'acier inoxydable (AISI 430) et sur des anodes de SOFC (cermet de Ni-8YSZ).

Dans un premier temps, des revêtements ont été élaborés dans la machine à un magnétron avec la cible de Zr-Y. Les dépôts sont exempts de contraintes, présentent une bonne homogénéité en épaisseur et cristallisent sous la structure cubique à faces centrées de la zircone. L'aspect colonnaire des films croît avec la pression de travail, mais cette dernière n'a pas d'influence sur leur composition. Les propriétés électriques suivent une loi de type Arrhénius avec une énergie d'activation variant de 1,2 à 1,7 eV en fonction des conditions de dépôts. Ces valeurs sont supérieures à celle de la littérature (1 eV). Le mécanisme dominant la conduction de l'ion oxyde est de type "grain" pour les couches les plus denses et la contribution des joints de grains est de plus en plus marquée avec l'augmentation de la porosité des dépôts. Un contrôle de la migration de l'ion oxyde par les grains est favorable pour l'application électrolyte solide des SOFC, car plus rapide qu'un contrôle par les joints de

grains. Des dépôts sur substrats chauds ont mis en évidence l'importance de la cristallisation des couches sur les mesures électriques. La taille de grains de revêtements synthétisés à 300°C est plus grande que celle des couches élaborées à l'ambiante. Ceci induit qu'une contribution du matériau est plus marquée avec une énergie d'activation de 1 à 1,5 eV et plus proche des valeurs théoriques que celle des films déposés sur substrat froid.

L'ajout d'un second magnétron au sein du réacteur de pulvérisation a modifié les conditions de dépôts. L'homogénéité en épaisseur et en composition est améliorée mais des contraintes sont apparues au sein des revêtements. En utilisant la méthode de Stoney, la pression de travail et la distance de tir ont été déterminées pour minimiser les contraintes et permettre la réalisation de films relativement épais. L'indice de réfraction varie de 2,16 à 1,96 sur le domaine du visible et le coefficient d'extinction est de l'ordre de $10^{-3}$. Ces valeurs sont en accord avec la littérature. La structure des films est de type cfc et les propriétés électriques sont contrôlées par les grains et montrent une dépendance vis-à-vis des cycles de chauffage avec l'énergie d'activation qui se stabilise à 1 eV après 3 cycles. Sur la gamme de pression partielle d'oxygène testée, la zircone stabilisée à l'yttrium se comporte comme un conducteur purement ionique. La structure quadratique de la zircone n'a pas été élaborée seule avec les deux cibles (Zr et Zr-Y) ; il demeurait toujours la présence de la phase cubique en faible proportion. En effet, la structure quadratique est fonction de la teneur en yttrium, de la taille des grains et des contraintes (compression) des films, paramètres partiellement interdépendants dans le procédé de pulvérisation cathodique. Il faudrait poursuivre ce point d'étude en réalisant une série d'expériences pouvant répondre à ces trois critères.

## III.4 Références bibliographiques – chapitre III

[1] B. Stauder, thèse doctorale de l'INPL, 1994, Nancy

[2] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics, 52, (1992), 23-32

[3] Y. Suzuki, Solid State Ionics, 81, (1995), 211-216

[4] E. Wazenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, Solid State Ionics, 164, (2003), 121-129

[5] P. Fedtke, M. Wienecke, M-C. Bunescu, T. Barfels, K. Diestung, M. Pietrzak, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, (2004), 626-632

[6] F. Perry, P. Pigeat, A. Billard, C. Frantz, Thin Solid Films, (accepté)

[7] F. Lapostolle, thèse doctorale de l'INPL, 2001, Nancy

[8] T. Yamazaki, K. Matsuda, H. Nakatani, Japan Journal of Applied Physic, 29, (1990), 1304

[9] E. Ivers-Tiffé, A. Weber, D. Herbstritt, Journal of the European Ceramic Society, 21, (2001), 1805-1811

[10] F. Boulc'h, thèse doctorale de l'INPG, 2002, Grenoble

[11] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, (2004), 633-637

[12] J.E. Bauerle, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, (1969), 2657-2670

[13] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, Solid State Ionics, 151, (2002), 111-121

[14] C-C. T.Yang, W-C.J. Wei, A. Roosen, Materials Chemistry and Physics, 81, (2003), 134-142

[15] E.Gourba, Thèse ENSCP-Université de Paris 6, (2004)

[16] H.Bernard, Thèse INPG-Grenoble, (1980)

[17] E.Schouler, Thèse INPG-Grenoble, (1979)

[18] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burgraaf, Solid State Ionics, 6, (1982), 159-170

[19] D. Horwat, A. Billard, Ionics, 11, (2005), 120-125

[20] A. Billard, F. Perry, Verre 11, (2005), 22-26

[21] M. Boulouz, F. Tcheliebou, A. Boyer, Journal of the European Ceramic Society, 17, (1997), 1741-1748

[22] S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Nardin, Materials Science and Engineering B, 57, (1998), 28-39
[23] D.W. Hoffman, Journal of Vacuum Science and Technology A., 12, (1994), 953-961

[24] H. Windischmann, Critical Reviews in Solid State Materials Sciences, 17, (1992), 547-596

[25] P.K. Srivastava, T. Quach, Y.Y. Duan, R. Donelson, S.P. Jiang, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, Solid State Ionics, 99, (1997), 311-319

[26] W. Weppner, Solid State Ionics, 52, (1992), 15-21

[27] G. Garcia, A. Figueras, R.I. Merino, V.M. Orera, J. Libre, Thin Solid Films, 370, (2000), 173-178

[28] P. Briois, E. Gourba, A. Billard, A. Ringuedé, M. Cassir, Ionics 11, (2005), 301-305

*Quatrième chapitre ...*

# Quatrième chapitre

# Les nouveaux matériaux

**IV.1-La cérine gadoliniée (Gadolinia Doped Ceria)…….103**

**IV.1.1- Etude préliminaire……103**
**IV.1.2- Influence de l'épaisseur……104**
**IV.1.3- Influence du paramètre électrique de la décharge : RF ou DC……...109**
**IV.1.4- Effet de la température du substrat……112**
**IV.1.5- Mesure des contraintes…….115**
**IV.1.6- Revêtements de forte épaisseur…….……..117**

**IV.2- Les molybdates de lanthane (LAMOX)…….……..121**

**IV.2.1- Etude préliminaire……121**
**IV.2.2- Elaboration et caractérisation du $La_2Mo_2O_9$…….123**
**IV.2.3- Stabilisation de la phase cubique……128**
IV.2.3.a- cible en La-Y 10 % pds. ……..128
IV.2.3.b- cible en La-Y 3 % pds. ……132

**IV.3- Comparaison des différents électrolytes : YSZ, GDC et LAMOX...133**

**IV.4- Electrolyte bicouche : GDC/YSZ…….134**

**IV.4.1- Etude préliminaire……135**
**IV.4.2- Influence du rapport GDC/YSZ……..136**

**IV.5- Conclusion……..140**

**IV.6- Références bibliographiques - chapitre IV……..143**

Il existe de nombreux candidats potentiels à la substitution de YSZ comme électrolyte solide pour les IT-SOFC. Deux d'entre eux sont présentés dans le cadre de ce travail ; la cérine gadoliniée (GDC) et le molybdate de lanthane (LAMOX). Après une comparaison de ces nouveaux matériaux avec YSZ, une attention particulière sera portée à l'élaboration et à la caractérisation d'un électrolyte bicouche (GDC/YSZ). Enfin, une conclusion sera dressée.

## IV.1 La cérine gadoliniée (GDC)

L'ensemble des revêtements de GDC sont élaborés à partir d'une cible métallique de cérium-gadolinium (90-10 % at.), de 50 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, dans un mélange gazeux réactif argon-oxygène. Les films sont déposés sur des lames de verre, des aciers inoxydables (AISI 430), ainsi que sur des anodes (Ni-8YSZ) et des cathodes (Manganite de lanthane strontié : LSM) de SOFC.
L'ensemble des expériences décrites ci-dessous a été réalisé avec la machine à un magnétron.

### IV.1.1 Etude préliminaire

Dans un premier temps, il est nécessaire de réaliser un suivi de la pression totale et de la tension de la décharge avec le débit de gaz réactif introduit pour évaluer la stabilité du régime de pulvérisation du système Ce-Gd (figure IV.1). Les paramètres de la décharge sont les mêmes que ceux utilisés pour la synthèse des couches de YSZ : un débit d'argon de 30 sccm, une régulation en intensité à 0,5 A, pulsée à 33 kHz ($T_{on}$ = 20 µs, $T_{off}$ = 10 µs), et une distance de tir de 110 mm. Dans le sens des débits croissants, l'évolution de la pression dans le réacteur est sensiblement linéaire jusqu'à un débit de 2,5 sccm d'oxygène (régime de pulvérisation élémentaire). La tension de décharge demeure sensiblement constante à environ 490 V. A 2,5 sccm, une augmentation brutale de la pression, qui s'accompagne d'une chute de la tension, est observée. Le système opère alors en régime de pulvérisation de composé. Dans le sens des débits d'oxygène décroissants, le point de basculement se situe à 1,8 sccm. Dans les conditions opératoires choisies, les courbes de tension de décharge et de pression présentent une hystérésis avec le débit de gaz réactif introduit, ce qui traduit une instabilité du régime de pulvérisation.

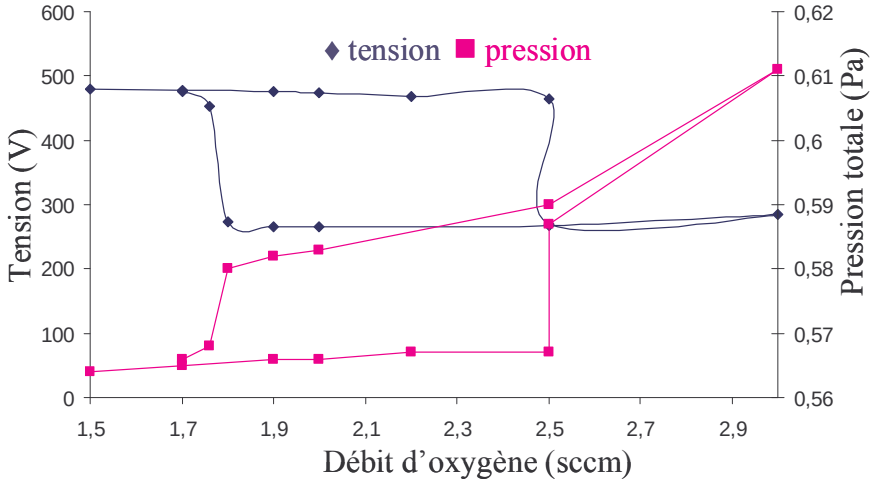



Figure IV.1 : Evolution de la tension et de la pression en fonction du débit d'oxygène introduit pour une intensité de 0,5 A pulsée à 33 kHz dissipée sur la cible de Ce-Gd (90-10 % at.)

Pour un débit de 2,5 sccm d'oxygène, la transmittance du film mesurée grâce à l'I.O.T ne s'atténue pas avec le temps (figure IV.2) ce qui révèle que la couche est transparente, et par conséquent le film est saturé en oxygène, donc supposé stoechiométrique. La connaissance des contraintes internes au sein des revêtements est un paramètre important dans l'objectif de réaliser des couches épaisses. L'utilisation de la méthode de Stoney par l'analyse de la courbure des clinquants revêtus permet d'estimer que les contraintes internes des films sont nulles, ou très faibles aux erreurs expérimentales près.

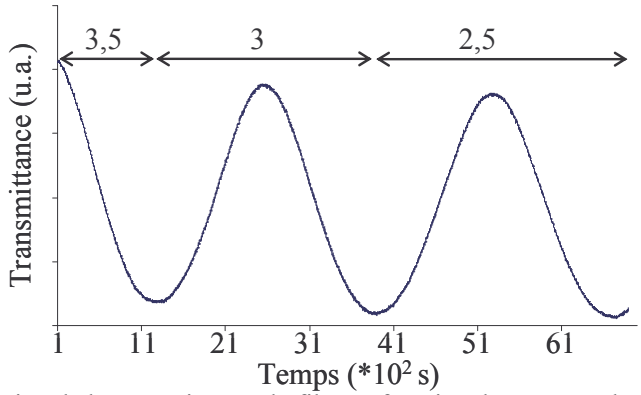



Figure IV.2 : Evolution de la transmittance du film en fonction du temps et du débit d'oxygène pour une intensité de 0,5 A pulsée à 33kHz appliquée à la cible de Ce-Gd (90-10 %at.)

### IV.1.2 Influence de l'épaisseur

Des films d'épaisseur variant de 450 nm à 5,1 µm ont été élaborés avec des débits d'argon de 30 sccm et d'oxygène de 2,5 sccm, assurant une pression totale de 0,6 Pa. La courbe d'I.O.T. (figure IV.3) est caractéristique d'un dépôt transparent pour les faibles temps

de dépôt, puis la transmittance s'atténue avec le temps est devient représentative d'un revêtement "sous-stœchiométrique" (ou diffusant partiellement la lumière). Il est donc nécessaire d'augmenter le débit de gaz réactif pour obtenir un composé stœchiométrique. Un comportement similaire a déjà été rencontré au sein du laboratoire dans le cas d'une étude sur les cibles chaudes [1]. Lorsque la température de la cible augmente, son empoisonnement par l'oxygène diminue, provoquant ainsi une augmentation de la vitesse de dépôt qui se traduit par une diminution de la fréquence des oscillations sur la figure IV.3. Parallèlement, une perte d'oxygène intervient au niveau du porte-substrat, qui est mise en évidence par l'atténuation du signal de la transmittance. Dans le cadre de cette étude, malgré l'échauffement de la cible, le débit d'oxygène est maintenu constant à 2,5 sccm car il est suffisamment important pour assurer la stoechiométrie des films à partir de cibles usagées.

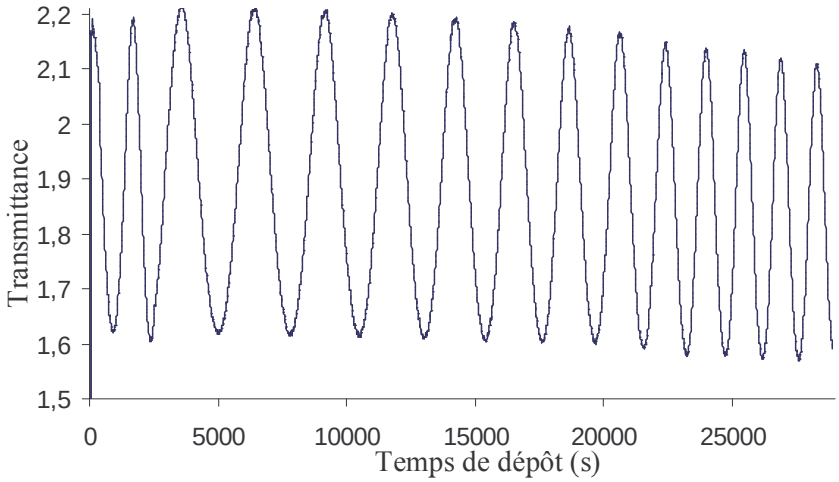



Figure IV.3 : Evolution de la transmittance en fonction du temps pour une pression de travail de 0,6 Pa ($D_{Ar}$=30sccm et $D_{O2}$=2,5sccm) et une intensité de 0,5 A pulsée à 33 kHz dissipée sur la cible de Ce-Gd (90-10 %at.)

L'analyse par diffraction des rayons X (figure IV.4) de l'ensemble des couches déposées sur acier inoxydable est représentative de la structure fluorine (cfc) de la cérine. Pour le revêtement le plus fin, les raies $(110)_\alpha$ et $(200)_\alpha$ du substrat apparaissent. L'angle des pics de diffraction étant identique pour l'ensemble des dépôts, cela confirme une bonne homogénéité en microstructure et composition. L'observation au MEB du faciès de rupture (figure IV.5) est caractéristique d'un dépôt compact avec peu de défauts de surface. Une telle morphologie est recommandée pour favoriser le transport de l'ion $O^{2-}$.

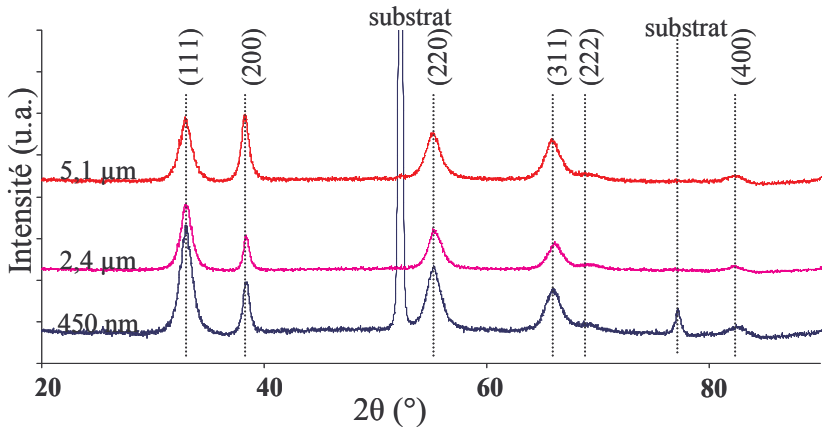



Figure IV.4 : Diffractogrammes des rayons X en incidence fixe de 4° obtenus avec une anticathode en cobalt (λ= 0,17889nm) sur les films de GDC pour trois épaisseurs de revêtement

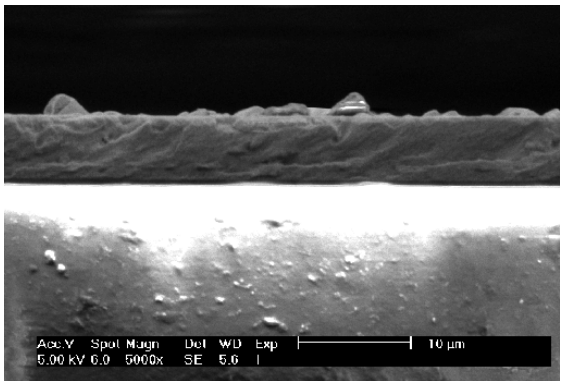



Figure IV.5 : Micrographie MEB du faciès de rupture sur lame de verre du film de 5 µm d'épaisseur de GDC

L'analyse électrique des films synthétisés sur acier inoxydable est effectuée à l'aide du montage du LECA sous air et sur une gamme de température de 200 à 440°C, de 1 MHz à 1 Hz avec 11 points par décade. Dans les plans de Nyquist (figure IV.6.a) ou de Bode (figure IV.6.b), l'ensemble couche-substrat montre deux contributions : le domaine des hautes fréquences est indépendant vis-à-vis de la modification de l'amplitude du signal alternatif, au contraire de la réponse des basses fréquences. Ce comportement permet de distinguer la réponse de l'électrolyte (film) de celle des électrodes. Il est connu qu'une telle amplitude de signal alternatif a une influence sur les électrodes. De plus, il est bien défini que le domaine des hautes fréquences est relatif à la réponse de l'électrolyte [1, 3]. Le GDC est un conducteur purement ionique dans les gammes de température et de pression partielle d'oxygène de cette étude.

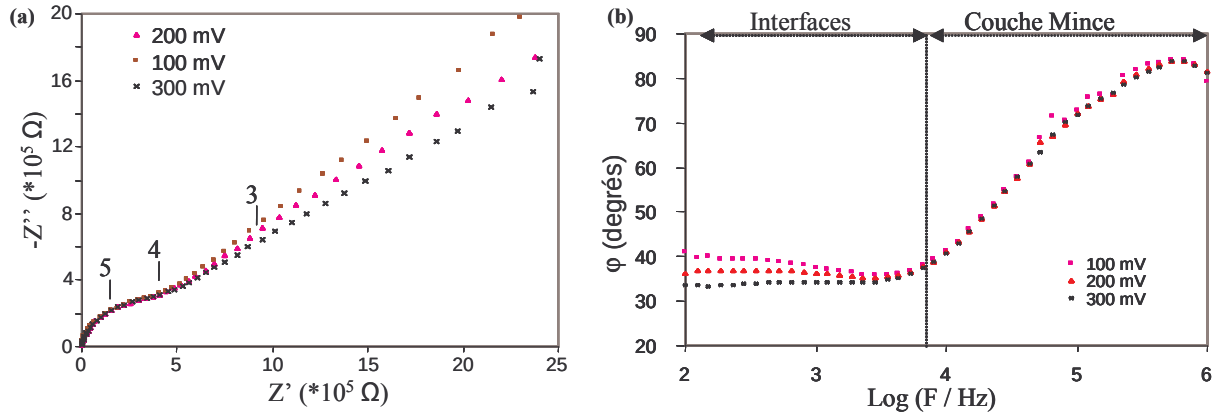



Figure IV.6 : Diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) à 320°C de la couche de GDC de 5,1 µm d'épaisseur en fonction du signal alternatif. Le logarithme de la fréquence et le domaine de fréquence entre 1 MHz et 100 Hz sont reportés sur le diagramme de Nyquist (a)

Le logarithme de la résistance des films en fonction de l'inverse de la température (figure IV.7.a) suit une loi d'Arrhénius, dont le coefficient directeur représente l'énergie d'activation. Sa valeur, de 0,94 eV, est la même pour les différentes épaisseurs des couches, mais reste supérieure aux données de la littérature pour les matériaux frittés (~0,75 eV) [4-5]. Notons que la résistance décroît avec l'épaisseur des couches. La représentation dans un diagramme d'Arrhénius du rapport de la résistance du film sur son épaisseur (figure IV.7.b) révèle que la résistance déterminée pour le film le plus épais est légèrement supérieure à celle des deux films qui possèdent des valeurs similaires. De ce fait, il semblerait que l'épaisseur du dépôt influence, de façon très faible, les propriétés de conduction de l'ion oxyde. Néanmoins, la faible dispersion des mesures montre que le composé n'évolue pas avec son épaisseur et cela conforte les observations de l'analyse structurale. Pour les matériaux massifs, les mesures d'impédance présentent deux demi-cercles pour l'électrolyte [1, 3]. Or, comme nous l'avions noté pour les couches de zircone yttriée, un seul demi-cercle est observé pour les revêtements. Ce comportement est attribué à la faible taille de grain ou pour les dépôts très fins [6]. La mesure de la fréquence de relaxation des films, paramètre indépendant de la géométrie de la cellule et de l'échantillon, permet d'identifier le mécanisme dominant la conduction de l'ion oxyde : grains ou joints de grains. Une comparaison des mesures des films minces avec une céramique massive frittée révèle que la réponse de l'électrolyte est régie par la signature des joints de grains (figure IV.8) [7].

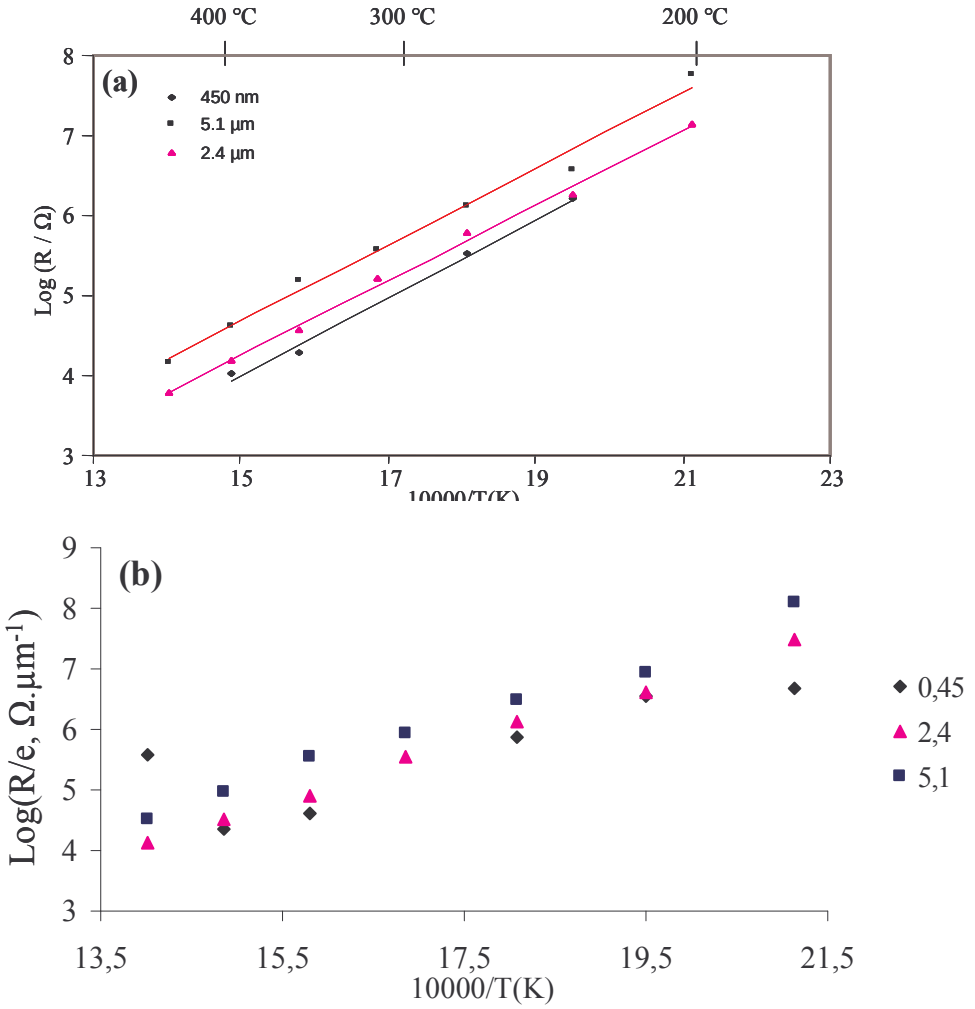



Figure IV.7 : Evolution du logarithme de la résistance (a) et du logarithme du rapport de la résistance rapportée à l'épaisseur (b) en fonction de l'inverse de la température pour les films de GDC. Les mesures sont réalisées avec le montage du LECA, sous air, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430), sur une gamme de température de 200 à 440°C, sur un domaine de fréquences de 1MHz à 1Hz avec 11 points par décade

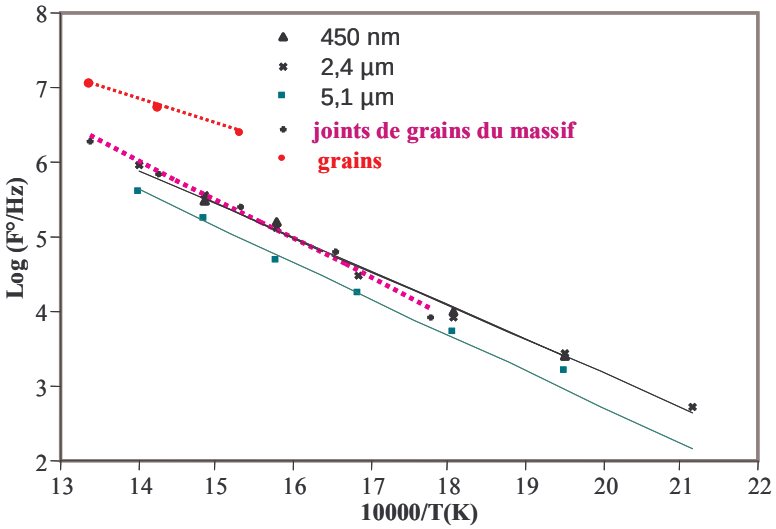



Figure IV.8 : Comparaison avec des pastilles frittées du logarithme de la fréquence de relaxation des films de GDC pour trois épaisseurs en fonction de l'inverse de la température

### IV.1.3 Influence du paramètre électrique de la décharge : RF ou DC

Il existe deux possibilités pour synthétiser des composés isolants, soit en mode radiofréquence (RF), soit en utilisant un courant continu pulsé (DC pulsé) [8-9]. Des échantillons ont été réalisés sur des substrats en acier inoxydable et sur des lames de verre avec un débit d'oxygène de 2,5 sccm et un débit d'argon de 30 sccm, assurant une pression totale de 0,6 Pa. La distance de tir est fixée à 110 mm. Les paramètres électriques de la décharge sont une puissance de 50 ou 80 W pour le régime RF et un courant de 0,5 A pulsé à 33 kHz pour le régime DC. L'épaisseur des films, déterminée par profilomètrie tactile, est d'environ 1 µm avec une précision de 40 nm. Les vitesses de dépôt par unité de puissance sont de $3{,}7.10^{-2}$ $nm.W^{-1}.min^{-1}$ pour le mode DC et de $3{,}14.10^{-2}$ $nm.W^{-1}.min^{-1}$ (50 W) et $2{,}5.10^{-2}$ $nm.W^{-1}.min^{-1}$ (80 W) pour le mode RF. La vitesse de dépôt est supérieure en mode DC à celle en mode RF. La modification de la vitesse de dépôt entre les deux échantillons réalisés en mode RF résulte du fait qu'une partie de la puissance appliquée est réfléchie. De ce fait, elle ne sert pas à la pulvérisation de la cible. Une décharge radiofréquence est donc moins contrôlable qu'une décharge DC pulsée.

L'analyse par DRX en incidence rasante (figure IV.9) montre que l'ensemble des dépôts cristallise sous la structure fluorine de la cérine. La largeur à mi-hauteur, plus faible pour le film réalisé en mode DC, signifie que la taille de grain est supérieure. Ceci est induit par la valeur de l'énergie des espèces incidentes plus importante qui favorise la diffusion des adatomes, donc la croissance des grains. Le faible décalage des pics de diffraction vers les bas angles peut être provoqué par un écart à la stœchiométrie ou par la présence de contraintes. L'analyse EDS des films (figure IV.10) révèle que leur composition est identique, aux précisions de mesure près, quelles que soient les conditions de dépôts utilisées. La teneur en éléments métalliques des revêtements est similaire à celle de la cible. L'ajustement des mesures optiques avec un programme développé par F. Perry [10] permet de déterminer les données optiques des couches. L'indice de réfraction (figure IV.11.a) varie de 2,28 à 2,08 sur le domaine du visible en fonction des conditions de dépôts et le coefficient d'extinction (figure IV.11.b), de l'ordre de $10^{-3}$, conforte le caractère stoechiométrique des revêtements. Ces mesures sont en accord avec les données de la littérature pour la cérine stoechiométrique [11]. L'épaisseur des dépôts obtenue avec les mesures optiques est du même ordre de grandeur que celle mesurée par profilométrie tactile. Les faibles décalages des angles de Bragg proviennent donc d'une différence d'état de contrainte des films.

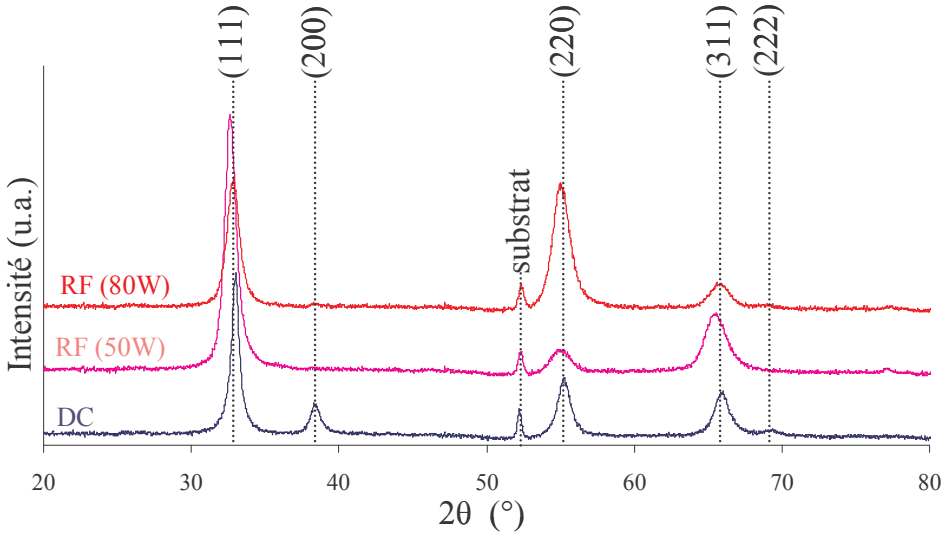



Figure IV.9 : Diffractogrammes des Rayons X sous une incidence fixe de 4° effectués avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm) en fonction du paramètre électrique de la décharge pour les films de GDC

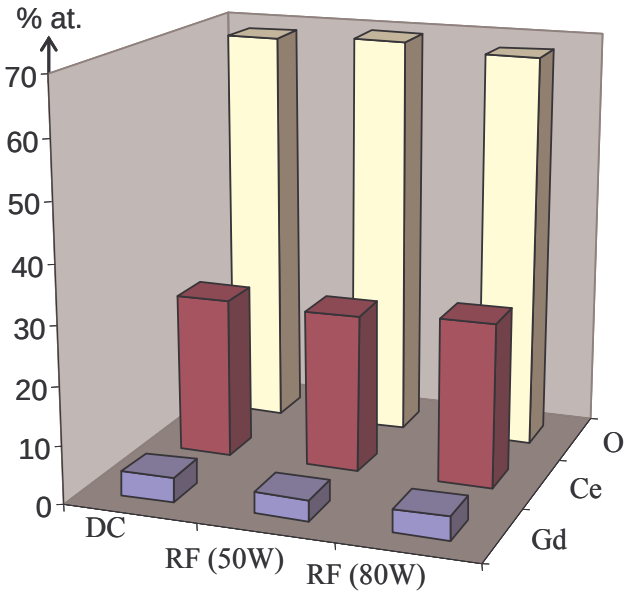



Figure IV.10 : Analyses EDS des films de GDC en fonction de la nature de la décharge (RF ou DC)

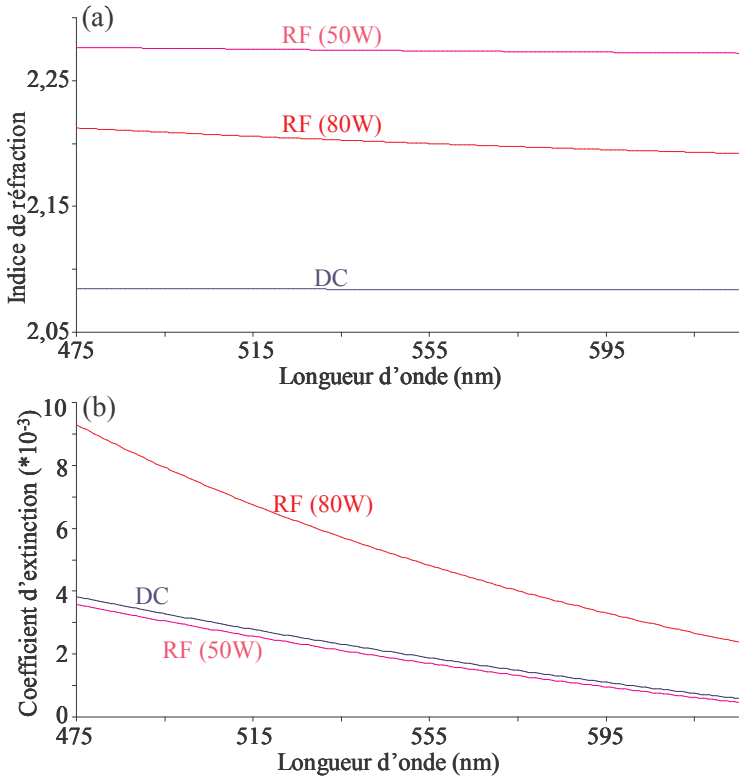



Figure IV.11 : Indice de réfraction (a) et coefficient d'extinction (b) des films de GDC sur le domaine du visible en fonction du paramètre électrique de la décharge

Les caractérisations électriques sous air de l'ensemble des films déposés sur acier inoxydable, sur une gamme de température variant de 200 à 500°C, présentent une seule contribution relative à l'électrolyte. Ce comportement est caractéristique d'un matériau de faible épaisseur et/ou composé de nanograins [6]. La représentation de la résistance dans un diagramme d'Arrhénius (figure IV.12) montre que l'énergie d'activation des films élaborés en mode RF vaut respectivement 1,21 et 1,45 eV pour les puissances de 50 et 80 W. Ces valeurs sont supérieures à celle du revêtement synthétisé en mode DC (0,92 eV). Quel que soit le mode de synthèse, l'énergie d'activation des films est plus élevée que les données de la littérature [4-5]. De même, la résistance des couches pulvérisées en mode RF est d'au moins 2 ordres de grandeur supérieure à celle de la couche déposée en mode DC. Au cours du paragraphe précédent, il a été montré que le mécanisme dominant la conduction de l'ion oxyde est régi par les joints de grains lors de la synthèse en mode DC (figure IV.8). Il en est de même pour ceux élaborés en mode RF (figure IV.13). Les propriétés électriques étant influencées par la microstructure des films, la différence observée entre les modes RF et DC est imputable au changement de taille de grains. Cette dernière étant plus petite pour le mode

RF, la quantité par unité de volume d'éléments bloquants (joints de grains) augmente, ce qui se traduit par une résistance plus élevée.

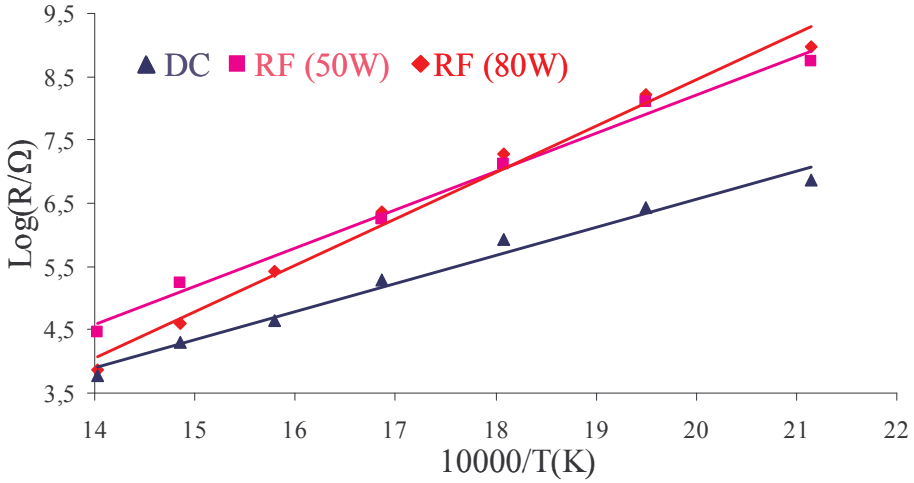



Figure IV.12 : Evolution du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température et du paramètre électrique de la décharge pour les films de GDC. Les mesures sont effectuées avec le dispositif du LSGS : sous air, sur une gamme de température allant de 300 à 800°C, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430), 100 mV d'amplitude pour le signal alternatif et sur gamme de fréquence allant de 10MHz à 0,1Hz en prenant 11 points par décade

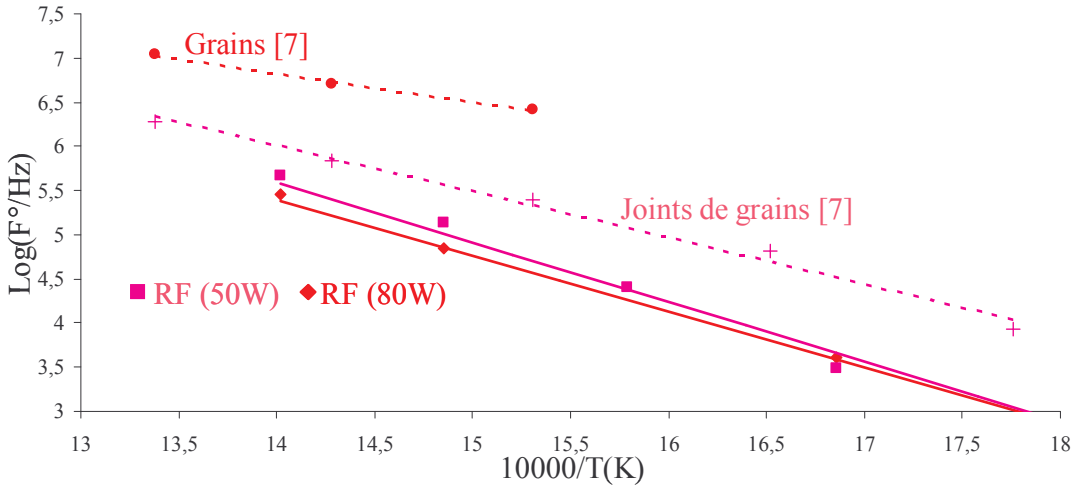



Figure IV.13 : Comparaison de la fréquence de relaxation des films de GDC élaborés en mode RF avec une pastille frittée massive de 3,6 mm d'épaisseur. Les mesures sont menées avec le dispositif du LSGS : sous air, sur une gamme de température allant de 300 à 800°C, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430), 100 mV d'amplitude pour le signal alternatif et sur gamme de fréquence allant de 10 MHz à 0,1 Hz en prenant 11 points par décade

### IV.1.4 Effet de la température du substrat

La microstructure des revêtements influence leurs propriétés de conduction. Afin de favoriser leur cristallisation, deux films sont synthétisés en mode RF (50 et 80 W) sur un

substrat chauffé à la température de 300°C. La distance de tir est de 110 mm et les débits d'argon et d'oxygène sont respectivement de 30 sccm et de 2,5 sccm pour une pression totale de 0,6 Pa à l'intérieur de l'enceinte. L'analyse par DRX de l'ensemble des films déposés sur substrats froid et chaud est représentative de la structure fluorine de la cérine (figure IV.14). La plus faible largeur à mi-hauteur des pics de diffraction pour les dépôts réalisés sur substrat chaud traduit une taille de grain plus importante. Par ailleurs, le plan (200) diffracte pour ces derniers alors qu'il présente une extinction pour les revêtements effectués sur substrat froid. Un décalage des angles de Bragg est observé en fonction de la température du substrat, certainement induit par la différence d'état de contrainte des films. L'énergie apportée par le chauffage favorise la croissance des grains et la relaxation des contraintes internes. La composition des revêtements n'est pas perturbée par le changement de température du porte-substrat. Un exemple correspondant au dépôt élaboré avec la puissance de 80 W est donné dans la figure IV.15.

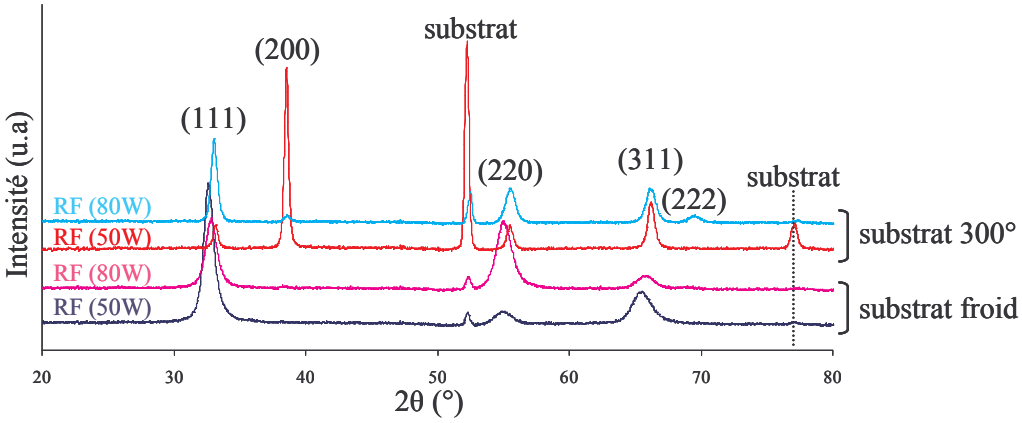



Figure IV.14 : Diffractogrammes des rayons X en incidence fixe de 4° réalisés avec une anticathode en cobalt (λ = 0,177789 nm) pour les échantillons de GDC élaborés en mode RF sur substrat froid et sur substrat maintenu à 300°C pendant la phase de dépôt

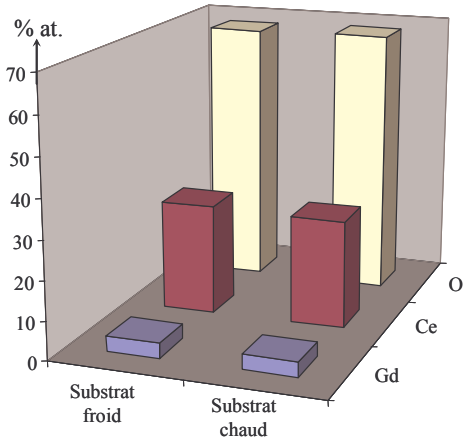



Figure IV.15 : Analyse EDS des revêtements de GDC déposés sur substrats chaud et froid avec une puissance de 80 W

Les caractérisations électriques des revêtements déposés sur acier inoxydable sont menées sous air, sur une gamme de température de 200 à 500°C et de fréquence allant de 10 MHz à 1 Hz avec 11 points par décade et une amplitude de courant alternatif de 100 mV. Une seule contribution relative à l'électrolyte est observée comme pour les autres films de GDC [12]. En comparant la fréquence de relaxation des films (figure IV.16), paramètre indépendant de la géométrie de la cellule, avec celle d'une pastille frittée de 3,6 mm d'épaisseur [7], il apparaît que les joints de grains contrôlent le mécanisme de conduction de l'ion oxyde. Ce comportement est similaire à celui des films pulvérisés sur substrat froid en modes RF et DC. La résistance de ces films (figure IV.17) est plus faible que pour ceux déposés sur substrat froid et du même ordre de grandeurs que pour ceux réalisés en mode DC. L'évolution linéaire du logarithme de la résistance avec la température traduit un mécanisme thermiquement activé suivant une loi de type Arrhénius. L'énergie d'activation de ces derniers vaut 1,45 eV, valeur supérieure aux données de la littérature [4-5]. La résistance est du même ordre de grandeur que pour les films déposés sur substrat froid, malgré une plus forte épaisseur d'environ 200 nm des revêtements synthétisés en température. En conclusion, le changement de microstructure provoqué par la température du porte-substrat modifie les propriétés électriques des films et une bonne cristallisation semble bénéfique pour l'obtention de bonnes propriétés de conduction.

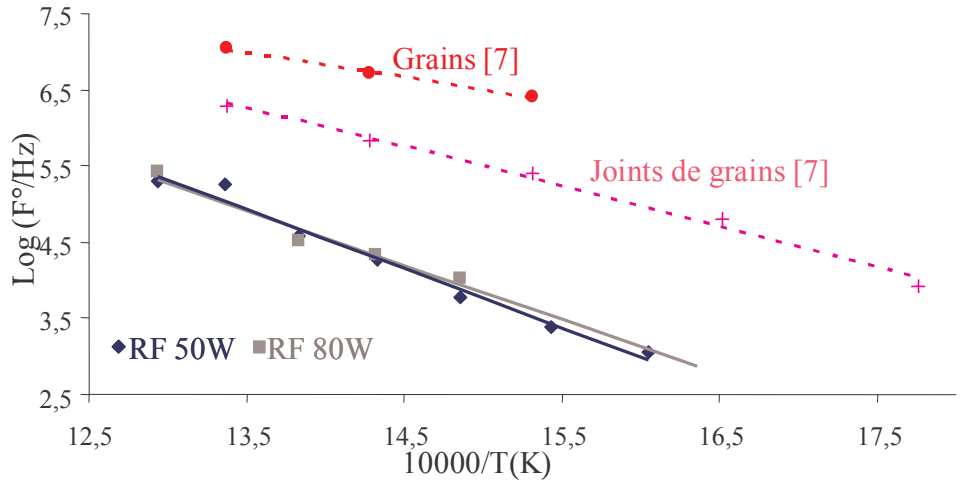



Figure IV.16 : Diagramme d'Arrhénius de la fréquence de relaxation pour les films de GDC déposés en mode RF sur substrat chaud. Les mesures sont menées avec le dispositif du LSGS : sous air, sur une gamme de température allant de 200 à 500°C, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430), avec 100 mV d'amplitude pour le signal alternatif et sur gamme de fréquence allant de 10 MHz à 1 Hz en prenant 11 points par décade

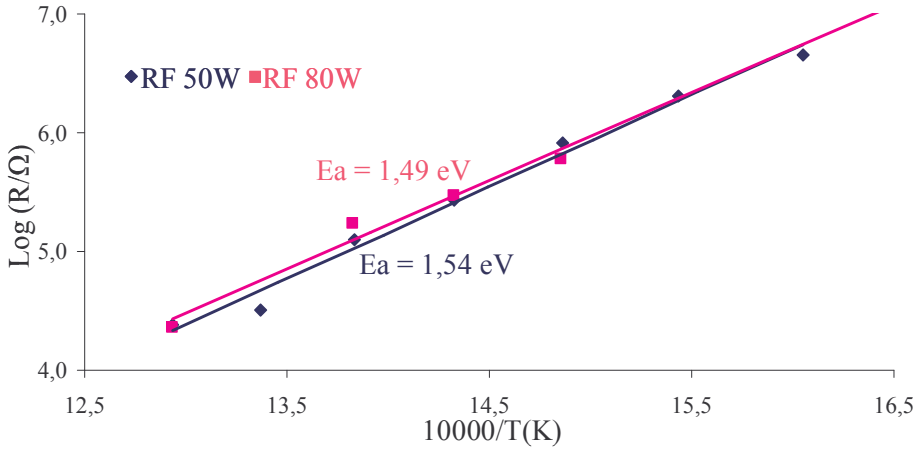



Figure IV.17 : Evolution du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température pour les films de GDC synthétisés sur substrat chaud en mode RF. Les mesures sont menées avec le dispositif du LSGS : sous air, sur une gamme de température allant de 200 à 500°C, sur un substrat en acier inoxydable (AISI 430), 100 mV d'amplitude pour le signal alternatif et sur gamme de fréquence allant de 10 MHz à 1 Hz et 11 points par décade.

### IV.1.5 Mesure des contraintes

Dans la suite de l'étude, les revêtements sont réalisés dans l'enceinte équipée de deux magnétrons. Nous avons vu que cette nouvelle géométrie modifie l'état de contrainte des couches de YSZ. Par conséquent, avant de synthétiser des revêtements GDC de relativement forte épaisseur, une nouvelle série d'expériences est mise en place pour estimer les contraintes internes des films. Les propriétés interférentielles de films [13] ont permis de déterminer une distance de tir optimale entre la cible et le porte-substrat qui se situe aux alentours des 4-5 cm.

La première observation consiste à suivre l'effet de la pression de travail pour une distance de tir de 5 cm sur l'état de contrainte des revêtements. La décharge est obtenue en appliquant une intensité de 0,5 A pulsée à 20 kHz, le débit d'oxygène étant maintenu constant à 2,5 sccm et le débit d'argon étant ajusté pour obtenir une gamme de pression variant de 0,5 à 2 Pa à l'intérieur de l'enceinte. Le comportement observé pour la couche synthétisée sous la plus faible pression de travail est conforme à la littérature [14-15] ; les contraintes de compression sont maximales en face de cible (figure IV.18). Un tel état de contrainte ne permet pas d'envisager la synthèse de dépôts de forte épaisseur. Les contraintes de compression étant favorisées par les faibles pressions de travail, une réduction de leur intensité est possible en augmentant la pression. La transition entre les contraintes de compression et d'extension intervient à d'autant plus forte pression que la masse atomique

des atomes du film est importante [14]. Pour les films de YSZ, il a été montré que la pression optimale est de 1,2 Pa. Or, le cérium ou le gadolinium sont plus lourds que le zirconium et l'yttrium. Les échantillons sont donc réalisés avec des pressions supérieures ou égales à 1,2 Pa. La distribution des contraintes est similaire à celle observée avec YSZ ; les valeurs maximales des contraintes de compression se trouvent excentrées de l'axe de la cible vers celui du porte-sustrat. Pour une pression de travail de 1,2 Pa, l'écart entre les maxima de contraintes est minimum (figure IV.18). C'est donc cette pression qui est retenue pour évaluer l'influence de la distance de tir.

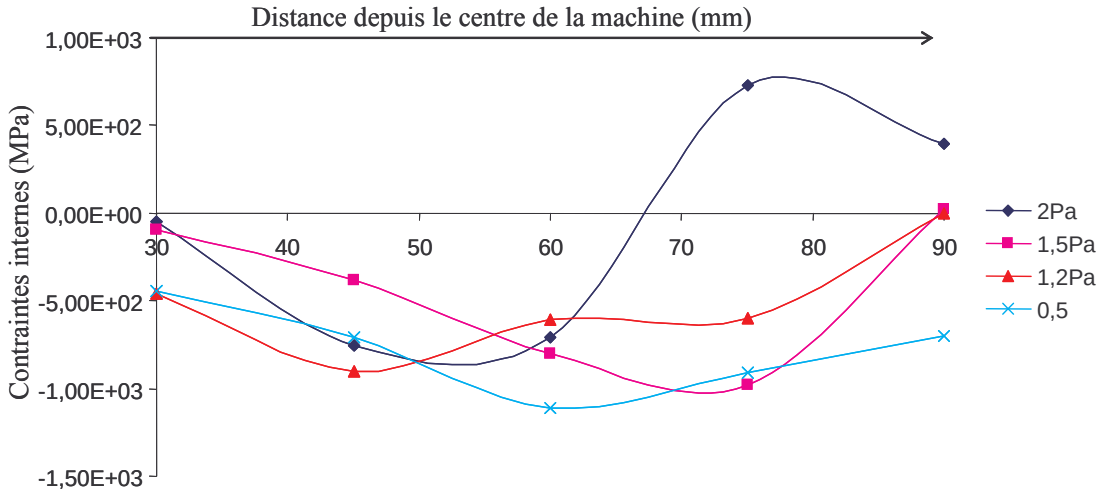



Figure IV.18 : Evolution des contraintes internes au sein des films de GDC en fonction de la pression totale pour une intensité de 0,5 A pulsée à 20 kHz dissipée sur la cible et une distance de tir de 5 cm

Les différentes distances de tir étudiées sont égales à 4 et 5 cm. Cette gamme de distance est favorable pour l'obtention d'une bonne homogénéité en épaisseur. Comme le montre la figure IV.19, la couche élaborée pour une distance de tir de 4 cm présente des valeurs importantes de contraintes internes. Pour la distance de 4 cm, l'évolution des contraintes est conforme aux données de la littérature [14] ; les valeurs en compression sont maximales en face de la cible et décroissent lorsqu'on s'en éloigne. Les films synthétisés pour une distance de tir de 5 cm offrent un écart minimum entre les deux maxima des contraintes internes. Cette distance sera conservée pour réaliser des dépôts de relativement forte épaisseur.

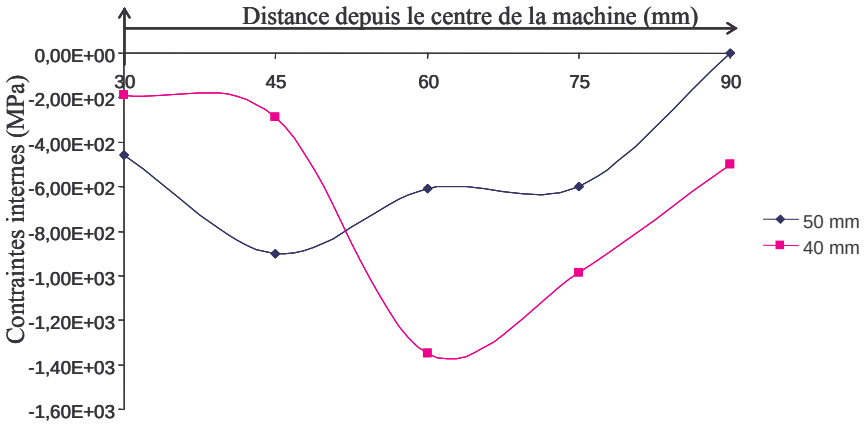



Figure IV.19 : Influence de la distance de tir pour une pression de travail de 1,2 Pa et une intensité de 0,5 A pulsée à 20kHz appliquée à la cible sur les contraintes internes dans les films de GDC

Les films de YSZ synthétisés sous la pression de travail optimale présente un aspect légèrement colonnaire. En vue de l'application visée, il est souhaitable d'obtenir des films relativement denses. Par la suite, les films de GDC seront réalisés avec une pression totale de travail inférieure à celle minimisant l'état de contrainte, afin d'introduire des contraintes internes de compression dans le revêtement.

### IV.1.6 Revêtements de forte épaisseur

Des films d'épaisseur de 2 à 6 µm sont synthétisés sur de l'acier inoxydable et des électrodes de SOFC (cermet Ni-8YSZ, LSM) avec une intensité de 0,7 A pulsée à 20 kHz, des débits d'argon et d'oxygène respectifs de 40 et 2,5 sccm assurant une pression totale de 0,7-0,8 Pa et une distance de tir de 5 cm. La signature de l'analyse par DRX est significative de la structure fluorine de la cérine (figure IV.20). L'analyse au MEB (figure IV.21) du faciès de rupture du revêtement de 2 µm d'épaisseur déposé sur un cermet présente une morphologie compacte avec peu de défauts.

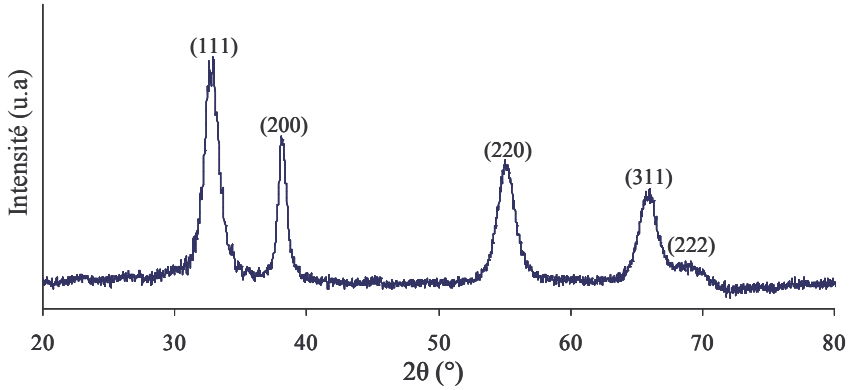



Figure IV.20 : Diffractogramme des rayons X réalisés avec une anticathode en cobalt (λ = 0,17889 nm) sous une incidence fixe de 4° sur le film de GDC de 2 µm d'épaisseur déposé sur un cermet Ni-8YSZ

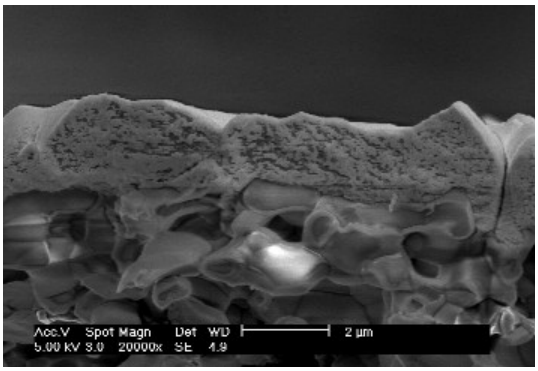



Figure IV.21 : Micrographie au MEB du faciès de rupture du film de GDC de 2 µm d'épaisseur déposé sur un cermet

Dans un premier temps, les caractérisations électriques des films sont effectuées sous air, sur un domaine de température allant de 300 à 800°C et plusieurs cycles de mesures sont menés à la suite. Une évolution du logarithme de la résistance dans un diagramme d'Arrhénius est observée en fonction du nombre de cycles. Un exemple de caractérisation du dépôt de 2 µm d'épaisseur déposé sur LSM est donné dans la figure IV.22. L'énergie d'activation, obtenue à partir de la figure IV.22, est de 1,43 eV lors du premier cycle, puis elle diminue fortement après le second cycle, pour se stabiliser aux alentours de 1,1-1,2 eV au delà du troisième cycle. Cette valeur, même après plusieurs cycles, est supérieure aux données de la littérature [4-5]. Comme le montre la figure IV.23, la conduction de l'ion oxyde reste contrôlée par les joints de grains, comme pour les autres films de GDC caractérisés pour de plus faibles températures, contrairement à l'ensemble des films de YSZ pour lesquels la conduction ionique est gérée par les grains.

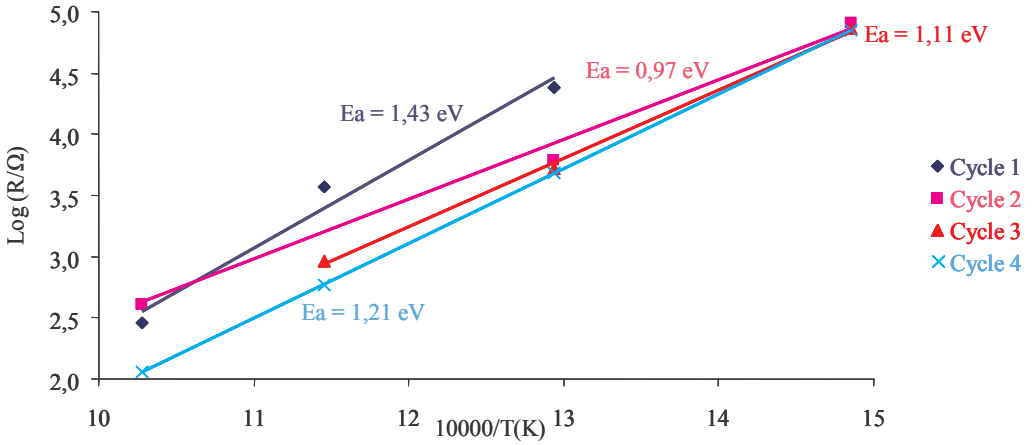



Figure IV.22 : Evolution du logarithme de la résistance en fonction du nombre de cycles de mesure sur le film de GDC de 2 µm d'épaisseur synthétisé sur LSM. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur une plage de température de 300 à 800°C, avec une amplitude du signal alternatif de 100 mV, un domaine de fréquence de 10 MHz à 0,1 Hz en prenant 11 points par décade

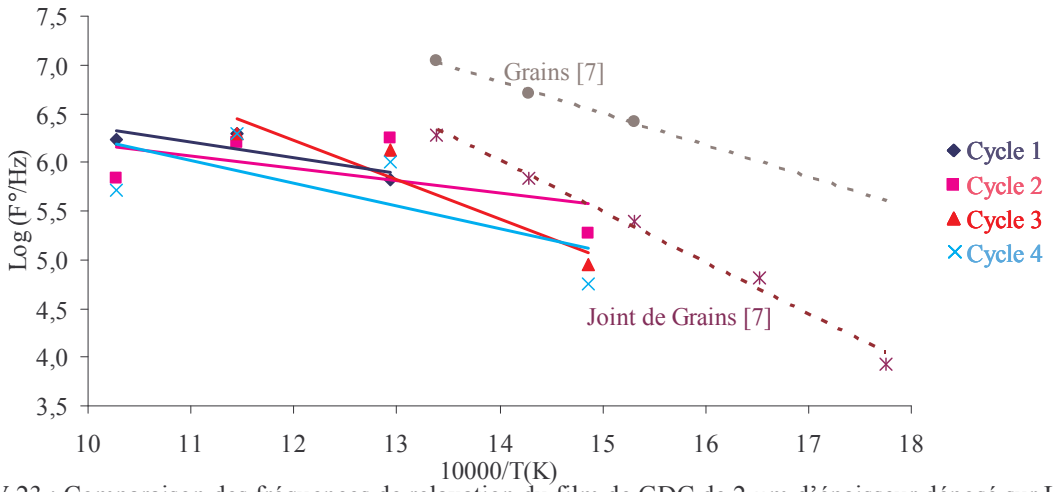



Figure IV.23 : Comparaison des fréquences de relaxation du film de GDC de 2 µm d'épaisseur déposé sur LSM avec celle d'une pastille frittée de 3,6 mm d'épaisseur [7]. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur une plage de température de 300 à 800°C, avec une amplitude du signal alternatif de 100 mV, un domaine de fréquence de 10 MHz à 0,1 Hz en prenant 11 points par décade

La figure IV.24 révèle que les mesures électriques sont influencées par le substrat (dense ou poreux) et par sa composition. En effet, l'énergie d'activation après 4 cycles de mesure vaut 1,21 eV, 1,04 eV et 0,77 eV pour des substrats respectivement en LSM, en cermet de Ni-8YSZ et en acier inoxydable. Cette différence entre les substrats dense et poreux est liée à la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode qui est modifiée. Néanmoins, pour l'ensemble des substrats, la conduction est contrôlée par les joints de grains (figure IV.25). Quelle que soit l'épaisseur du film, les comportements observés sont identiques et l'influence de l'épaisseur mise en évidence lors de la partie IV.1.2 a également été rencontrée (la couche la plus épaisse est plus résistive et les énergies d'activation sont similaires).

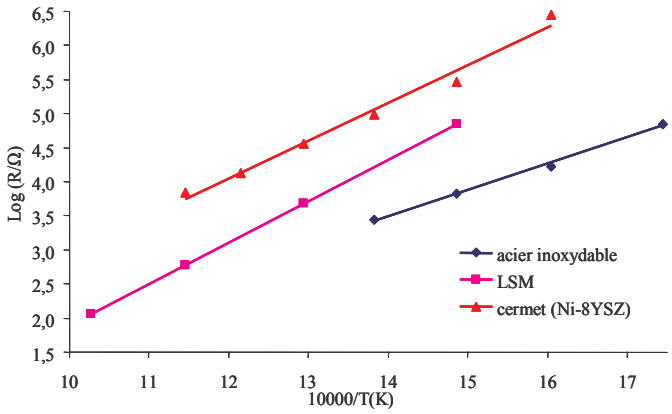



Figure IV.24 : Evolution du logarithme de la résistance du film de GDC de 2 µm d'épaisseur en fonction de l'inverse de la température et de la nature du substrat. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur une plage de température de 300 à 800°C, avec une amplitude du signal alternatif de 100 mV, un domaine de fréquences de 10 MHz à 0,1 Hz en prenant 11 points par décade

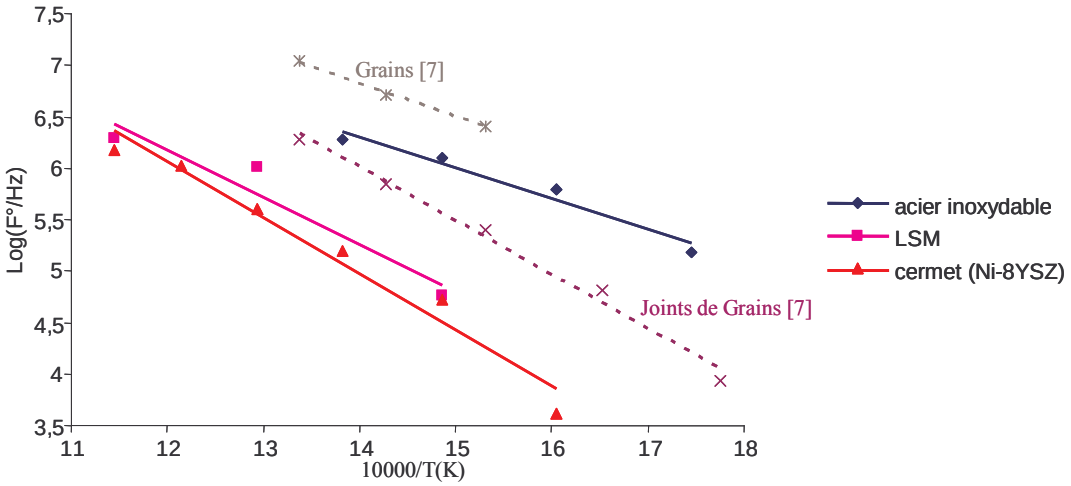



Figure IV.25 : Comparaison du logarithme de la fréquence de relaxation du film de GDC de 2 µm d'épaisseur avec celui d'une pastille frittée de 3,6 mm [7]. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur une plage de température de 300 à 800°C, avec une amplitude du signal alternatif de 100mV, un domaine de fréquence de 10 MHz à 0,1 Hz en prenant 11 points par décade

Le revêtement de 5,9 µm d'épaisseur déposé sur LSM est caractérisé sous différentes pressions partielles d'oxygène. Comme le montre la figure IV.26, le comportement de ce matériau est purement ionique sur le domaine de pression partielle d'oxygène étudié à la température de 400°C, ce qui n'est plus vrai pour la température de 600°C. Pour cette dernière température, l'évolution de la résistance avec la variation de la pression partielle d'oxygène montre qu'il doit y avoir apparition de conductivité électronique. Cependant, la pente de coefficient (1/4), habituellement rencontrée dans les diagrammes de Brouwer et qui justifie la présence de conductivité électronique n'est pas obtenue. Cette différence de pente provient sûrement de la difficulté d'ajuster les courbes expérimentales avec un modèle électrique équivalent, car la contribution du GDC pour une telle température est relativement faible et, de ce fait, l'erreur commise sur la détermination des composants électriques peut devenir grande. Cette allure de courbe peut également provenir d'un manque de stabilité chimique du revêtement de GDC. Une telle caractéristique n'est pas rencontrée dans la littérature pour de telles pressions partielles d'oxygènes à ces températures.

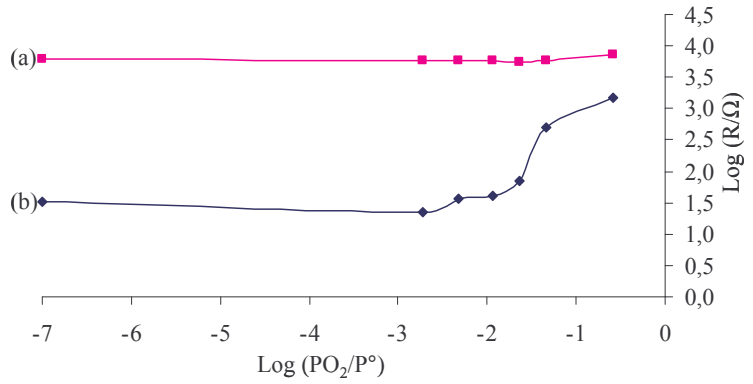



Figure IV.26 : Evolution de la résistance en fonction de la pression de partielle d'oxygène pour le film de GDC de 5,9 µm d'épaisseur déposé sur LSM pour des températures de 400°(a) et 600°C (b). Mesures réalisées avec le montage du LSGS, avec une amplitude du signal alternatif de 100 mV, sur un domaine de fréquence de 10 MHz à 1 Hz en prenant 11 points par décade

## IV.2 Les molybdates de lanthane (LAMOX)

Les molybdates de lanthane, issus du composé $La_2Mo_2O_9$, sont des candidats potentiels au remplacement de YSZ comme électrolyte solide pour les IT-SOFC. Ce n'est que dans les années 2000, que P. Lacorre et al. [16] ont mis en évidence leurs bonnes propriétés de conduction de l'ion oxyde et ont développé un nouveau concept de conduction au sein de ce matériau (LPS) [17].

### IV.2.1 Etude préliminaire

Les couches sont réalisées par co-pulvérisation de cibles métalliques de La (La-Y) et de Mo au sein d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Il faut tout d'abord déterminer la présence ou non d'un phénomène d'hystérésis pour chaque cible. La cible de Mo est pulvérisée avec une intensité de 0,5 A pulsée à 50 kHz, une distance de tir de 5 cm et un débit d'argon de 30 sccm assurant une pression de 0,55 Pa. Le débit d'oxygène varie de 0 à 17,5 sccm, conduisant à une pression totale variant de 0,55 à 0,783 Pa. L'évolution continue de la pression et de la tension lors de l'introduction du gaz réactif (oxygène) traduit la stabilité du système dans les conditions opératoires choisies (figure IV.27). Comme pour la zircone, les propriétés interférentielles des films ont permis de mettre en évidence la distance optimale de tir de 5 cm.

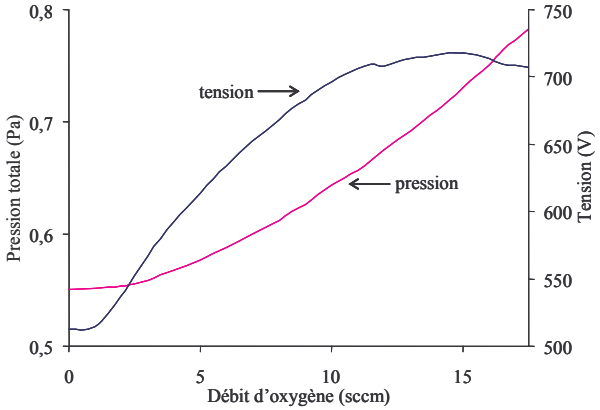



Figure IV.27 : Evolution de la pression et de la tension sur la cible de Mo en fonction du débit de gaz réactif introduit

La cible de La-Y 10 % pds. est pulvérisée sous une intensité de 0,5 A pulsée à 33 kHz, une distance de tir de 5 cm et un débit d'argon de 30 sccm, permettant d'obtenir une pression initiale de 0,52 Pa. Le débit d'oxygène est introduit en aller-retour pour des débits allant de 0 à 5 sccm dans une gamme de pression évoluant de 0,52 à 0,6 Pa. Les sauts de pression (figure IV.28.a) et de tension (figure IV.28.b) intervenant à 2 sccm d'oxygène révèlent que le système La-Y/O présente un phénomène d'instabilité du régime de pulvérisation dans les conditions expérimentales adoptées pour l'étude. La distance optimale de tir, déduite des propriétés interférentielles des dépôts [13], est de 4 cm.

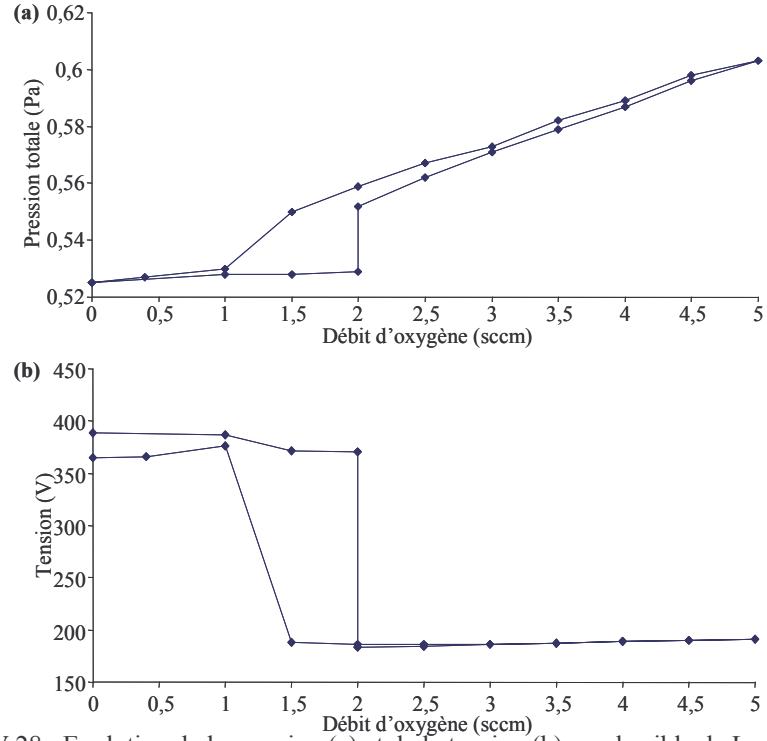



Figure IV.28 : Evolution de la pression (a) et de la tension (b) sur la cible de La-Y en fonction du débit d'oxygène introduit

### IV.2.2 Elaboration et caractérisation du $La_2Mo_2O_9$

Pour réaliser un composé par co-pulvérisation, il faut estimer l'intensité nécessaire à appliquer sur chaque cible pour obtenir la composition souhaitée. La vitesse de pulvérisation est plus importante pour la cible de Mo que pour celle de La avec des distances de tir qui sont respectivement de 4 et 5 cm. L'intensité sur la cible de Mo est fixée à 0,25 A pulsée à 20 kHz, valeur minimale qu'il est possible d'imposer avec le générateur utilisé pour obtenir une bonne régulation en courant. En fonction des vitesses de dépôt de chaque élément, l'intensité de la cible de La se situe aux alentours de 1A avec un générateur de courant continu équipé d'un détecteur d'arc réglé en mode "Active Arc".

Trois échantillons sont réalisés avec des débits d'argon de 30 sccm et d'oxygène de 10 sccm, pour une pression totale de 0,7-0,8 Pa. L'intensité est fixée à 0,25 A pulsée à 20 kHz pour la cible de Mo et varie de 0,9 à 1,1 A en courant continu pour celle de La. L'analyse EDS (figure IV.29) des couches montre que le film élaboré avec une intensité de 1,1 A sur la cible de La possède une composition ($La_2Mo_{1,9}O_{10,4}$) proche de celle du LAMOX ($La_2Mo_2O_9$).

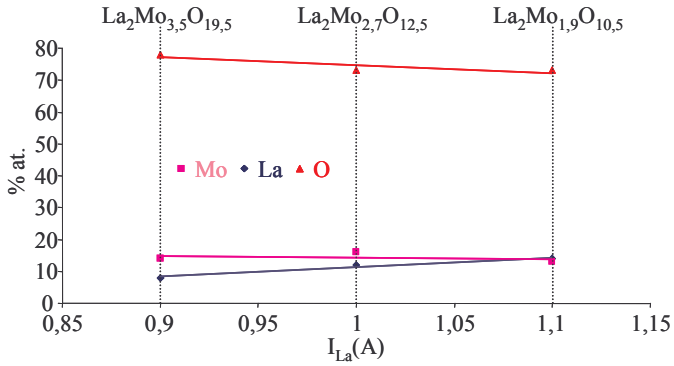



Figure IV.29 : Analyse EDS des films de LAMOX en fonction de l'intensité sur la cible de lanthane

L'analyse par DRX du film ayant la composition souhaitée indique que celui-ci est amorphe à la température ambiante (figure IV.30). Les seules raies de diffraction mises en évidence sont celles du cermet (substrat). Cette observation est confortée par l'image MEB du faciès de rupture sur un cermet de Ni-8YSZ (figure IV.31), caractéristique d'une morphologie dense et vitreuse [18]. L'épaisseur du film, déterminée à partir de la figure IV.31, est de 2 µm. Une analyse structurale a donc été menée in situ en fonction de la température avec un diffractomètre X'Pert Pro-MPD équipé d'une chambre haute température HTK 1200 anton Paar, sur une gamme de 400 à 700°C avec un pas de 25°C et pour des couches déposées sur l'acier inoxydable. Le pic de diffraction observé pour un angle de 45° (2θ) est attribué à la

signature du substrat. En dessous de 400°C, le film est toujours amorphe et la cristallisation de la phase pure de type $La_2Mo_2O_9$ apparaît entre 400 et 450°C (figure IV.32). Un affinement de type "Whole Pattern Matching" est réalisé avec la symétrie cubique $P2_13$ ($\beta$-$La_2Mo_2O_9$) [16-17, 20] sur les diagrammes enregistrés à 500, 550 et 600°C. Cependant, compte tenu de la largeur des raies et de la faible intensité des raies de structure, un affinement en symétrie monoclinique ($\alpha$-$La_2Mo_2O_9$) ne peut être effectué. Au vu de l'analyse structurale, il est possible de conclure que la phase obtenue est bien de type $La_2Mo_2O_9$, mais il n'est pas possible d'affirmer le type de la structure pour les hautes températures ($\alpha$ ou $\beta$). Une déstabilisation de cette phase au profit de celle du $La_2Mo_3O_{12}$ est rencontrée pour une température supérieure à 625°C.

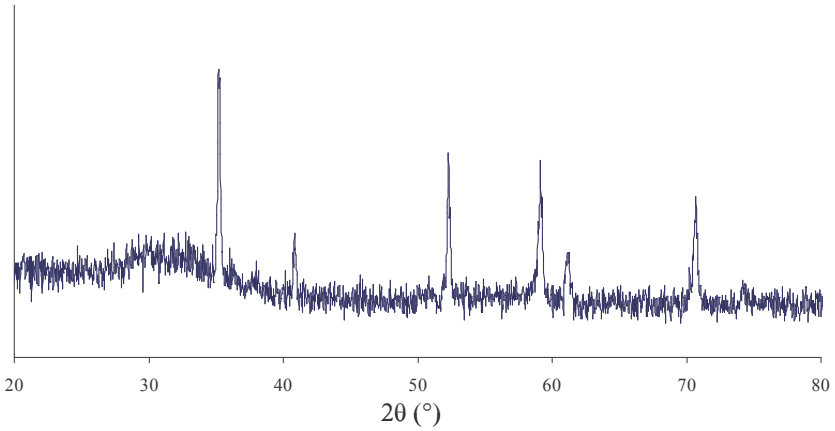



Figure IV.30 : Diffractogramme des rayons X en incidence fixe de 4° obtenue à l'aide d'une anticathode en cobalt ($\lambda$=0,17889nm) d'un revêtement de LAMOX amorphe déposé sur un substrat en cermet de Ni-8YSZ

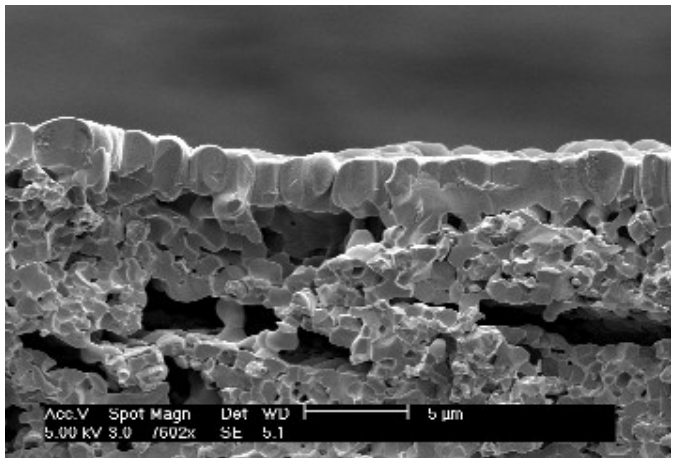



Figure IV.31 : Observation MEB du faciès de rupture du LAMOX ayant la bonne composition déposé sur un cermet

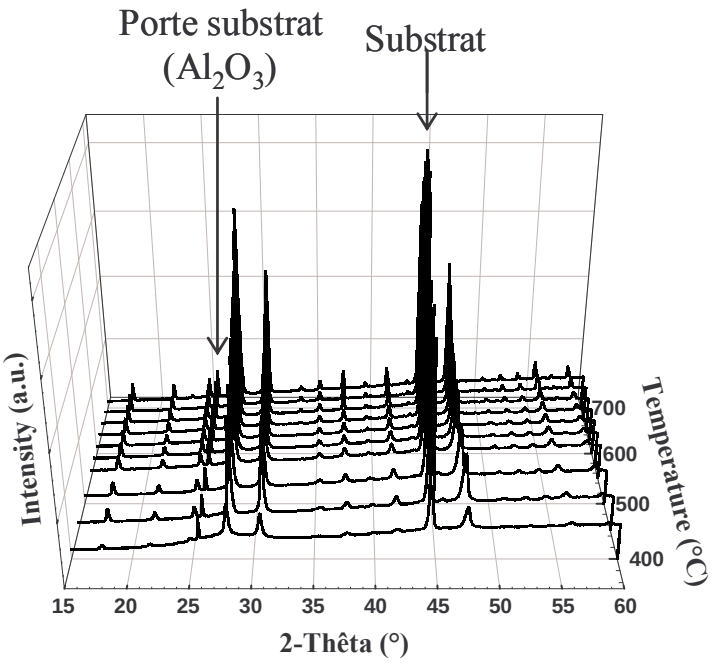



Figure IV.32 : Diffractogrammes des rayons X réalisés sur le LAMOX en température in situ avec le dispositif du LOF du Mans. (Diffractomètre Philips X'Pert Pro-MPD monté en configuration Bragg Brentano (θ/θ) équipé d'une anticathode en cuivre et d'une chambre haute température HTK 1200 Anton Paar)

Les mesures électriques sont réalisées sous air, à partir de revêtements déposés sur un cermet de Ni-8YSZ, avec une amplitude du signal alternatif de 100 mV sur une gamme de fréquence de 10 MHz à 1 Hz avec 11 points par décade. Le domaine de température varie de 300 à 800°C. Cette opération est renouvelée quatre fois avant une nouvelle analyse structurale et une nouvelle observation du faciès de rupture. La forte pression partielle d'oxygène présente dans l'air assure une bonne stabilité structurale du LAMOX. En effet, il est maintenant connu que cette structure se déstabilise en milieu réducteur [19-20]. Une seule contribution relative à l'électrolyte est rencontrée dans le plan de Nyquist ; ce comportement est similaire à celui des couches de GDC et de YSZ. La capacité du CPE dans le circuit équivalent est de l'ordre de $10^{-11}$ F. Cela signifie que le mécanisme granulaire contrôle la conduction de l'ion oxyde [20]. L'évolution linéaire du logarithme de la résistance en fonction de la température (figure IV.33) est significative d'un mécanisme thermiquement activé, dont la pente représente l'énergie d'activation du composé. Une cassure de la pente des courbes de la figure IV.33 est observable. Cet effet est attribué pour la première mesure à un phénomène de cristallisation et, pour les autres, à la transition entre les structures α et β qui se traduit par une diminution de l'énergie d'activation. L'analyse structurale après les 4 cycles confirme la cristallisation du revêtement (figure IV.34). La valeur de l'énergie d'activation pour la phase haute température est de 1,25-1,3 eV après le second cycle. Cette valeur est en

accord avec celle de 1,2 eV trouvée par P. Lacorre et al. [16] pour la forme haute température mais elle diffère de la valeur de 0,92 eV de D. Marrero-López et al. [20].

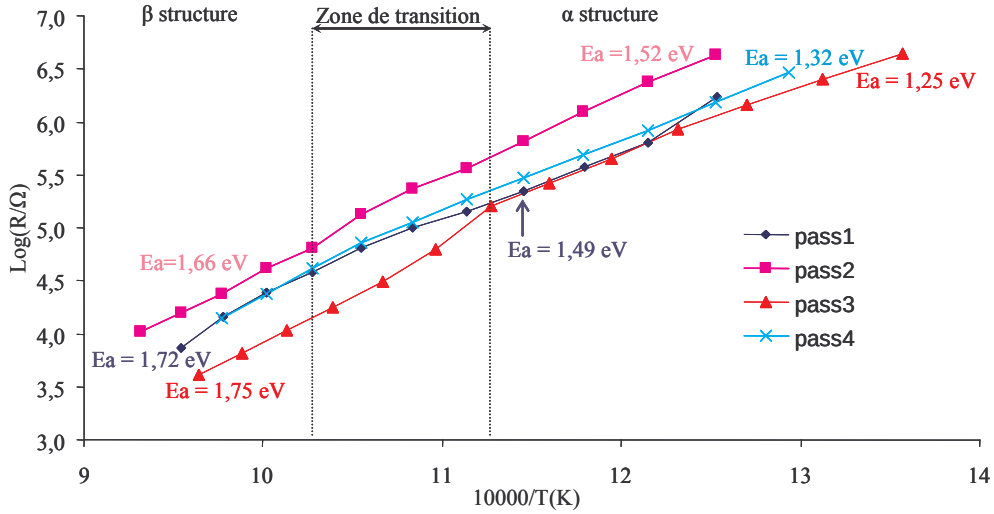



Figure IV.33 : Logarithme de la résistance du LAMOX en fonction de la température et du nombre de cycles. Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur cermet de Ni-8YSZ, sur une gamme de température allant de 300 à 800°C, avec une amplitude du signal alternatif de 100mV, sur un domaine de fréquence de 10 MHz à 1Hz en prenant 11 points par décade

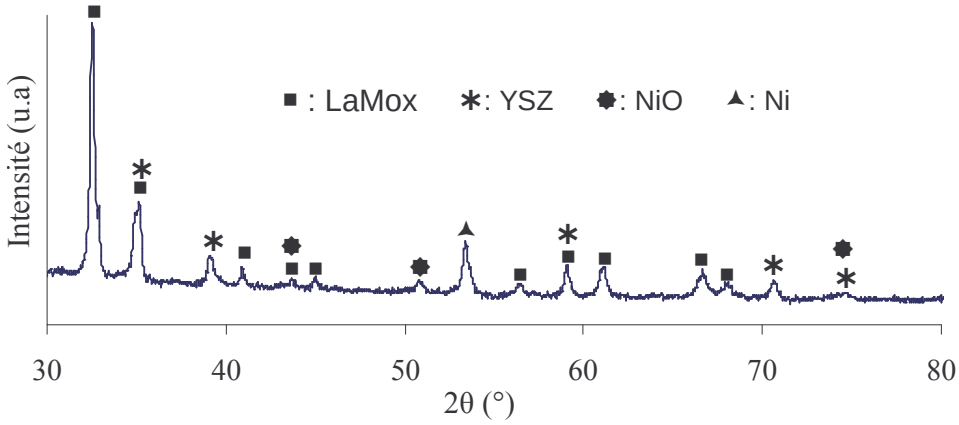



Figure IV.34 : Diffractogramme des rayons X sous une incidence fixe de 4° avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm) après 4 cycles de mesures d'impédance du film de LAMOX déposé sur cermet de Ni-8YSZ

Le faciès de rupture de la couche déposée sur cermet passe d'un aspect vitreux brut d'élaboration (figure IV.35.a) à un aspect cupulaire avec la présence de pores après les 4 cycles de mesure (figure IV.35.b). L'apparition de pores est la conséquence de la transformation de l'état amorphe (très compact) à un état cristallisé (moins compact). Cependant, cette transformation n'a pas altéré l'adhérence de la couche sur le cermet. Un tel comportement vis-à-vis des cyclages thermiques est favorable pour l'emploi comme

électrolyte dans les IT-SOFC, car les problèmes de cohésion entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte restent un des points faibles des dispositifs actuels.

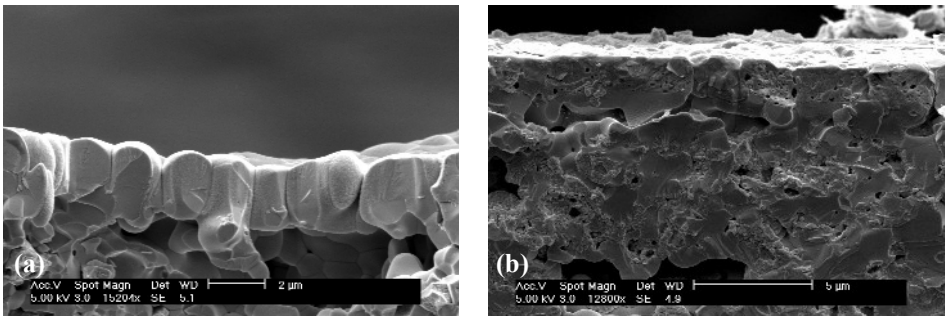



Figure IV.35 : Observations MEB du faciès de rupture du LAMOX en fonction du nombre de mesures d'impédance : brut d'élaboration (a) et après 4 mesures (b)

Des mesures électriques sous différentes pressions partielles d'oxygène ($10^{-7}$ Pa à l'atmosphère) sont réalisées sur l'échantillon déposé sur cermet. Tout d'abord, un chauffage à 600°C et un maintien de 30 minutes pour chaque pression partielle d'oxygène est réalisé pour s'assurer de prendre les mesures à l'équilibre. Les résultats obtenus pour les températures de 400° et 600°C sous différentes pressions partielles d'oxygène sont représentés dans la figure IV.36. La chute brutale de la valeur du logarithme de la résistance pour chaque température étudiée signifie que le LAMOX ne présente pas une conductivité purement ionique sur le domaine de pression partielle d'oxygène exploré. Comme pour le cas de GDC, la pente de coefficient directeur (1/4) dans un diagramme d'Arrhénius, qui est la signature de la présence d'une partie de conductivité électrique, n'est pas mise en évidence. Il apparaît que le LAMOX est plus réactif que le GDC sous les différentes pressions partielles d'oxygène observées. Ces observations ne sont pas en accord avec celles de D. Marrero-López et al. [20] qui ont montré que la conductivité est essentiellement ionique pour des pressions d'oxygène supérieures à $10^{-13}$ Pa pour la phase haute température du LAMOX (β). La différence de comportement peut être provoquée par deux effets ; le premier est une erreur expérimentale commise avec le logiciel (Zview), qui permet la détermination des valeurs des composants électriques, du fait de la faible contribution de l'électrolyte. Le second peut être induit par le comportement des couches minces, différent de celui des matériaux massifs (pastilles frittées). Dans ce cas, les revêtements seraient plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène.

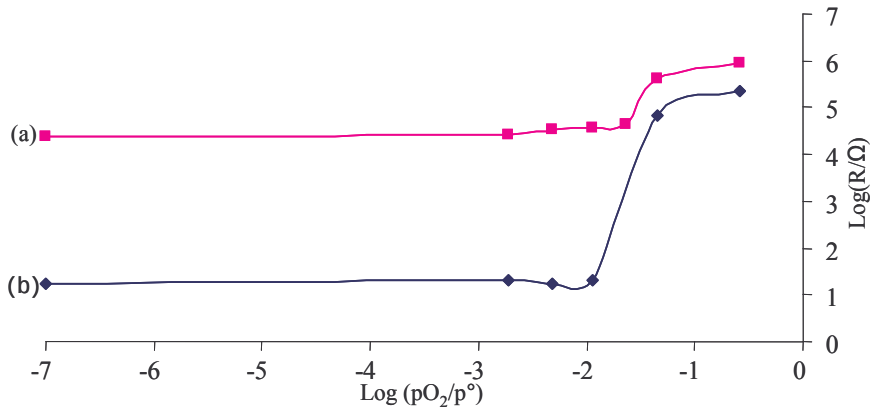



Figure IV.36 : Evolution de la résistance en fonction de la pression partielle d'oxygène pour le film de $La_2Mo_2O_9$ déposé sur cermet pour une température de 400°(a) et 600°C (b). Mesures réalisées avec le montage du LSGS, sur cermet de Ni-8YSZ, avec une amplitude du signal alternatif de 100mV, sur un domaine de fréquence de 10 MHz à 1Hz en prenant 11 points par décade

### IV.2.3 Stabilisation de la phase cubique

La phase cubique (β) du LAMOX possède des propriétés de conduction de l'ion oxyde supérieures à celles de la structure monoclinique (α) [19, 21]. De plus, il faut éviter la transformation α→β car elle s'accompagne d'un changement du volume de la maille [21] qui est préjudiciable à l'adhérence entre les éléments constituant le cœur de pile (électrode-électrolyte). La structure haute température peut être stabilisée à l'ambiante lors de la substitution d'une partie du lanthane par une terre rare (Nd, Gd, Y) [19, 21] ou d'une partie du molybdène par du W [16, 22-23], du Bi [23] ou du V [16, 23]. Au cours de ce travail, une substitution du La par de l'yttrium est choisie. Pour cela, une cible titrant 10 Y % pds. et une seconde titrant 3 Y % pds. seront utilisées pour effectuer les revêtements.

#### IV.2.3.a Cible en La-Y 10 % pds.

Pour la synthèse de ces échantillons, les paramètres expérimentaux sont les suivants : pour la cible de La-Y, la distance de tir est de 4 cm et l'intensité est fixée à 1 A et pour la cible en Mo, la distance de tir est de 5 cm et l'intensité varie de 0,15 à 0, 25 A. L'ensemble des films est synthétisé avec un débit d'oxygène de 10 sccm et un débit d'argon de 30 sccm conduisant à une pression totale d'environ 0,7 Pa.

L'épaisseur des films varie entre 0,9 et 1,5 µm après 2 heures de dépôt, avec un désaccord inférieur à 10 % entre la mesure au profilomètre tactile et celle réalisée par

transmission optique. Un exemple d'ajustement des données expérimentales avec le modèle théorique est représenté sur la figure IV.37 sur un domaine de longueurs d'onde de 550-880 nm. En effet, l'allure de la transmittance sur le domaine du visible (figure IV.38) indique que les indices optiques du film n'évoluent pas de façon monotone. Or, le modèle utilisé ne permet pas un ajustement des données expérimentales pour un tel comportement. La vitesse de dépôt augmente avec l'intensité dissipée sur la cible de Mo : 0,45 $\mu m.h^{-1}$ pour I = 0,15 A, 0,475 $\mu m.h^{-1}$ pour I = 0,2 A et 0,75 $\mu m.h^{-1}$ pour I = 0,25 A. L'évolution non linéaire avec la le courant de décharge est attribuée à la diminution de la pression partielle d'oxygène lorsque l'intensité dissipée sur la cible en Mo augmente, ce qui réduit l'empoisonnement des deux cibles et augmente ainsi leur taux moyen de pulvérisation [24]. L'analyse EDS (Tableau IV.1) montre que le rapport Y/La est proche de 0,2 pour l'ensemble des revêtements, rapport proche de celui de la cible (0,18). Pour la couche élaborée avec une intensité de 0,25 A dissipée sur la cible en Mo, le rapport Mo/(La +Y) est d'environ 0,98, voisin de 1, rapport visé pour le LAMOX stabilisé à l'yttrium ($La_{2-x}Y_xMo_2O_9$).

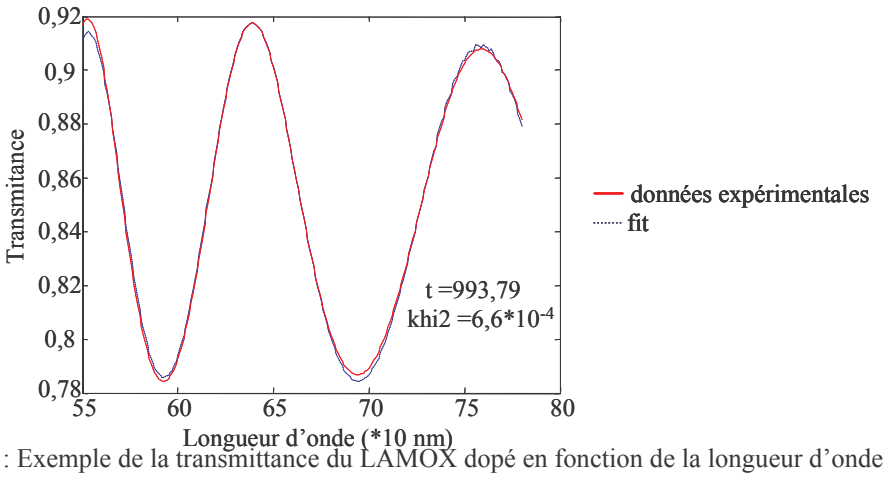



Figure IV.37 : Exemple de la transmittance du LAMOX dopé en fonction de la longueur d'onde pour le film synthétisé avec $I_{Mo}$=0,15 A

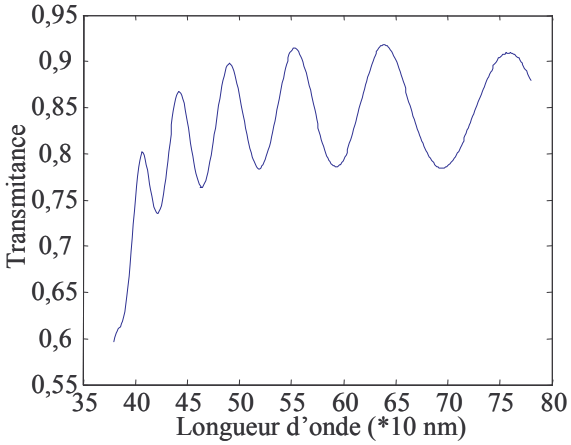



Figure IV.38 : Transmittance sur le domaine du visible du LAMOX dopé synthétisé avec $I_{Mo}$= 0,15 A

| $I_{Mo}$ (A) | 0,15 | 0,2 | 0,25 |
|---|---|---|---|
| Epaisseur (µm) | 0,9 | 0,95 | 1,5 |
| La (% at.) | 23,88 | 18,19 | 13,48 |
| Y (% at.) | 4,94 | 3,61 | 2,97 |
| Mo (% at.) | 4,43 | 9,78 | 16,09 |
| O (% at.) | 66,75 | 68,42 | 67,46 |

Tableau IV.1 : Epaisseur et composition des films en fonction de $I_{Mo}$

L'observation au MEB du faciès de rupture du composé présentant la bonne composition, déposé sur un cermet de Ni-8YSZ, est typique d'un film dense-vitreux [18] caractéristique d'un matériau amorphe (figure IV.39). Le film brut d'élaboration est amorphe (figure IV.40). Des traitements de recuit sont effectués pendant trois heures par pas de 50°C entre 400 et 550°C. Un début de cristallisation est observé dès 400°C (figure IV.40). Au-delà de 450°C la structure majoritaire du film est la forme β du $La_2Mo_2O_9$ (cubique) avec une phase parasite qui n'est pas identifiée. Ce résultat est en accord avec ceux de S. Georges et al. [21], qui indiquent qu'une seule phase est présente si le taux de substitution de La par Y est inférieur à 15 % atomique.

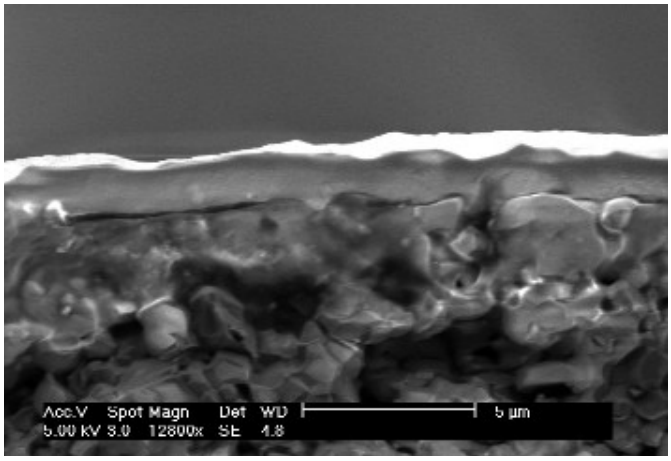



Figure IV.39 : Micrographie au MEB du faciès de rupture du LAMOX dopé élaboré avec $I_{Mo}$= 0,25 A

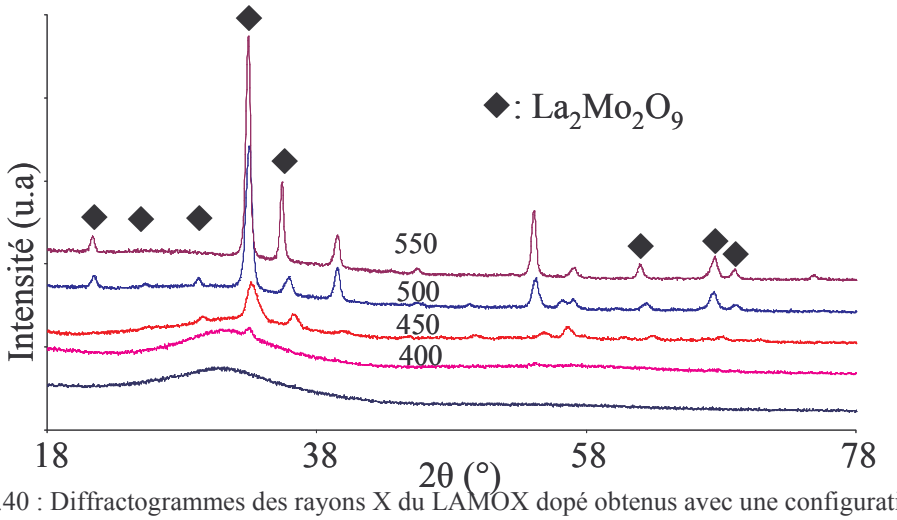



Figure IV.40 : Diffractogrammes des rayons X du LAMOX dopé obtenus avec une configuration Bragg Brentano (θ/2θ) équipée d'une anticathode en cobalt (λ = 0,17889nm) élaboré avec $I_{Mo}$= 0,25 A déposé sur une lame de verre après recuits à différentes températures pendant 3 heures

Les caractérisations électriques sont réalisées sous air, sur une gamme de température allant de 200° à 800°C avec un pas de 25°C et un maintien de 30 minutes pour chaque température avant de réaliser la mesure d'impédance. L'amplitude du signal alternatif est de 100 mV sur un domaine de fréquence variant de 10 MHz à 1 Hz avec 11 points de mesure par décade. En considérant la représentation dans le plan de Nyquist (figure IV.41), comme pour les autres films, une seule contribution relative à la couche est observée. La résistance du film en fonction de la température, présenté dans un diagramme d'Arrhénius en fonction du nombre de cycles de mesure (figure IV.42), indique que son comportement suit une loi de type Arrhénius. L'énergie d'activation varie de 1,5 à 0,82 eV en fonction du nombre de cycles. L'importante variation entre le premier et le second cycle peut être interprétée par le fait que l'énergie d'activation apparente mesurée lors du premier cycle est due à un phénomène de cristallisation induit par l'augmentation de la température pendant la mesure. Ensuite, les faibles variations entre les autres cycles sont le résultat d'une faible croissance de la taille de grains une fois que le film est cristallisé. Néanmoins, l'énergie d'activation mesurée est d'environ 0,82 eV après 5 cycles. Cette valeur est légèrement inférieure aux données de la littérature pour la contribution des grains de la forme β-$La_2Mo_2O_9$ [16, 20].

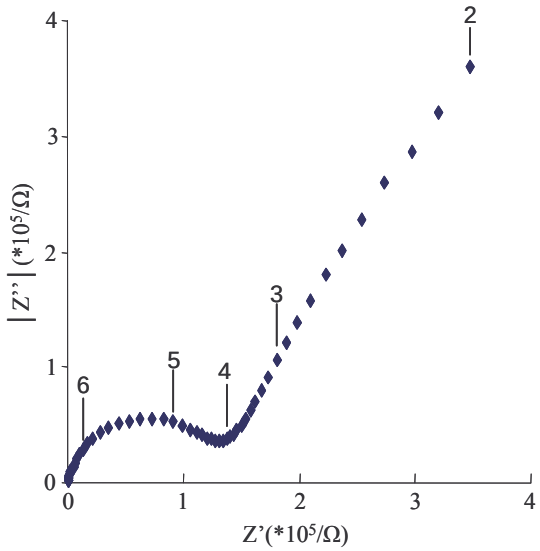



Figure IV.41 : Représentation dans un plan de Nyquist des mesures d'impédance du LAMOX dopé synthétisé avec $I_{Mo}$= 0,25 A (enregistrée à 400°C-cycle n°3). Le Logarithme de la fréquence est reporté sur la figure.

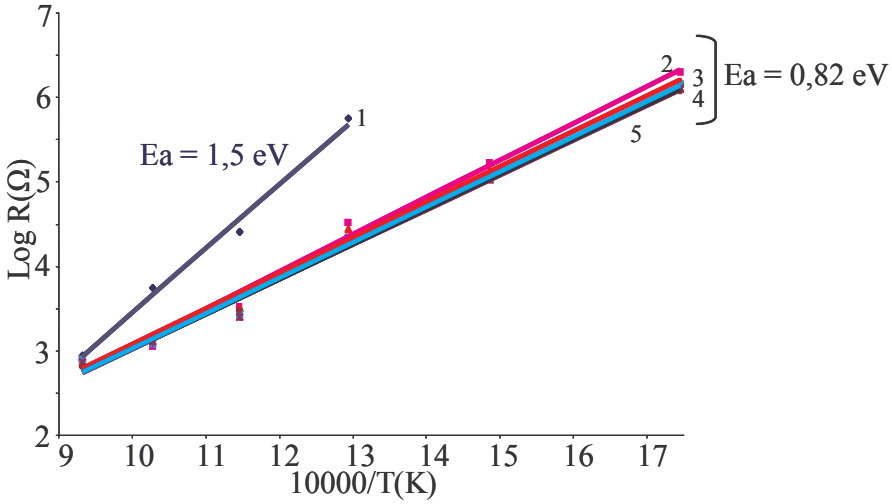



Figure IV.42 : Evolution de la résistance en fonction de la température et du nombre de cycles de chauffage représentée dans un diagramme d'Arrhénius pour le LAMOX dopé pulvérisé avec $I_{Mo}$= 0,25 A. Les mesures sont réalisées avec le montage du LSGS, sous air, sur cermet de Ni-8YSZ, avec une gamme de température allant de 200 à 800°C et un domaine de fréquence de 10 MHz à 1 Hz, une amplitude de signal alternatif de 100 mV

### IV.2.3.b Cible en La-3 Y % pds.

De nouveaux échantillons sont réalisés avec une cible en La-3 Y%pds., qui correspond à une teneur atomique de 4,61 % at. Une telle composition doit permettre de stabiliser la structure β du LAMOX sans seconde phase [19,21]. Les revêtements sont synthétisés sous un débit d'argon de 30 sccm et d'oxygène de 15 sccm, conduisant à une pression totale au sein du réacteur de 1,15 Pa. Les distances de tir sont identiques à celles employées avec la cible de La-10 Y % pds. (4 cm pour la cible de La-Y et 5 cm pour celle de Mo). L'intensité appliquée

à la cible de Mo est de 0,15 A pulsée à 100 kHz et de 1 A en mode DC ou pulsé à 10 kHz pour la cible de La-Y. A partir du tableau IV.2 qui résume les principaux résultats de l'analyse EDS de ces films, il apparaît que le film pulvérisé avec le courant continu (non pulsé) présente un rapport (La+Y)/Mo de 0,96 qui est proche du rapport visée de 1 du LAMOX. Après la réalisation d'une mesure d'impédance sur cermet dans les conditions habituelles (sous air, avec une fréquence variant de 10 MHz à 1 Hz et une gamme de température de 300 à 800°C), il apparaît que la structure des films (figure IV.43) obtenue n'est pas celle du $La_2Mo_2O_9$, mais qu'il s'agit de la structure du $La_2MoO_6$ (fiche JCPDS 01-074-0182).

| Fréquence (kHz) | La | Y | Mo | $\frac{La+Y}{Mo}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 41,24 | 6,98 | 51,78 | 0,93 |
| 100 | 34,59 | 6,54 | 58,97 | 0,69 |

Tableau IV.2 : Composition en éléments métalliques des films en fonction de la fréquence de pulsation de $I_{La-Y}$

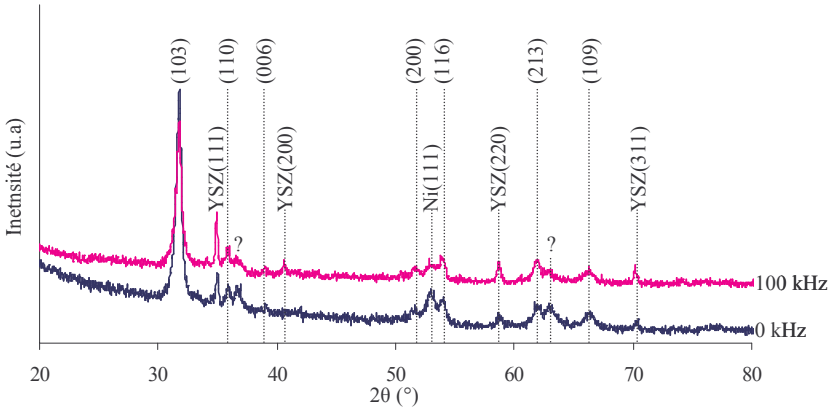



Figure IV.43 : Diffractogrammes des rayons X du film de LAMOX dopé en fonction de la fréquence de pulsation sur la cible de La-Y sous une incidence fixe de 4° obtenus avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm)

## IV.3 Comparaison des différents électrolytes : YSZ, GDC et LAMOX

La conductivité ionique des films est donnée par la formule suivante : (lors d'un montage parallèle symétrique) :

$$\sigma = \frac{e}{R_{électrolyte} * S} [3]$$

e, épaisseur de l'électrolyte (cm),

$R_{électrolyte}$, résistance de l'électrolyte (Ω),

S, surface de contact électrode-électrolyte ($cm^2$)

Pour comparer les propriétés de conduction de l'ion oxyde de chaque composé, une représentation dans un diagramme d'Arrhénius du rapport de la résistance ($R_{électrolyte}$) sur l'épaisseur, qui correspond au rapport (1/σ*s), en fonction de la température est effectuée (figure IV.44). Au cours des précédentes mesures, l'importance d'un équilibre microstructural a été mise en évidence quant à la caractérisation électrique des revêtements. La figure IV.44 est réalisée avec les échantillons synthétisés dans des conditions optimales et après 4 cycles de chauffage. Les nouveaux matériaux (GDC, LAMOX) offrent des propriétés de conduction de l'ion $O^{2-}$ supérieures à celles du matériau conventionnel (YSZ) [25-26]. Il apparaît que ce comportement est vérifié pour le GDC et le LAMOX stabilisé à l'yttrium, le faible gain pour ce dernier étant interprété par la présence des deux phases. Quant au LAMOX non stabilisé, sa résistance par maille est toujours supérieure à celle des autres revêtements. Ce comportement inattendu du revêtement de LAMOX mérite des investigations supplémentaires. Une explication possible provient du comportement différent des films minces vis-à-vis des matériaux massifs.

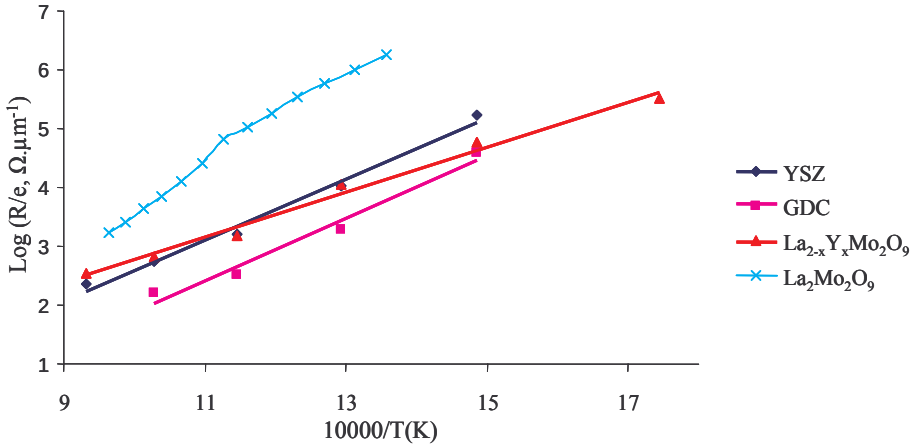



Figure IV.44 : Diagrammes d'Arrhénius du logarithme du rapport (R/e) en fonction de l'inverse de la température pour l'ensemble des composés synthétisés dans les conditions optimales. Les caractérisations ont été réalisées avec le montage du LSGS, sous air et sur cermet.

## IV.4 Electrolyte bicouche : GDC-YSZ

L'abaissement de la température d'utilisation des SOFC nécessite l'emploi de nouveaux électrolytes possédant des conductivités ioniques supérieures à celle de YSZ. Parmi eux, le GDC est un candidat potentiel. Le majeur problème du GDC, freinant ainsi son utilisation, réside dans le fait que ce matériau n'est pas stable en milieu réducteur. Sous les faibles pressions partielles d'oxygène, le $CeO_2$ se transforme en $Ce_2O_3$, entraînant ainsi l'apparition d'une conductivité électronique [27-28] qui peut déboucher sur la mise en court-

circuit de la cellule. Une solution envisagée pour contrecarrer cette déstabilisation est la synthèse d'un électrolyte bicouche composé d'une couche de GDC et d'une barrière protectrice de diffusion en YSZ du côté anodique [29-30]. La couche d'YSZ doit être suffisamment épaisse pour bien protéger le GDC mais, pas trop pour ne pas altérer les propriétés de conduction de l'ion oxyde.

### IV.4.1 Etude préliminaire

Un premier échantillon réalisé dans la machine monocible est constitué d'une épaisseur de 1 µm de chaque composé. La couche de GDC est synthétisée avec une intensité de 0,5 A pulsée à 33 kHz. La distance de tir est de 110 mm et les débits d'argon et d'oxygène sont respectivement de 30 et 2,5 sccm sous une pression de 0,6 Pa. Le film d'YSZ est élaboré pour une distance de tir, une intensité de la décharge et un débit d'argon identiques. Le seul paramètre expérimental qui a été modifié est le débit d'oxygène qui est de 2,6 sccm avec une pression de travail qui se situe également aux alentours de 0,6 Pa. La structure de cet empilement est caractéristique de la signature de la combinaison de deux phases cfc distinctes. Il s'agit de la réponse des structures fluorine de YSZ et de GDC. Les caractérisations électriques de cet échantillon sont présentées dans la thèse de E. Gourba [7]. La décomposition de ce bicouche, représentée dans le plan de Nyquist (figure IV.45), met en évidence la réponse de chaque monocouche. Leur comportement est celui des films testés seuls. Le mécanisme dominant la contribution relative à YSZ est de type "grains" alors qu'il est de type "joints de grains" pour celle du GDC. Cependant, il apparaît qu'une telle épaisseur de YSZ est trop importante pour conserver les bonnes propriétés de conduction du GDC. Par conséquent, une configuration de ce type ne présente pas d'avantage face à une monocouche de YSZ.

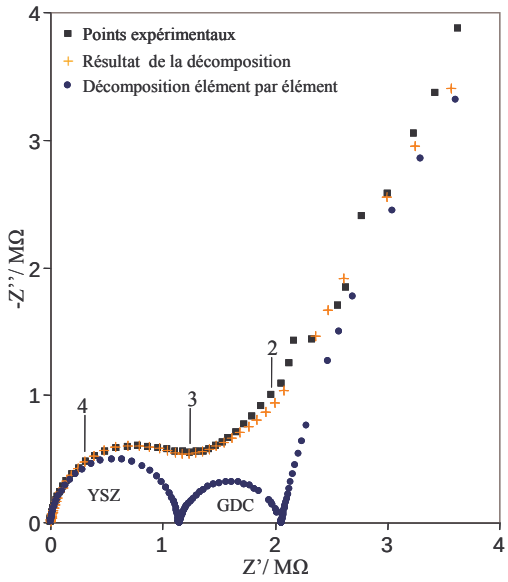



Figure IV.45 : Diagramme d'impédance correspondant au bicouche YSZ-GDC. Spectre enregistré sous air à 320°C avec une amplitude du signal alternatif de 300 mV. Le logarithme des fréquences a été reporté sur le diagramme [7]

### IV.4.2 Influence du rapport GDC-YSZ

Dans un premier temps, pour réaliser les bicouches, le revêtement de GDC est déposé sur des substrats en LSM. L'intensité de la décharge est de 0,7 A pulsée à 20 kHz, la distance de tir de 5 cm et les débits d'argon et d'oxygène de 40 sccm et de 2,5 sccm respectivement, assurant une pression variant de 0,77 à 0,74 Pa au cours du dépôt. L'épaisseur des couches de GDC varie de 1,9 à 5,9 µm. Ensuite, le film YSZ est pulvérisé sur l'ensemble LSM-GDC avec une distance de tir de 5 cm, une intensité appliquée sur la cible de 0,5 A pulsée à 20 kHz et des débits d'argon et d'oxygène respectivement de 40 et 2,6 sccm pour une pression de 0,75 Pa. Les épaisseurs des films réalisés sont de 0,4 et 0,86 µm. L'épaisseur totale des bicouches est comprise entre 2,76 et 6,76 µm et pour un rapport ($e_{GDC}/e_{YSZ}$) variant de 2 à 15.

L'analyse par DRX des bicouches (figure IV.46) révèle la présence des deux signatures des structures fluorine de la cérine et de la zircone. L'observation au MEB du faciès de rupture (figure IV.47) montre une morphologie compacte sur un substrat poreux (LSM). La couche de GDC présente un aspect cupulaire et celle de la YSZ est plutôt colonnaire, les interfaces LSM-GDC et GDC-YSZ étant intimes. La morphologie de YSZ n'est pas perturbée par la présence de la cérine en sous couche.

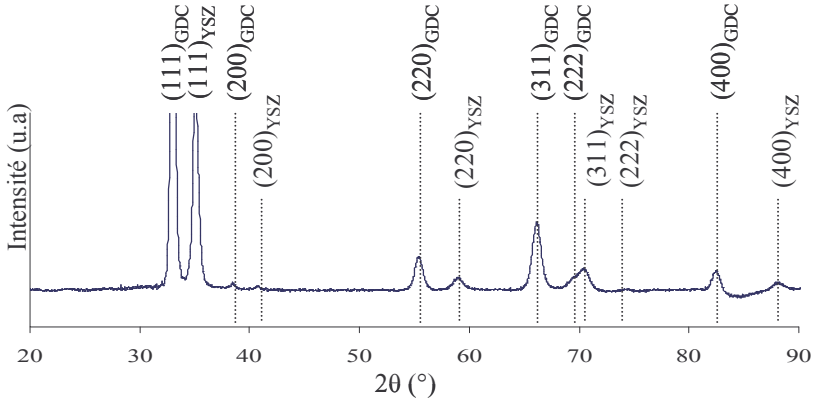



Figure IV.46 : Diffractogramme des rayons X réalisés sous une incidence fixe de 4° et avec une anticathode en cobalt (λ=0,17889nm) pour la bicouche composée d'une épaisseur de 5 µm de GDC et de 0,2 µm de YSZ

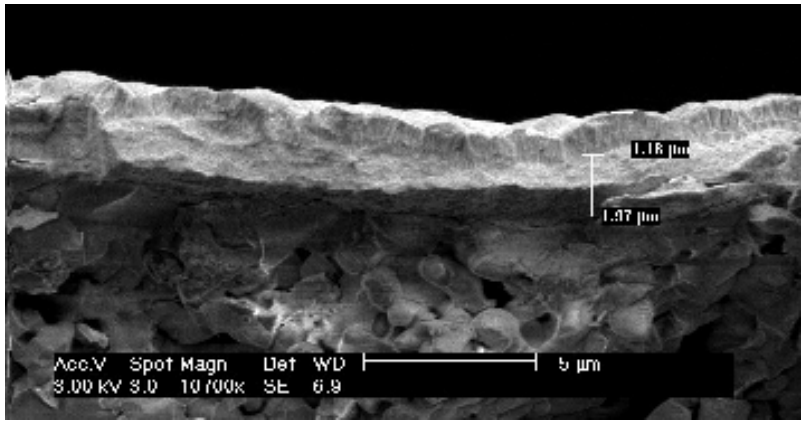



Figure IV.47 : Observation MEB du faciès de rupture d'un film composé de 1,9µm d'épaisseur de GDC et de 1,18 µm de YSZ déposé sur LSM

Les mesures d'impédance sont effectuées au LECA avec un montage dissymétrique [31] sous air, sur une gamme de fréquence de 1 MHz à 10 mHz avec 11 points par décade et l'amplitude du signal alternatif est de 200 mV. La température varie de 300 à 600°C. La représentation dans un diagramme de Nyquist (figure IV.48) montre une contribution indépendante de l'amplitude du signal pour des fréquences supérieures à $10^4$ Hz. Il s'agit de la réponse du bicouche. Un agrandissement de la zone caractéristique de la réponse de l'électrolyte (figure IV.49) met en évidence que dans certains cas la différentiation de la réponse du GDC et de YSZ est difficile à réaliser. Par exemple, la contribution de chaque monocouche est bien visible sur l'échantillon composé d'une épaisseur de 4 µm de GDC et de 0,86 µm d'YSZ, au contraire de celui constitué d'une épaisseur de 5,9 µm pour le GDC et de 0,86 µm d'YSZ. Du fait de la difficulté de dissocier chaque contribution, les résultats ultérieurs seront relatifs au bicouche.

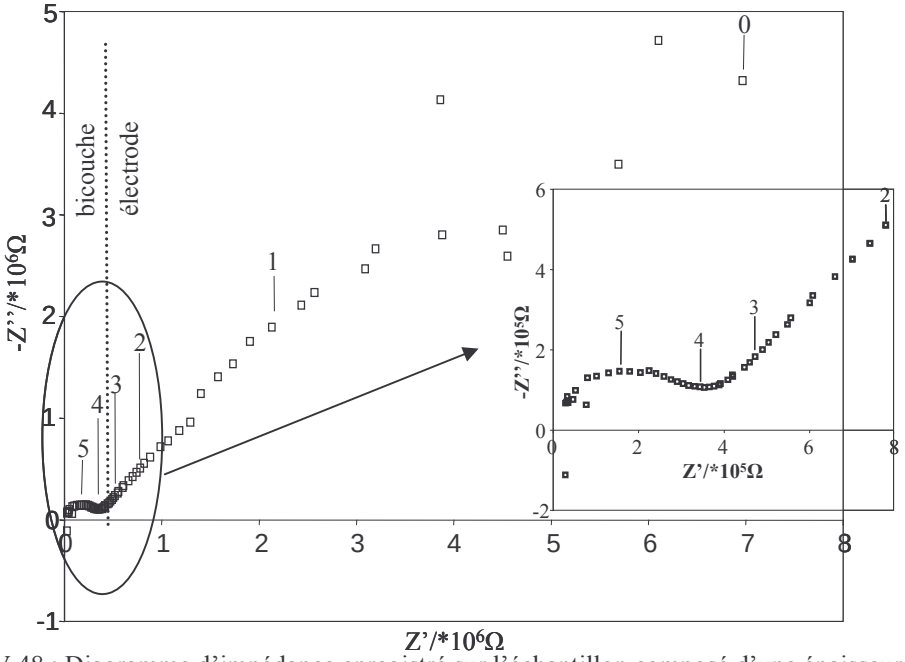



Figure IV.48 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'échantillon composé d'une épaisseur de 4 µm de GDC et de 0,86 µm de YSZ, pour une température de 510°C. Le logarithme de la fréquence est reporté sur le diagramme. [31]

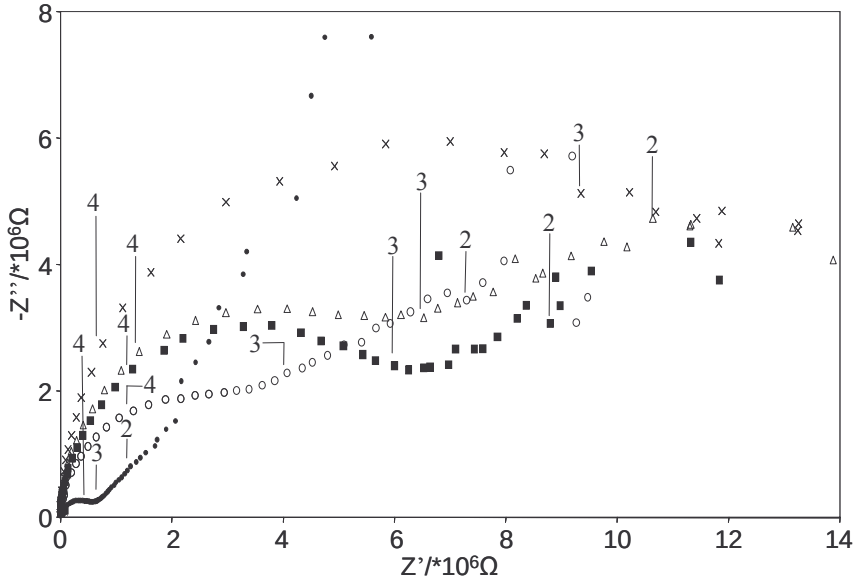



Figure IV.49 : Représentation dans le diagramme de Nyquist de la contribution de l'électrolyte pour l'ensemble des bicouches GDC-YSZ, enregistré à 420°C. Le logarithme de la fréquence est reporté sur le diagramme. [31]

L'évolution linéaire de la résistance des bicouches dans un diagramme d'Arrhénius (figure IV.50) signifie que le mécanisme de conduction est thermiquement activé, avec le coefficient directeur de la droite représentatif de l'énergie d'activation. Quand l'épaisseur de GDC est au moins cinq fois supérieure à celle d'YSZ, l'énergie d'activation du bicouche se situe aux alentours de 1,3 eV alors qu'elle ne vaut que 1,04 eV dans le cas où l'épaisseur de GDC est deux fois plus importante que celle d'YSZ. A partir de l'évolution de la résistance en

fonction de l'épaisseur totale des bicouches, il n'est pas possible d'établir un comportement sur l'ensemble des films. L'augmentation de l'épaisseur de GDC provoque une augmentation de la résistance totale. Cet effet est identique si l'épaisseur de GDC est fixe et que l'épaisseur de YSZ est modifiée. Ces observations ne sont pas vérifiées lors de la comparaison des échantillons composés d'une épaisseur de GDC et de YSZ respectivement de 4 et 0,86 µm et celui de 5,9 et 0,4 µm. L'échantillon (4/0,86 µm) possède une résistance plus importante que celle de l'échantillon (5,9/0,4 µm), bien que l'épaisseur totale et de GDC soit plus faibles. Il semble que la couche de YSZ ait plus d'influence que celle de GDC. L'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température (figure IV.51) confirme l'influence de la couche de YSZ sur les propriétés de conduction. Quelle que soit l'épaisseur de GDC, les bicouches formées d'un film de YSZ le plus épais (0,86 µm) sont les moins conductrices. (Ces travaux portant sur l'analyse électrochimique des bicouches sont menés par Mlle Cyrine Brahim au LECA, Paris VI, et fait l'objet d'une thèse dont la soutenance est prévue pour l'année 2006).

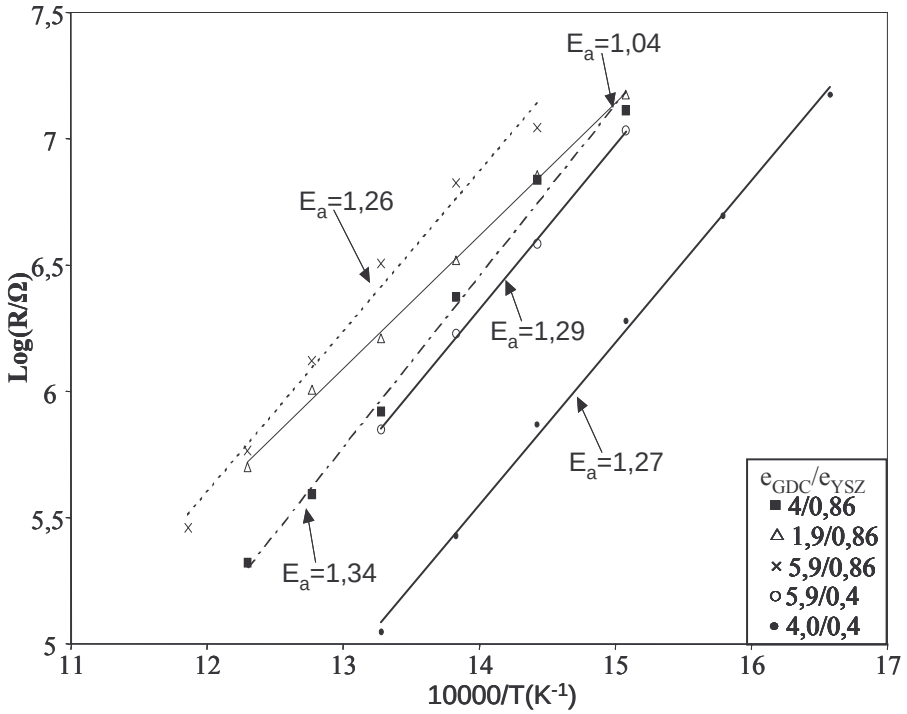



Figure IV.50 : Logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température pour l'ensemble des bicouches de GDC-YSZ [31]

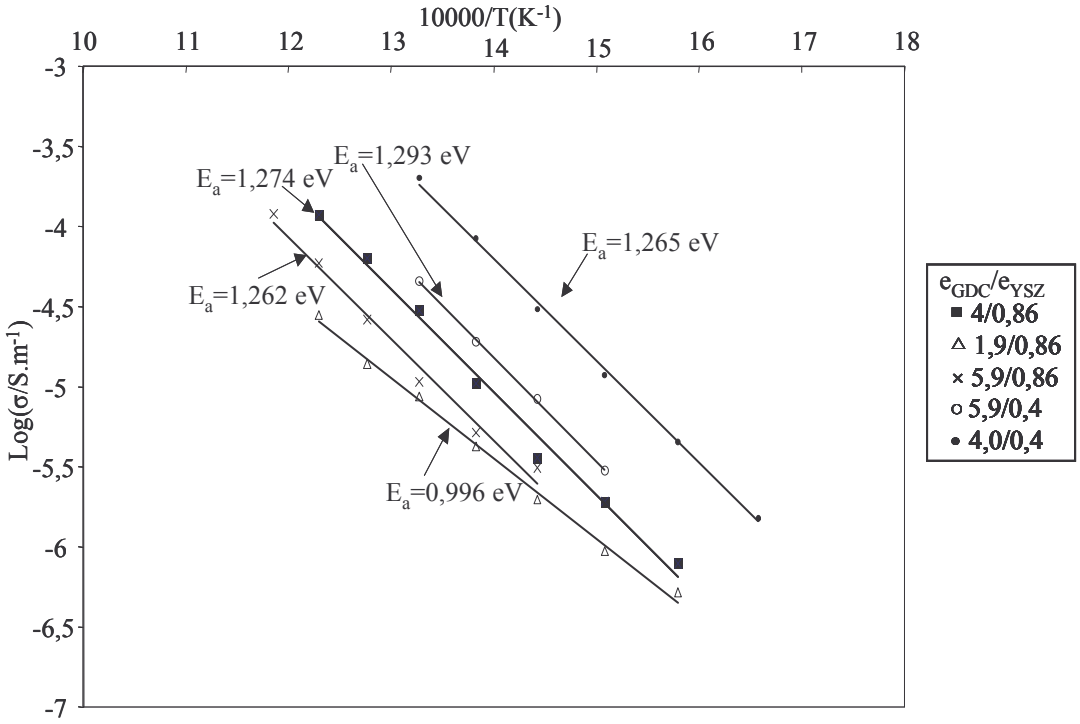



Figure IV.51 : Logarithme de la conductivité des bicouches GDC-YSZ en fonction de l'inverse de la température [31]

Afin de caractériser plus précisément ces revêtements bicouches, il serait judicieux de réaliser plusieurs mesures électriques à la suite jusqu'à des températures de l'ordre de 800°C, comme sur certaines monocouches. Ceci assurerait l'obtention des propriétés de conduction de l'ion oxygène dans des conditions d'équilibre (plus d'évolution du bicouche). Or, dans cette étude préliminaire les échantillons caractérisés au LECA n'ont pas subi un cyclage thermique et les mesures ne sont pas menées sur le domaine de température d'utilisation des IT-SOFC.

## IV.5 Conclusion

Des candidats potentiels au remplacement de YSZ, en vue de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, ont été réalisés en film mince par pulvérisation cathodique en condition réactive à partir de cibles métalliques dans un mélange gazeux argon-oxygène. L'ensemble des revêtements a été synthétisé sur des substrats en acier inoxydable (AISI 430), des lames de verre et des électrodes de SOFC (Ni-8YSZ, LSM).

Tout d'abord, une cible de cérium contenant 10 % at. de Gadolinium est employée pour la synthèse du GDC. Le système présente un cycle d'hystérésis du régime de

pulvérisation dans les conditions opératoires de cette étude. La détermination du débit optimal d'oxygène, de 2,5 sccm, pour l'obtention d'un composé transparent, donc supposé stœchiométrique, a été facilitée par la mise en place de l'IOT. L'ensemble des dépôts présente la structure fluorine de la cérine et une morphologie compacte, favorables à l'emploi visé de ces couches. Que ce soit sur substrats dense ou poreux, l'adhésion du film sur son support est bonne. L'utilisation d'un courant continu pulsé plutôt que l'utilisation d'une polarisation RF permet d'augmenter la taille de grains, mais, dans les deux cas, les films réalisés présentent une bonne homogénéité en épaisseur et en composition. Quel que soit le mode d'élaboration, une seule contribution relative à l'électrolyte est observée dans le plan de Nyquist et le mécanisme dominant la conduction de l'ion oxyde est de type joints de grains. Les caractérisations électriques sont influencées par la taille de grains et l'énergie d'activation obtenue est du même d'ordre de grandeur que dans la littérature, avec des valeurs légèrement supérieures. Le composé n'est pas stable sous les faibles pressions partielles d'oxygène pour une température voisine de la température de fonctionnement des IT-SOFC.

Quant au molybdate de lanthane (nouveau matériau), il a été réalisé en couche mince. L'utilisation des propriétés interférentielles des films transparents a permis de mettre en évidence les distances de tir optimales, respectivement de 5 et 4 cm pour les cibles de Mo et de La(-Y). La cible de Mo ne présente pas de phénomène d'hystérésis lorsque l'intensité appliquée est pulsée à 20 kHz. Au contraire, la pulvérisation réactive de la cible La(-Y) se révèle instable, que le courant continu soit pulsé ou non. Apres détermination des conditions opératoires pour l'obtention de la composition du $La_2Mo_2O_9$, le film amorphe cristallise sous la structure cubique du LAMOX à partir de 400°C. L'observation au MEB du faciès de rupture est caractéristique d'une morphologie compacte, couvrante et vitreuse. La cohésion entre le revêtement et le substrat en Ni-8YSZ, avant et après cycles des mesures électriques, reste parfaite. Les mesures électriques des films montrent l'importance du nombre de cycles sur la conductivité ionique des films et il a été mis en évidence la transition de phases $\alpha \rightarrow \beta$ aux alentours de 580°C. Le mécanisme de conduction est contrôlé par le grain et l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que dans la littérature. Quelle que soit la température de mesure, le LAMOX n'est pas stable sous les faibles pressions partielles d'oxygène ce qui se traduit par une évolution de la valeur de la résistance avec la pression partielle d'oxygène. La stabilisation de la phase haute température est possible en substituant une partie du La par du Y. Le dépôt synthétisé avec la cible La-Y 10 % pds. est amorphe et il cristallise après un recuit au-delà de 400°C, mais la teneur en yttrium de la cible est trop importante pour autoriser la synthèse d'un LAMOX cubique monophasé. L'analyse au MEB

montre que le faciès de rupture est compact et vitreux. Les mesures électriques se stabilisent après deux cycles de mesure, résultant de la cristallisation de la couche intervenant lors du premier cycle de chauffage. Les dépôts pulvérisés à partir de la cible de La-Y 3 % pds. suivent le même comportement.

Enfin, la comparaison de l'électrolyte de référence avec les nouveaux matériaux révèle que ces derniers possèdent des propriétés de conduction ionique de l'ion oxyde supérieures. De plus, le GDC n'est pas stable sous les faibles pressions partielles d'oxygène. L'ajout d'une fine couche de YSZ est supposée éviter sa déstabilisation. L'élaboration d'un électrolyte bicouche GDC/YSZ dans les conditions optimales de chaque monocouche montre une morphologie cupulaire pour GDC et à caractère colonnaire pour YSZ. L'étude approfondie des mécanismes régissant la conduction de l'ion oxyde au sein de bicouches GDC/YSZ est en cours au LECA.

**IV.6 Références bibliographiques-chapitre IV**

[1] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, Surface and Coating and Technology, 116-119, (1999), 721-726

[2] J.E. Bauerle, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, (1969), 2657-2670

[3] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, Electrochimie des céramiques, Grenoble Sciences, ISBN 2 86883 447 7

[4] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, Solid State Ionics, 148, (2002), 567-573

[5] G.M. Christie, F.P.F. van Berkel, Solid State Ionics, 83, (1996), 17-27

[6] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, Solid State Ionics, 151, (2002), 111- 121

[7] E. Gourba, Thèse ENSCP-Université de Paris 6, (2004)

[8] A. Billard, C. Frantz, Surface and Coating Technology, 86-87, (1996), 722-727

[9] J-J. Bessot, Techniques de l'ingénieur, dépôts par pulvérisation cathodique, M 1657

[10] F. Perry, P. Pigeat, A. Billard, C. Frantz, accepté dans Thin Solid Film

[11] N.Özer, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, (2001), 391-400

[12] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, (2004), 633-637

[13] A. Billard, F. Perry, Verre, 11, (2005), 22-26

[14] D.W. Hoffman, Journal of Vacuum Science and Technlogy, A12, (1994), 953-961

[15] H. Windischmann, Critical Reviews in Solid State Materials Sciences, 17, (1992), 547-596

[16] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Nature, 404, (2000), 856-858

[17] P. Lacorre, Solid State Sciences, 2, (2000), 755-758

[18] A. Billard, Thèse INPL, (1991), Nancy

[19] S. Georges, Thèse de l'université du Maine, (2003), Le Mans

[20] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Journal of Solid State Electrochemistry, 8, (2004), 638-643

[21] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyahov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, Solid State Ionics, 161, (2003), 231-241

[22] J.A. Collado, M.A. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, Journal of Solid State Chemistry, 167, (2002), 80-85

[23] I.P. Marozeau, D. Marrero-López, A.L. Shaula, V.V. Kharton, E.V. Tsipis, P. Núñez, J.R. Frade, Electrochimica Acta, 49, (2004), 3517-3524

[24] D. Mercs, Thèse INPL, (2001), Nancy

[25] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Solid State Ionics, 174, (2004), 135-149

[26] S.J. Skinner, J.A. Kilner, Materials Today (mars 2003), 31-37

[27] B.C.H Steel, Solid State Ionics, 129, (2000), 95-110

[28] E. Ivers-Tiffée, A. Wéber, D. Herbstritt, Journal of European Ceramic Society, 21, (2001), 1805-1811

[29] N.Q. Minh, Journal of American Ceramic Society, 76, (1993), 563-588

[30] F.M. Marques, L.M. Navarro, Solid State Ionics, 100, (1997), 29-38

[31] C.Brahim, A.Ringuedé, E.Gourba, M.Cassir, A.Billard, P.Briois sous presse dans Journal of Power Source (2005)

# *Conclusion générale…*

# Conclusion générale

Des revêtements pouvant être employés comme électrolyte solide dans les IT-SOFC ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron de cibles métalliques en présence d'un plasma réactif argon-oxygène. Afin d'effectuer un contrôle in situ des produits synthétisés, une méthode interférométrique mise au point au LSGS est utilisée. Elle permet de définir rapidement les conditions d'obtention d'un film transparent, donc complètement oxydé, avec la vitesse de croissance la plus élevée. Pour chaque matériau étudié, un travail préliminaire a consisté à déterminer les conditions de dépôt conduisant à la synthèse de revêtements transparents, homogènes en épaisseur et exempts de contraintes, de façon à pouvoir autoriser la synthèse de revêtements de relativement forte épaisseur (10 μm). L'ensemble des propriétés électriques des couches a été caractérisé par Spectroscopie d'Impédance dans la gamme de température des IT-SOFC (jusque 800°C) et, pour les meilleurs films, des mesures sous différentes pressions partielles d'oxygène ont été effectuées.

Dans la première partie de cette étude, des revêtements YSZ ont été synthétisés à partir de cibles métalliques de zirconium et de zirconium yttrié, dans des conditions standards préalablement définies et en appliquant un protocole de préparation des couches assurant leur adhérence au niveau du substrat. Tout d'abord, une série d'échantillons avec uniquement la cible de zirconium yttrié a été élaborée. Une fois la composition initiale de la cible définie, les effets de l'état de contrainte et de la porosité ont été testés en faisant varier autour des conditions standards de dépôt le débit d'oxygène, la pression totale de travail et la distance de tir. L'ensemble des films cristallise sous la structure cubique à faces centrées de la zircone, connue comme la plus conductrice de l'ion oxyde. L'aspect colonnaire des films, donc la porosité, croît avec la pression de travail mais cela n'a pas d'influence sur leur composition. Les propriétés électriques des dépôts sont en accord avec la littérature et ils présentent une bonne stabilité chimique associée à une bonne résistance au cyclage thermique. La conduction de l'ion oxyde est contrôlée par le matériau pour les revêtements les plus denses et devient de plus en plus inter-granulaires (joints de grains) avec la pression de travail qui augmente. Ces résultats sont encourageants quant à la faisabilité de l'électrolyte de référence en couche mince par la technique de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Des

essais ont également été réalisés pour synthétiser la structure quadratique de la zircone par co-pulvérisation d'une cible de zirconium yttrié et d'une cible de zirconium. Cette phase de la zircone est susceptible d'offrir de bonnes propriétés mécaniques et électriques dans le domaine de température d'utilisation des IT-SOFC. Au cours de cette étude et avec les conditions opératoires mises en place, des traces de la phase cubique subsistaient au sein de couches de zircone quadratique les mieux cristallisées. Pour les films possédant la plus fine microstructure, les résultats des analyses MET et RAMAN sont envisagés et la diffraction des rayons X n'est pas assez précise pour affirmer le caractère monophasé des revêtements. Aussi, il serait intéressant de poursuivre l'étude de la synthèse de la phase quadratique seule en utilisant le même protocole de recherche que celui réalisé pour l'obtention de la phase cubique.

Deux candidats potentiels au remplacement de YSZ ont été réalisés en couches minces par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Il s'agit de la cérine gadoliniée (Gadolinia Doped Ceria) et du molybdate de lanthane (LAMOX). Le GDC est élaboré à partir d'une seule cible de cérium-gadolinium, l'ensemble des films présente la structure fluorine de la cérine et une morphologie relativement compacte sur substrats denses et poreux, ce qui est favorable en vue de l'application des revêtements. Quel que soit le mode de pulvérisation (RF ou DC), la cohésion entre le substrat et le film est bonne et la conduction de l'ion oxyde est majoritairement contrôlée par les joints de grains. Les propriétés électriques n'évoluent pas avec le temps sous les fortes pressions partielles d'oxygène, mais présentent une modification en milieu réducteur pour une température voisine de 600°C. Ce changement laisse peu d'espoir quand à l'utilisation de ce composé seul en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFC.

Des revêtements de LAMOX ont également été synthétisés par co-pulvérisation d'une cible de lanthane (ou de lanthane yttrié) et d'une cible de molybdène. Les paramètres électriques de chaque cible nécessaires à l'obtention du composé de la bonne composition ($La_2Mo_2O_9$) ont été déterminés. Brut d'élaboration, le revêtement LAMOX est amorphe et cristallise pour une température supérieure à 400°C. L'aspect vitreux des faciès de rupture évolue vers une morphologie cupulaire, mais la cohésion entre le substrat et le film reste toujours excellente. Les mesures électriques ont mis en évidence la transformation allotropique de la variété basse température vers la variété haute température. Cependant, ce composé n'est pas stable chimiquement sous les faibles pressions partielles d'oxygène. L'utilisation d'une cible de lanthane yttrié permet de stabiliser la phase haute température du LAMOX substitué $(La_{0,8}Y_{0,2})_2Mo_2O_9$ qui est la plus conductrice de l'ion oxyde.

La dernière partie de cette étude a consisté à élaborer un électrolyte bicouche de GDC/YSZ afin de pallier la déstabilisation du GDC en milieu réducteur, en ajoutant une barrière protectrice de diffusion en YSZ (matériau stable en milieu réducteur). L'électrolyte est réalisé en utilisant les conditions optimales déterminées pour chaque monocouche. L'édifice substrat/GDC/YSZ résiste bien au cyclage thermique et l'adhérence de chaque couche est bonne. Les caractérisations électriques ont mis en évidence un comportement relativement complexe à interpréter du bicouche. Il semblerait que l'épaisseur totale n'influence pas les propriétés de conduction qui seraient plutôt gouvernées par le rapport des épaisseurs GDC/YSZ. L'approfondissement de la compréhension du mécanisme de conduction d'un électrolyte bicouche élaboré par pulvérisation cathodique magnétron fait l'objet d'une thèse au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (M$^{lle}$ Cyrine Brahim, soutenance prévue en 2006) dans le cadre de l'Action Concertée Incitative « MicroSOFC ». Le but visé par la synthèse de revêtements bicouches GDC/YSZ est de déterminer l'épaisseur de YSZ suffisante pour assurer une barrière vis-à-vis du milieu réducteur pour GDC, sans toutefois perdre le bénéfice des meilleures propriétés électriques de ce dernier.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**o0o**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
**Madame Rose-Noëlle VANNIER, Professeur, LCPS, Villeneuve d'Ascq**

**Monsieur Albano CAVALEIRO, Professeur, Université de Coimbra, Portugal**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur BRIOIS Pascal**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour pile à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et ingénierie des matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 13 octobre 2005
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

## *Synthèse par pulvérisation cathodique réactive et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire*

**RESUME**

En vue de diminuer la température de fonctionnement de 1000 à 700°C des piles à combustible à oxydes solides (SOFC), il est nécessaire de réduire l'épaisseur du conducteur ionique pour limiter sa résistance. Dans ce contexte, la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive autorise la synthèse de revêtements dont l'épaisseur est compatible avec celle requise (~ 5-10 µm).

Après une description du dispositif expérimental et des techniques de caractérisation mises en œuvre pour l'étude, nous présenterons les résultats concernant le matériau de référence des SOFC, la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Puis, nous exposerons les mesures sur deux candidats potentiels à son remplacement : la cérine gadoliniée (GDC) et le molybdate de lanthane (LAMOX). L'ensemble des mesures pour chaque composé est en accord avec la littérature. Enfin, une étude préliminaire est menée sur la synthèse d'un électrolyte bicouche de GDC/YSZ.

**Mots-clés :** pulvérisation réactive, électrolyte, pile à combustible à oxydes solides, zircone yttriée, cérine gadoliniée, molybdate de lanthane, Spectroscopie d'Impédance.

## *Synthesis by reactive sputtering and characterisation of solid electrolyte coatings for Solid Oxide fuel Cells (SOFC) operating at intermediate temperature*

**ABSTRACT**

The major problem of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) is their operating temperature. One challenge is to decrease this temperature from 1000 to 700°C, this is the Intermediate Temperature –SOFC technology. It's very important to decrease the thickness of the ionic conductor to reduce its resistance. In this context, the reactive magnetron sputtering is a powerful technique for elaborating the coating with a compatible thickness with the application (~ 5-10 µm).

After a description of the experimental device and of some specific analysis methods for this study, we present some results about the materials reference of the SOFC, the Yttria Stabilised Zirconia (YSZ). Then, we present some results about two new materials with higher ionic conductivity of oxygen than YSZ at 700°C: Gadolinia Doped Ceria (GDC) and Lanthanum Molydenum Oxide (LAMOX). At last, we present first results on the synthesis of the bilayer electrolyte coating: GDC/YSZ.

**Keywords:** reactive sputtering, electrolyte, Solid Oxide Fuel Cells, Yttria Stabilised Zirconia, Gadolinia Doped Ceria, Lanthanum Molybdenum Oxide, Complex Impedance Spectroscopy