



**HAL**  
open science

# Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC

Mohammad Arab Pour Yazdi

► **To cite this version:**

Mohammad Arab Pour Yazdi. Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC. Energie électrique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009. Français. NNT : 2009BELF0118 . tel-00603631

**HAL Id: tel-00603631**

**<https://theses.hal.science/tel-00603631>**

Submitted on 26 Jun 2011

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

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

N° D'ordre : 118

Ecole Doctorale “Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique”

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

par

**Mohammad ARAB POUR YAZDI**

Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC

Soutenance prévue le 12 Novembre 2009 devant le jury composé de :

**Rapporteurs :**

Monsieur **P. Laffez**, Professeur à l'Université François Rabelais de Tours, IUT de Blois

Monsieur **O. Joubert**, Maître de conférences-HDR à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes

**Examineurs :**

Monsieur **G. Caboche**, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Recherches en Matériaux de Dijon

Monsieur **F. Mauvy**, Professeur à l'Université de Bordeaux 1

Monsieur **S. Georges**, Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Monsieur **A. Billard**, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Monsieur **P. Briois**, Enseignant-Chercheur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard



***Remerciements ...***



# Remerciements

Ce mémoire présente mes travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie du Belfort-Montbéliard (UTBM). Je tiens à remercier **Monsieur le Professeur Christian Coddet**, Directeur du LERMPS, pour m'y avoir accueilli. J'adresse également mes remerciements à la Communauté d'Agglomération du Pays de Montbéliard (CAPM) pour le soutien financier à ces travaux.

Je remercie **Monsieur le Professeur Patrick Laffez** de l'Université François Rabelais de Tours, IUT de Blois et **Monsieur le Dr. Olivier Joubert**, Maître de conférences-HDR à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Je suis reconnaissant à **Monsieur le professeur Gilles Caboche** de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Recherches en Matériaux de Dijon, **Monsieur le professeur Fabrice Mauvy** de l'université de Bordeaux 1 et **Monsieur le Dr. Samuel Georges**, Maître de conférences de l'Université Joseph Fourier de Grenoble pour leur présence au sein de la commission d'examen de ces travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, **Monsieur le Professeur Alain Billard** pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en pulvérisation cathodique magnétron et son goût pour la recherche, mais également pour la confiance qu'il m'a donné en m'acceptant au sein de son équipe.

Je présente ma profonde gratitude à mon co-directeur de thèse, **Monsieur le Dr. Pascal Briois**, Enseignant-Chercheur pour sa disponibilité, son suivi au quotidien et pour le partage de ses connaissances tant en pulvérisation cathodique magnétron qu'en électrochimie. Je tiens également à lui montrer toute ma reconnaissance pour son apprentissage de la langue française et surtout pour la patience dont il fait preuve.

Je tiens à remercier *Monsieur le Dr. Samuel Georges* du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble pour son importante participation à la réalisation et à la compréhension des mesures électrochimiques. Je remercie aussi le *Dr. Aliaksandr L. Shaula* de l'Université de Coimbra, Portugal, qui m'a fourni des pastilles des matériaux élaborés au cours de ce travail pour mener à bien l'étude comparative entre les revêtements et les massifs. Je tiens à remercier *le Dr. Gwenaël Corbel* du Laboratoire des Oxydes et des Fluorure du Mans pour les analyses de thermodiffraction.

Je ne remercierai jamais assez *Monsieur le Dr. Nour Ali Tabandeh* et *Monsieur le Dr. Naghi Parvini-Ahmadi* de m'avoir encouragé à venir faire mes études en France.

Une autre de mes pensées se tourne également vers mes collègues doctorants, et surtout amis, du LERMPS de la plateforme de Montbéliard pour les bons moments passés ensemble qu'ils soient studieux ou non (*R. Nouar, M. Baraket, Z. Zhang, S. Lamri, A. Lamraoui, A. Guillaumot, A. Morilhat, P. Coddet et Y.Gui*).

J'exprime également ma profonde gratitude envers l'ensemble du personnel travaillant au laboratoire pour la bonne ambiance de tous les jours et plus particulièrement :

- *Dr. Olivier Rapaud, Dr. Sophie Lamy, Madame Odile Ribet* pour les caractérisations,
- *Monsieur Christian Petitot, Monsieur Khalid Neffaa, Monsieur Eric Monsifrot* pour la maintenance de la machine PVD,
- *Dr. Frédéric Lapostolle et Madame le Professeur Cécile Langlade* pour leur conseil scientifique.

Je n'oublierai jamais *Asal*, mon épouse, pour les sacrifices dont elle a fait preuve pour me suivre dans ce projet, pour son soutien et sa confiance de tous les instants dans les moments de joie comme de peine. Je ne saurai terminer ces remerciements sans avoir une pensée pour mes parents, mes beaux parents et ma famille.

*Table des matières ...*





# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre I. Les piles à combustible**

<b>I.1. Histoire.....</b>	<b>3</b>
---------------------------	----------

<b>I.2. Généralité .....</b>	<b>4</b>
------------------------------	----------

<b>I.2.1. Principe de fonctionnement des piles à combustible.....</b>	<b>5</b>
---	----------

<b>I.2.2. Les différents types de piles à combustible .....</b>	<b>6</b>
---	----------

I.2.2.1. Les piles à membrane polymère (PEMFCs).....	6
--	---

I.2.2.2. Les piles à combustible alcaline (AFCs) .....	7
--	---

I.2.2.3. Les piles à acide phosphorique (PAFCs).....	7
--	---

I.2.2.4. Les piles à combustible à conducteur protonique (PCFCs).....	8
---	---

I.2.2.5. Les piles à carbonates fondus (MCFCs) .....	8
--	---

I.2.2.6. Les piles à électrolyte solide (SOFCs).....	8
--	---

<b>I.2.3. Equation bilan d'une pile à combustible.....</b>	<b>11</b>
--	-----------

<b>I.3. Exigences et choix des électrolytes pour les PCFCs .....</b>	<b>12</b>
--	-----------

<b>I.3.1. Mécanisme de l'incorporation et du transport du proton.....</b>	<b>14</b>
---	-----------

<b>I.3.2. Composés de structure <math>AZrO_3</math>.....</b>	<b>15</b>
--	-----------

<b>I.3.3. Composés de structure <math>ACeO_3</math> .....</b>	<b>19</b>
---	-----------

<b>I.3.4. Les autres matériaux conducteurs protoniques .....</b>	<b>27</b>
--	-----------

<b>I.3.5. Méthodes de synthèse des matériaux d'électrolytes.....</b>	<b>28</b>
--	-----------

<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>29</b>
------------------------------	-----------

<b>I.5. Références.....</b>	<b>31</b>
-----------------------------	-----------

## **Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation**

<b>II.1. La pulvérisation cathodique.....</b>	<b>39</b>
---	-----------

<b>II.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron.....</b>	<b>39</b>
---	-----------

<b>II.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive .....</b>	<b>41</b>
--	-----------

II.1.2.1. Instabilité électrique .....	42
--	----

II.1.2.2. Instabilité du régime de pulvérisation .....	43
<b>II.2. Descriptif du dispositif expérimental .....</b>	<b>45</b>
II.2.1. Nature des substrats .....	46
<b>II.3. Techniques de caractérisations .....</b>	<b>47</b>
II.3.1. Les techniques classiques .....	47
II.3.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
II.3.1.2. La diffraction des rayons X .....	48
II.3.1.3. La profilométrie tactile .....	49
II.3.2. Caractérisation électrochimiques des films : La spectroscopie d'impédance complexe .....	49
II.3.2.1. Principe .....	49
II.3.2.2. Les différents types de cellule expérimentale .....	54
II.3.2.3. Dispositif expérimental employé pour cette étude .....	57
<b>II.4. Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>II.5. Références .....</b>	<b>59</b>

## **Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques**

<b>III.1. Elaboration du film de zirconate de strontium substitué par 16 at.% en yttrium (SZY16) .....</b>	<b>62</b>
III.1.1. Etude préliminaire .....	62
III.1.2. Caractérisation des films de SZY16 .....	64
<b>III.2. Elaboration du dépôt de zirconate de baryum substitué par 16 at.% en yttrium (BZY16) .....</b>	<b>72</b>
III.2.1. Etude préliminaire .....	72
III.2.2. Conditions d'élaborations des dépôts de BZY16.....	73
III.2.3. Synthèse sur substrat chaud.....	80
<b>III.3. Elaboration du revêtement de cérate de baryum substitué par 10 at.% en yttrium (BCY10).....</b>	<b>85</b>
III.3.1. Etude de la stabilité du système $Ce_{0,90}Y_{0,10}-O_2$ .....	85
III.3.2. Condition et résultats de synthèse des couches de BCY10 .....	86
III.3.3. Effet d'un traitement thermique sous vide .....	93

III.3.4. Synthèse sur substrat chaud ( $T_{\text{substrat}} \approx 873 \text{ K}$ ).....	95
III.4. Conclusion .....	98
III.5. Références.....	100

## Chapitre IV. Propriétés électriques

IV.1. Détermination de la cellule test .....	102
IV.1.1. Quel type de configuration choisir pour les mesures : mode transversal ou co-planaire ? .....	102
IV.1.2. Optimisation des collecteurs de courants.....	109
IV.2. Propriétés de conduction du SZY16.....	117
IV.2.1. Etude du comportement électrique du film sous air.....	117
IV.2.2. Comparaison des propriétés du film avec une pastille frittée.....	119
IV.2.3. Influence de l'atmosphère sur la conduction au sein du film.....	124
IV.3. Analyse du BZY16 .....	125
IV.3.1. Mesure de la conductivité sous air du film de BZY16 .....	125
IV.3.2. Synthèse et caractérisation de pastilles frittées de BZY16 : influence du taux de ZnO .....	127
IV.3.3. Comparaison des propriétés du film avec la pastille frittée contenant 1 pds.% de ZnO .....	135
IV.3.4. Effet de l'atmosphère sur la conduction au sein du film .....	141
IV.4. Comparaison des films de SZY16 et de BZY16 .....	142
IV.5. Conclusion .....	145
IV.6. Références.....	147

Conclusion générale.....	152
--------------------------	-----

Liste des abréviations .....	156
------------------------------	-----



*Introduction générale ...*



## Introduction générale

Depuis de nombreuses années, la production d'énergie a suscité un grand intérêt au sein de la population mondiale. Cet engouement s'est accentué au cours du 20<sup>ème</sup> siècle en raison du fort développement industriel et technologique du monde, mais également par la prise de conscience de la nécessité de diversifier les sources d'énergie. De plus, de nos jours, s'est développé le souci de produire de façon efficace et propre de l'énergie afin de limiter, voire de s'affranchir de l'émission de gaz nocifs dont font partie le gaz carbonique, les oxydes d'azotes, etc.. Les nouvelles technologies de production de l'énergie électrique, tout en respectant l'environnement, sont relativement diverses et on compte parmi elles : l'énergie solaire, l'hydro-électricité, les éoliennes, les piles à combustible....

Cette dernière technologie date des années 1839 mais elle est toujours considérée comme une nouvelle façon de transformer de l'énergie en raison des nombreux verrous technologiques qui bloquent son industrialisation. Le principe de base de cette technique est de produire de l'énergie électrique par un processus électrochimique. Le combustible employé est un composé riche en hydrogène tel que l'hydrogène ou le gaz naturel et le comburant est un élément riche en oxygène tel que l'oxygène pur ou l'air extérieur. Les piles à combustible sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur température de fonctionnement : le domaine des basses températures ( $T \leq 473$  K), également appelé "Low Temperature Fuel Cells (LTFCs)", et le domaine des plus hautes températures ( $T \geq 873$  K), également appelé "High Temperature Fuel Cells (HTFCs)".

Parmi les différents types de piles à combustible, une nouvelle technologie se développe. Il s'agit des piles à conducteur protonique (PCFCs : Proton Conductor Fuel Cells). Les PCFCs reposent sur la mise en place d'un électrolyte en matériaux céramiques possédant une conductivité protonique élevée à des températures intermédiaires (673-873 K). Cette nouvelle technologie permet d'allier les avantages des LTFCs et des HTFCs. Afin de pouvoir travailler dans un domaine de température dit "intermédiaire", de nombreux développements sont réalisés de nos jours sur ce genre de pile, notamment sur l'optimisation de la nature, de la structure, ainsi que l'épaisseur de l'électrolyte. Il existe deux grandes familles de conducteurs protoniques pour des applications d'électrolyte solide dans les PCFCs : les cérites et les zirconates de structure de type pérovskite. Ces matériaux offrent un bon compromis entre la stabilité chimique vis-à-vis du dioxyde de carbone et la conductivité protonique dans les conditions d'utilisation des PCFCs.



## Introduction générale

Un des problèmes des PCFCs repose sur le souhait de diminuer la température de fonctionnement du système, car cela génère une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Il existe deux voies possibles pour contrecarrer ce comportement : la synthèse de nouveaux matériaux présentant une conductivité ionique supérieure à celle des matériaux employés actuellement et/ou la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte d'un ordre de grandeur. Ces deux directions de recherche sont conduites de façon simultanée au cours de cette étude. Parmi les différentes méthodes de traitement de surface, la pulvérisation cathodique magnétron permet l'élaboration de films denses de structure complexe avec une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres et avec une vitesse de dépôt acceptable à la vue de l'application.

Dans le **chapitre I** de cette étude, après un bref rappel historique sur les piles à combustible, une présentation du principe de fonctionnement sera menée avec une attention particulière portée aux PCFCs. Une partie sera consacrée aux matériaux pouvant convenir en tant qu'électrolyte solide dans les PCFCs, tant d'un point de vue des propriétés intrinsèques que des méthodes d'élaboration. Le **chapitre II** présentera le principe de la technique mise en œuvre pour la synthèse des films qu'est la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Une présentation du dispositif expérimental disponible au laboratoire sera dressée ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en place pour ce travail.

Le **chapitre III** fera l'objet de la présentation de l'analyse structurale des revêtements de  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , de  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et de  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  en fonction des conditions de dépôt. Enfin, le **chapitre IV** sera dédié à l'optimisation de la cellule de mesure et au choix des collecteurs de courant pour mener les tests électrochimiques. Au cours de ce dernier chapitre, les propriétés électriques des films en fonction de la température et sous différentes atmosphères seront également étudiées. Les propriétés de conduction des revêtements seront confrontées aux résultats de la littérature et expérimentaux obtenus sur des matériaux massifs. Pour terminer ce travail, un bilan de l'étude et de possibles perspectives seront données dans le cadre de la **conclusion générale**.

*Premier chapitre ...*



# **Premier chapitre :**

## **Les piles à combustible**

<b>I.1. Histoire.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Généralité .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1. Principe de fonctionnement des piles à combustible.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.2. Les différents types de piles à combustible .....</b>	<b>6</b>
I.2.2.1. Les piles à membrane polymère (PEMFCs).....	6
I.2.2.2. Les piles à combustible alcaline (AFCs) .....	7
I.2.2.3. Les piles à acide phosphorique (PAFCs).....	7
I.2.2.4. Les piles à combustible à conducteur protonique (PCFCs).....	8
I.2.2.5. Les piles à carbonates fondus (MCFCs) .....	8
I.2.2.6. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFCs) .....	8
<b>I.2.3. Equation bilan d'une pile à combustible.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3. Exigences et choix des électrolytes pour les PCFCs .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.1. Mécanisme de l'incorporation et du transport du proton.....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2. Composé de structure AZrO<sub>3</sub>.....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.3. Composé de structure ACeO<sub>3</sub> .....</b>	<b>19</b>
<b>I.3.4. Les autres matériaux conducteurs protoniques .....</b>	<b>27</b>
<b>I.3.5. Méthodes de synthèse des matériaux d'électrolytes.....</b>	<b>28</b>
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>29</b>
<b>I.5. Références.....</b>	<b>31</b>



### I.1. Histoire [1-6]

Depuis le 19<sup>ième</sup> siècle, des recherches sur les piles à combustible ont été menées. Néanmoins, cette technologie est encore considérée comme un "nouveau transformateur d'énergie". L'invention de ce nouveau concept est souvent attribuée à Sir Robert William Grove (1811-1896), au détriment d'autres chercheurs qui travaillaient avant lui sur la thématique en particulier Sir Humphry Davy (1788-1829) et Christian Friedrich Schoenbein (1799-1869).

En effet, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau (distillée) qui conduisait à la production d'hydrogène (H<sub>2</sub>) et d'oxygène (O<sub>2</sub>) en 1806. Sir Humphry Davy a appliqué un courant électrique pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène.

De son côté en 1838, Christian Friedrich Schoenbein observa pour la première fois le principe de fonctionnement d'une pile à combustible. Lors de cette expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. L'application d'un courant électrique aux bornes des électrodes permettait de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau : le principe de l'hydrolyse a vu le jour. Cependant après la coupure du courant appliqué, il observa l'apparition d'un courant de sens inverse au premier, généré par les gaz présents.

Le nom de pile à combustible est apparu quelques années plus tard, en 1889, avec le chimiste britannique d'origine allemande Ludwig Mond (1839-1909) et son assistant Charles Langer. Ils ont établi la première pile à combustible à partir de gaz industriels et d'air. Cette pile, de section carrée fonctionnant à l'hydrogène et à l'oxygène, a permis de produire un courant de 6 ampères sous une tension de 0,73 volt. L'électrode était constituée d'une fine couche de platine et d'un électrolyte semi-rigide. Malgré ces travaux, cette technique est restée ensuite plus ou moins dans l'oubli jusqu'aux années 1960 où elle a connu un nouvel essor avec les projets spatiaux Gemini et Appolo de la NASA.

Dans le cadre de Gemini en 1963, une pile à membrane échangeuse du proton (PEMFC) de chez Général Electric fut utilisée puis, en 1968, une pile alcaline (AFC) de chez Pratt et Whitney fut mise au point pour les missions lunaires APOLLO.

Les avantages perçus des applications des piles pour les projets spatiaux sont :

- les hautes densités d'énergie en comparaison à celle des batteries,
- l'absence de matières corrosives et d'électrolytes liquides,
- la relative simplicité de conception de la pile,

## Chapitre I. Les piles à combustible

- la robustesse du système avec une espérance de vie relativement longue (57000 heures avec la membrane en DuPont™ Nafion) [3],
- de faibles besoins d'entretien.

Le choc pétrolier de l'année 1973 et la prise de conscience de la population mondiale que les ressources en énergies fossiles ne sont pas inépuisables ont mis en évidence qu'il est nécessaire de diversifier les moyens de production d'énergie. Ces événements ont conduit les scientifiques et les gouvernements de la planète à se pencher sur de nouvelles technologies ou sur de plus anciennes qui avaient été oubliées comme les piles à combustible. Ces faits accélèrent les recherches mondiales, notamment par l'installation d'une centrale de production de 1 MW en 1977 et de 4,5 MW en 1983 dans la ville de New York. Dans les années 80 et malgré quelques réussites, le frein de l'emploi des piles est surtout économique (technologie onéreuse) et scientifique (faible durée de vie accompagnée d'un problème de miniaturisation). Pour ces raisons, cette activité s'est peu développée pendant les années 80-90 en Europe à l'exception de l'Allemagne et au contraire des Etats-Unis et du Japon qui ont toujours maintenu son développement. Des programmes ont été reconduits dans le monde après les années 90 et se sont accélérés dans les années 2000, en raison de l'augmentation du prix du baril de pétrole pour atteindre des prix de 140 dollars en juillet 2008 [6] et dans un souci d'indépendance de la planète vis-à-vis des pays de l'OPEP. Depuis novembre 2008, malgré la diminution du prix du baril en dessous de 50 dollars [6], les projets de recherche et de développement des piles à combustible connaissent toujours un certain engouement. Cette technologie est également intéressante d'un point de vue écologique : en effet, le seul déchet lors de la production d'électricité est de l'eau.

### I.2. Généralité

Les piles à combustible produisent du courant continu par le processus électrochimique d'électrolyse inverse de l'eau. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu, à la différence des piles traditionnelles [7]. Cette technologie peut s'appliquer dans les domaines stationnaires, par exemple pour une maison particulière ou un secteur résidentiel avec le chauffage central collectif, mais également pour des applications mobiles telles que les véhicules électriques, les engins marins et spatiaux [8].

## Chapitre I. Les piles à combustible

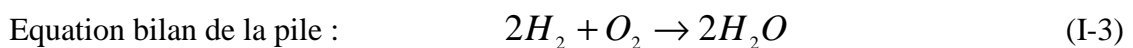
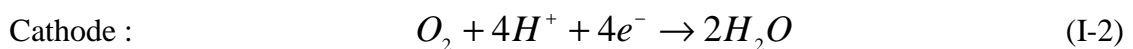
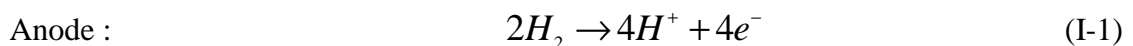
Depuis les années 1960, les recherches mondiales pour développer et commercialiser cette technologie se sont orientées vers :

- l'augmentation des performances et de la densité de puissance,
- l'accroissement de la durée de vie et de la fiabilité,
- la miniaturisation,
- la réduction des coûts de production, d'entretien et de recyclage.

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

Le cœur d'une pile à combustible est similaire à une pile classique, ce dernier est constitué de deux électrodes et d'un électrolyte. Par exemple, une pile constituée d'un électrolyte conducteur du proton et utilisant l'hydrogène comme combustible et l'oxygène comme comburant est présenté dans la figure I.1.

La réaction anodique est la dissociation des atomes d'hydrogène en proton ( $H^+$ ) avec des électrons selon l'équilibre chimique (I-1). L'électrolyte véhicule le proton de l'anode vers la cathode et les électrons passent par le circuit électrique extérieur. La réaction cathodique est la réduction de l'oxygène en ions oxyde ( $O^{2-}$ ). Ces derniers se combinent avec le proton et les électrons pour former de l'eau selon la réaction chimique (I-2). L'équation bilan (I-3) de la pile est la combinaison des deux demi-réactions (anodiques et cathodiques) et permet de produire de l'énergie électrique ainsi que de la chaleur [9-10]. L'explication du principe de fonctionnement est réalisée dans un cas idéal mais il est possible d'employer un gaz riche en hydrogène au niveau de l'anode et un gaz riche en oxygène du côté de la cathode (figure I.1) [9].





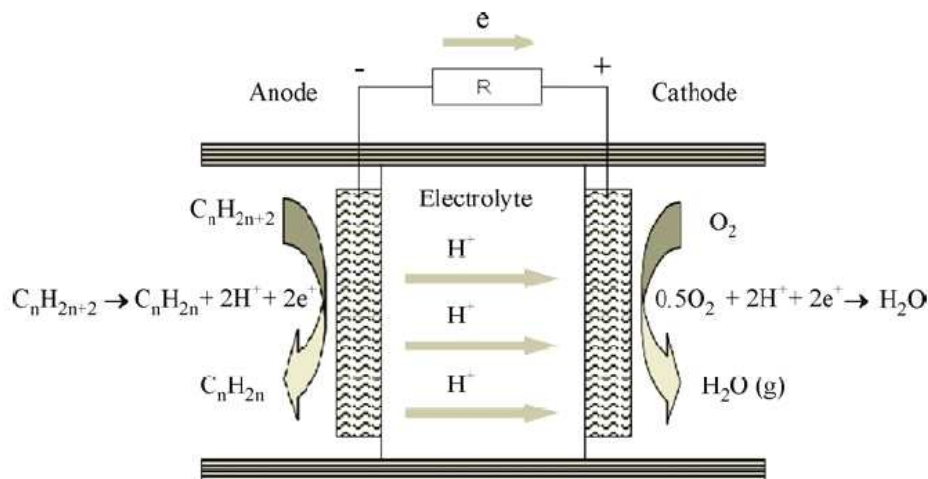


Figure I. 1 : Schéma d'une cellule élémentaire de pile à combustible de type PCFC [9].

### I.2.2. Les différents types de piles à combustible

Il existe de nombreuses familles de piles à combustible qui reposent sur le même principe de production d'énergie mais qui se distinguent essentiellement par la nature de leur électrolyte ainsi que par leur température de fonctionnement. La nature de l'électrolyte permet de différencier les piles basées sur la conduction protonique ou anionique. La température de fonctionnement influence la durée de vie, en raison des compatibilités thermomécaniques nécessaire des différents éléments constituant le cœur de pile et la réactivité entre les éléments de la pile et les milieux réducteur et/ou oxydant [8].

Pour les piles "basse température" ( $T \leq 473$  K), le combustible introduit au niveau du cœur de pile est nécessairement de l'hydrogène, au contraire des piles "haute température" ( $T \geq 873$  K) qui autorisent l'emploi de gaz riche en  $H_2$ . Dans les paragraphes suivants, un aperçu des principales caractéristiques des différentes familles de piles à combustible existantes est présenté.

#### I.2.2.1. Les piles à membrane polymère (PEMFCs)

L'électrolyte utilisé dans ce type de pile est une membrane polymère (solide et similaire à du Téflon) qui peut transporter les ions hydrogène ( $H^+$ ). Elle travaille à basse température ( $343$  K  $< T < 363$  K) [10]. Les électrodes sont à base de carbone avec des catalyseurs en Platine (Pt). Le rendement électrique est de l'ordre de 30-50%. Leur faible température de fonctionnement et leur démarrage rapide autorisent leur utilisation dans les domaines portatifs ainsi que pour les véhicules et les installations fixes de taille relativement modeste, de 100 W jusqu'à 500 kW [8,10]. Cependant, un des verrous à leur

## **Chapitre I. Les piles à combustible**

commercialisation est l'utilisation d'un matériau relativement onéreux qu'est le Pt comme catalyseur. Les thématiques de recherche actuelles sur cette famille est la réduction de la quantité de Pt [11], voire sa substitution par de nouveaux matériaux pour diminuer le coût [12-13] et réduire ainsi sa sensibilité vis-à-vis du monoxyde de carbone (CO) [8,10].

### **I.2.2.2. Les piles à combustible alcaline (AFCs)**

Un liquide constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) est utilisé dans cette pile comme électrolyte pour assurer le transport des ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>). L'électrolyte est conservé dans une matrice qui peut conduire l'hydrogène mais qui empêche le passage des électrons [10]. La température de fonctionnement est gérée par la concentration en KOH dans la solution. Ces piles sont très sensibles au gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). En effet, la réaction chimique entre CO<sub>2</sub> et KOH permet la formation d'un précipité de carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Cette réaction modifie alors l'équilibre chimique de la solution, ce qui altère les performances intrinsèques de la pile. Par conséquent, il est important d'employer de H<sub>2</sub> sans CO<sub>2</sub> afin d'obtenir un rendement optimal de la cellule. La taille de la pile varie en fonction de la puissance délivrée, cette dernière se situant entre 10 et 100 kW avec un rendement électrique maximum de 62%. Le domaine d'application de ce type de pile est le spatial depuis les années 1960 [8].

### **I.2.2.3. Les piles à acide phosphorique (PAFCs)**

L'électrolyte utilisé dans cette pile est l'acide phosphorique pur (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et la température de fonctionnement se situe entre 423 et 483 K. Cette gamme de température est gérée par deux phénomènes. En effet, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présente une faible conductivité protonique à basse température ( $T < 373$  K) et le risque de réduire l'activité catalytique du Pt en raison de la réaction avec le CO peut fortement augmenter du côté anodique à basse température. Pour des températures plus élevées ( $423 < T < 483$  K), le Pt présente une meilleure tolérance vis-à-vis du CO. Les inconvénients de ce type de pile résident dans l'utilisation même de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> comme électrolyte. Cet acide possède un pouvoir corrosif relativement fort conduisant à une faible durée de vie des constituants de la pile et cristallise à des températures inférieures à 313 K. Le rendement électrique des PAFCs est au maximum de 40 % et leur domaine d'application correspond en général au stationnaire avec un domaine de puissance de 50 kW-1 MW [8,10].

## **Chapitre I. Les piles à combustible**

### **I.2.2.4. Les piles à combustible à conducteur protonique (PCFCs)**

Les PCFCs reposent sur la mise en place d'un électrolyte céramique possédant une conductivité protonique élevée à des températures intermédiaires (673- 873 K) [14]. Cette nouvelle technologie permet d'allier les avantages des piles à électrolyte solide (SOFCs) et des PEMFCs pour travailler dans un domaine de température intermédiaire [15-21].

Lors de l'emploi d'un conducteur protonique, les molécules d'eau sont produites du côté cathodique et sont expulsées par la circulation d'air (figure I.1). Ce processus pose moins de problème que dans le cas des SOFCs où la production de vapeur d'eau se fait du côté anodique car le combustible à l'anode reste pur et ne nécessite pas de recirculation [9,22-23]. Quand le combustible est un hydrocarbure, il est nécessaire d'avoir une température élevée de fonctionnement ( $T \approx 873$  K) pour obtenir une bonne dissociation du gaz et ainsi atteindre un bon rendement thermochimique (la valeur théorique du  $\Delta G/\Delta H$  est supérieure à 1) [22]. Dans ce cas, l'étape de reformage pour produire le  $H_2$  n'est plus nécessaire, ce qui permet d'éliminer une étape relativement onéreuse. Les électrodes des PCFCs sont similaires à celles des SOFCs. Le rendement électrique espéré pour cette pile peut atteindre 65 % [22].

### **I.2.2.5. Les piles à carbonates fondus (MCFCs)**

Cette pile diffère des piles précédentes par l'utilisation d'un électrolyte constitué d'un mélange de carbonate de lithium et de potassium fondu ( $Li_2CO_3 / K_2CO_3$ ) conservé dans une matrice céramique d'aluminate de lithium ( $LiAlO_2$ ). La température de fonctionnement est comprise entre 873 et 973 K et la conduction ionique est assurée par déplacement des ions carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) au sein du sel fondu. Les électrodes sont en nickel (Ni) à l'anode et en oxyde de nickel (NiO) à la cathode. L'utilisation des métaux précieux n'est pas nécessaire et de nombreux hydrocarbures peuvent être utilisés comme combustible dans les MCFCs. Les MCFCs peuvent atteindre un rendement maximum de 47 % et sont employées majoritairement pour des applications marines et/ou stationnaires [8] avec un large domaine de puissance compris entre 250 kW et 2 MW [24-25]. L'inconvénient majeur de ce type de dispositif est l'aspect très corrosif de l'électrolyte qui exige l'utilisation de Ni au niveau des électrodes et des aciers inoxydables de haute qualité comme interconnecteurs [8,24].

### **I.2.2.6. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFCs)**

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFCs) ont des températures d'utilisation comprises entre 1073 et 1273 K. Le fait d'être totalement solide offre la possibilité d'avoir

## Chapitre I. Les piles à combustible

des configurations différentes telles que tubulaire, planaire et/ou monolithique (figure I.2). La technologie des SOFCs avec la configuration tubulaire (figure I.2 a) a été développée par Siemens-Westinghouse depuis plus de 20 ans. Cette configuration n'est pas très sensible vis-à-vis des coefficients linéaires d'expansion thermique ni de l'étanchéité [4, 26].

Dans le cas de la configuration planaire (figure I.2 b), les éléments composant la pile sont de forme plane et de faible épaisseur. Un des éléments joue le rôle de support et les autres sont élaborés en couches minces [4]. La configuration planaire (figure I.2 b) est préférée à la configuration tubulaire (figure I.2 a) en raison d'une densité de puissance multipliée par 10 pour un plus faible encombrement. En plus, la mise en forme des composants dans le cas de la géométrie planaire est plus facile que pour la configuration tubulaire [4,26,28]. La troisième structure, de forme monolithique (figure I.2 c) est formée d'une partie plane et d'une partie ondulée. La partie plane est un assemblage anode-interconnecteurs-cathode et la partie ondulée est un empilement cathode-électrolyte-anode. Cette configuration autorise une forte densité de puissance avec une dimension compacte, similaire à la configuration planaire. Néanmoins, la mise en forme de cette configuration est relativement complexe et onéreuse [4,26-27].

Les matériaux de référence pour les SOFCs sont la zircone ( $ZrO_2$ ) stabilisée avec 8% d'yttrine (YSZ) comme électrolyte, un cermet de Ni-YSZ comme anode et un manganite de lanthane substitué au strontium ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , LSM) comme cathode [8]. Le choix des matériaux est dicté par leurs propriétés intrinsèques du point de vue de la stabilité en condition de fonctionnement, mais également par leur compatibilité chimique et thermomécanique avec les autres éléments constituant le cœur de pile. En raison d'une forte température de fonctionnement, il est possible d'atteindre des rendements électriques d'environ 60 % en mode simple et jusqu'à 85% en cogénération. De plus, il est possible de prendre les hydrocarbures comme combustible [8,25]. Enfin, ces systèmes peuvent être employés pour des applications mobiles et stationnaires avec un large éventail de puissance accessible allant de 5 kW à 3 MW. [8].

## Chapitre I. Les piles à combustible

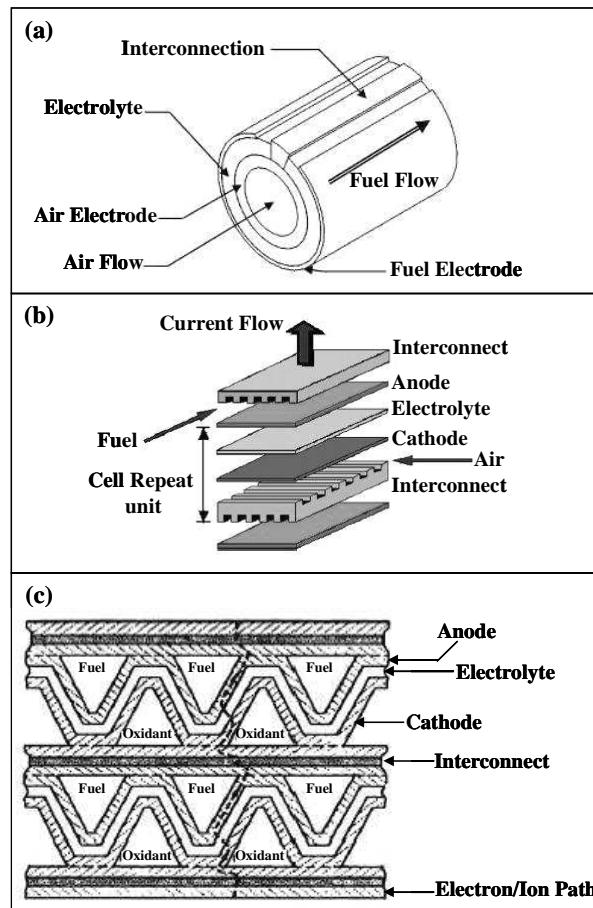


Figure I. 2 : Les différentes configurations des SOFCs : (a) géométrie tubulaire de Siemens-Westinghouse [26], (b) Configuration planaire [26], (c) géométrie monolithique [27].

La température de fonctionnement des SOFCs se situe actuellement dans un domaine de 973-1173 K. Une telle température génère de nombreux problèmes de réactivité entre les différents éléments composant le cœur de pile et nécessite l'emploi de matériaux de technologie céramique qui sont relativement onéreux. Depuis de nombreuses années, des recherches se sont portées sur la diminution de cette température aux alentours des 923 K pour autoriser l'utilisation de matériaux métalliques comme interconnecteurs [8]. Ce type de pile à combustible s'appelle "Intermediate Temperature-SOFCs (ITSOFCs)". Cependant, cette diminution de température conduit à une chute des performances et les études actuelles portent sur le moyen de limiter, voire de s'affranchir de cette dégradation. Il faut également augmenter le pouvoir électrocatalytique des électrodes et diminuer la résistance de l'électrolyte, par la diminution de son épaisseur et/ou par la synthèse de nouveaux matériaux possédant des propriétés de conduction ionique supérieures à celles de la zircone stabilisée à l'yttrium [28-30].

## Chapitre I. Les piles à combustible

Selon la littérature, les composés de cobaltite de lanthane ( $\text{LaCoO}_3$ ) sont électriquement plus conducteurs que les manganites de lanthane ( $\text{LaMnO}_3$ ) mais ils sont moins stable chimiquement. La substitution d'une partie du lanthane par du strontium (Sr) et du Cobalt (Co) par du fer (Fe) dans la  $\text{LaCoO}_3$  permet d'augmenter les performances et d'assurer une stabilité acceptable dans les conditions opératoires. Les propriétés catalytiques des matériaux d'anodes (Ni-YSZ) peuvent être améliorées par l'ajout de catalyseur métallique finement réparti dans le cermet par exemple : Pt, Palladium (Pd), Rhodium (Rh), Ruthénium (Ru)...[29]. Néanmoins, il faut prendre en considération que ces derniers sont de bons catalyseurs mais qu'ils sont relativement chers.

Les composés conventionnels utilisables comme électrolyte dans les ITSOFCs sont la zircone yttrée (YSZ), la cérine dopée au gadolinium (GDC) et les gallates de lanthane ( $\text{LaGaO}_3$ ) avec une double substitution des ions lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) par des ions strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) et des ions gallium ( $\text{Ga}^{3+}$ ) par des éléments comme  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et/ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Les composés à structure apatite [ $\text{A}_{10-y}(\text{BO}_4)_6\text{O}_x$  avec  $y = 0$  ou  $0,67$  et  $3 \geq x \geq 1$ ] ont récemment été proposés où l'élément A est une terre rare et l'élément B est du Silicium (Si) ou du Germanium (Ge) [4, 30].

### I.2.3. Equation bilan d'une pile à combustible

Le rendement théorique d'une pile à combustible est gouverné par les lois de la thermodynamique et correspond au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau  $\Delta G^\circ$  à l'énergie thermique  $\Delta H^\circ$  délivrée par la réaction. La tension produite par la pile vaut :

$$U = E - RI \quad (\text{I-4})$$

Avec :

- U : tension aux bornes de la pile (V),
- E : force électromotrice de la pile (V),
- R : résistance de la pile ( $\Omega$ ),
- I : courant aux bornes de la pile (A).

En réalité, la tension d'une pile à combustible en cours de fonctionnement est toujours inférieure à celle obtenue par l'équation (I-4) en raison des phénomènes de surtension aux électrodes ( $\eta$ ) lié aux cinétiques de réaction aux électrodes. En prenant en considération les

## Chapitre I. Les piles à combustible

phénomènes de surtension aux électrodes, l'équation générale de la pile est définie par l'équation 1.5 ;

$$U = E_{théorique} - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} - R_{électrolyte} I \quad (I-5)$$

Où :

- U : tension aux bornes de la pile (V),
- E : force électromotrice de la pile (V),
- $\eta_{cathode}$  : surtension à la cathode,
- $\eta_{anode}$  : surtension à l'anode,
- R : résistance de l'électrolyte ( $\Omega$ ),
- I : courant aux bornes de la pile (A).

La résistance de l'électrolyte ( $R_{électrolyte}$ ) peut se calculer avec la relation (I-6) :

$$R_{électrolyte} = \frac{1}{G_{électrolyte}} = \frac{e}{\sigma_{électrolyte} \times S} \quad (I-6)$$

Avec :

- $R_{électrolyte}$  : la résistance de l'électrolyte ( $\Omega$ ),
- $G_{électrolyte}$  : la conductance de l'électrolyte ( $\Omega^{-1}$ ),
- $\sigma$  : la conductivité ionique de l'électrolyte ( $S.m^{-1}$ ),
- e : l'épaisseur de l'électrolyte (m),
- S : la surface de l'électrolyte ( $m^2$ ).

### I.3. Exigences et choix des électrolytes pour les PCFCs

Un grand nombre de matériaux sont cités dans la littérature pour leurs bonnes propriétés de conduction protonique. Ils peuvent être employés dans plusieurs applications comme les piles à combustible, la filtration de l'hydrogène, l'électrolyse de l'eau, etc. [17,19]. Cependant, tous ne peuvent être utilisés en tant qu'électrolyte dans les PCFCs. En effet, les matériaux conducteurs protoniques à basse température comme les sulfates, les phosphates, les arsénates ne sont pas utilisables en raison de leur faible stabilité en température. De plus, les électrolytes des PCFCs doivent posséder une bonne stabilité thermomécanique avec les autres composants du cœur de pile pour assurer une bonne tenue mécanique et une durée de vie acceptable en cours de fonctionnement de l'édifice. En plus, il faut obtenir des matériaux de relativement bonne densité afin d'assurer une bonne migration des espèces ioniques ( $H^+$ ) et

## Chapitre I. Les piles à combustible

de limiter celles des espèces gazeuses ( $H_2$ ). Enfin, les matériaux d'électrolyte doivent être de bons isolants électriques afin de ne pas placer la cellule en court circuit.

A la vue de ces critères de choix, les céramiques de structure de type pérovskite  $A^{II}B^{IV}_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  ( $A = Sr, Ba, Ca, \dots$  ;  $B = Ce, Zr, Ti, Th, \dots$ ) substituée par des terres rares ( $M = Y^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}, \dots$ ) [31-32] sont de sérieux candidats en vue d'une application en tant qu'électrolyte dans les PCFCs. Les propriétés électriques de ces composés ont été étudiées depuis les années 1980 par Iwahara *et al.* [33]. Il existe deux grandes familles de matériaux pouvant convenir à l'application en raison de leur conductivité protonique remarquable (figure I.3). La première famille est celle des composés de type pérovskite ayant un atome de cérium sur le site B ( $ACe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ ) et la seconde avec un atome de zirconium ( $AZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ ), appelées respectivement cérate et zirconate. Il faut remarquer que les composés à base de l'oxyde de thorium comme par exemple le  $BaTh_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  présentent également une bonne conductivité protonique mais ils sont peu étudiés en raison de leur toxicité [34].

Des composés de structure pérovskites complexes de type  $A_2B'B''O_6$  et  $A_3B'_xB''_{3-x}O_9$  [ $A^{2+}, B'^{2+}$  ou  $B'^{3+}, B''^{5+}$ ] ont été également étudiés par Nowick *et al.* depuis les années 1995 [35]. Par exemple, les composés de  $Ba_3Ca_{1,17}Nb_{1,83}O_{9,8}$  et/ou  $Ba_2YSnO_{5,5}$  montrent une conductivité protoniques élevées ( $\sigma > 10^{-2} S.cm^{-1}$  à 873 K) [36-38]. Dans la suite de ce chapitre, après un bref rappel des mécanismes de conduction protonique, les propriétés et les potentialités des zirconates et des cérate seront discutées.

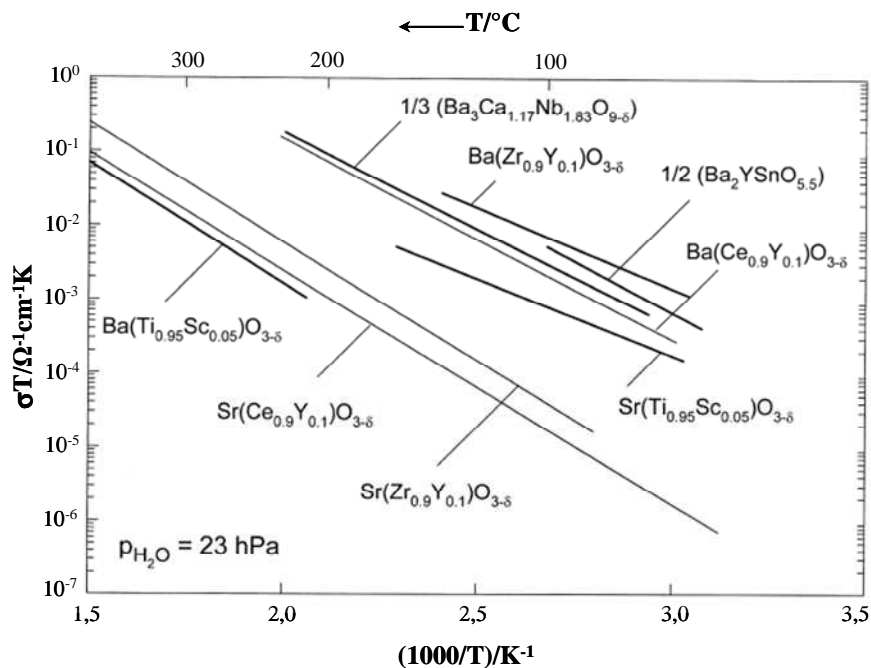


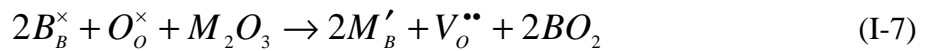
Figure I. 3 : Conductivité protonique de différents matériaux de structure de type pérovskite [32].



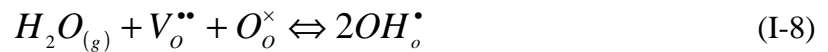
### I.3.1. Mécanisme de l'incorporation et du transport du proton

Afin de clarifier le mécanisme de conduction protonique, la concentration des protons et leur mobilité sont deux paramètres importants pour définir la conductivité d'un matériau. Les protons ont uniquement un noyau chargé avec un petit rayon ionique. Dans les oxydes, ils ne peuvent pas occuper un site interstitiel et sont donc toujours intégrés dans le nuage d'électron des ions oxydes pour former des défauts d'hydroxyde ( $OH_o^\bullet$ ) [39].

Dans les matériaux de type pérovskite, la substitution de l'élément situé sur le site B (4+) par un atome aliovalent M (3+) permet de créer une demi-lacune anionique par ion substitué pour respecter l'électroneutralité du matériau (I-7) [40].



Sous une atmosphère humide, les défauts protoniques peuvent être formés par la réaction entre une molécule d'eau et une lacune d'oxygène selon l'équation (I-8) [41].



Sous une atmosphère riche en hydrogène, les défauts protoniques sont produits selon la réaction (I-9) [42].



L'enthalpie de l'incorporation d'eau (enthalpie de dissolution) à une température donnée peut se calculer selon l'équation (I-10) [42] :

$$E_{H_2O} = 2E_{OH} - E(V_O^{\bullet\bullet}) + E_{PT} \quad (I-10)$$

- $E_{OH}$  est l'énergie associée à la substitution des ions oxydes par les groupes hydroxyle,
- $E(V_O^{\bullet\bullet})$  représente l'énergie de la création d'une lacune d'oxygène,
- $E_{PT}$  est l'énergie de la réaction définie par l'équation I-11:



L'enthalpie de dissolution négative peut indiquer la domination de la conductivité protonique pour ces composés à basse température. Cette enthalpie varie pour les différents oxydes et/ou en fonction du taux d'éléments substitués ainsi que de la température [43]. Il faut noter que l'ajout en excès du dopant peut limiter dans certains cas la mobilité des protons [42]. La conduction protonique peut être contrôlée par deux mécanismes bien distincts : le mécanisme de Grotthus et le mécanisme de véhicule. Le transport des protons entre des anions relativement stationnaires est appelé mécanisme de Grotthus alors que le transport des protons par des ions chargés comme par exemple  $NH_4^+$  ou  $H_3O^+$  est appelé mécanisme de

## Chapitre I. Les piles à combustible

véhicule [19]. Dans le cas où le mécanisme de Grotthuss est activé, la conductivité protonique intervient par le saut des protons d'un ion oxyde à l'autre. Ce mécanisme est rencontré dans la glace, les sels acides comme l'hydrogénosulfate de césium ( $\text{CsHSO}_4$ ) et dans les structures de type pérovskite (par exemple :  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ) [38,41]. Dans le mécanisme de véhicule, c'est la migration des ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  dans les liquides et les solides qui est dominant. Ce phénomène est principalement observé dans les composés à petites molécules et à faible liaison, en particulier dans les hydrates acides, tels que le Nafion, l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et le sulfide d'antimoine humide ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [39,42].

### I.3.2. Composé de structure $\text{AZrO}_3$

Dans les années 1993, Iwahara *et al.* ont montré que les structures de type pérovskite  $\text{AZrO}_3$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) possèdent une conductivité protonique sous  $\text{H}_2$  [44]. La famille des zirconates n'est pas la plus conductrice mais elle présente l'avantage d'être relativement stable, tant du point de vue chimique que mécanique. Cette famille offre un bon compromis entre stabilité et conductivité. En effet, le zirconate de baryum ( $\text{BaZrO}_3$ ) et le zirconate de strontium ( $\text{SrZrO}_3$ ) sont de bons conducteurs en comparaison au zirconate de calcium ( $\text{CaZrO}_3$ ) mais ils sont moins stables chimiquement [44-45].

- $\text{SrZrO}_3$

Le  $\text{SrZrO}_3$  est un composé de structure de type pérovskite qui existe sous différentes variétés allotropiques. Il possède une structure orthorhombique, avec un groupe d'espace  $\text{Pnma}$  de la température ambiante jusque 1023 K (figure I.4) [46], puis il change de groupe d'espace pour passer en  $\text{Imma}$  dans le domaine de température allant de 1023 à 1113 K. Au-delà de 1113 et jusque 1343 K, il subit un changement de système cristallographique pour passer du système orthorhombique dans le système quadratique avec un groupe d'espace  $\text{I4/mcm}$ . Au dessus de 1343 K, il passe du système quadratique au profit d'un système cubique sous un groupe d'espace  $\text{Pm3m}$  [47]. La figure I.5 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température du zirconate de strontium.

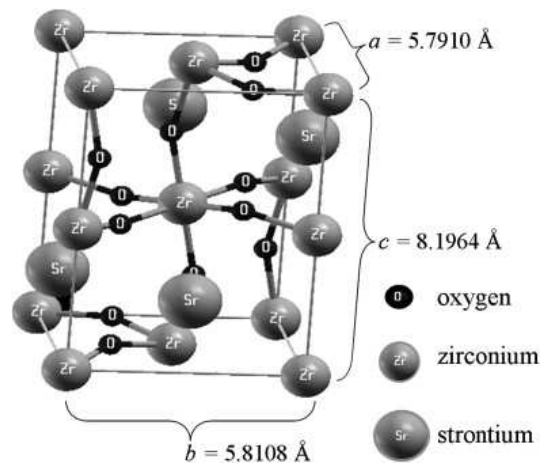


Figure I. 4 : Maille élémentaire du  $\text{SrZrO}_3$  (orthorhombique) [46].

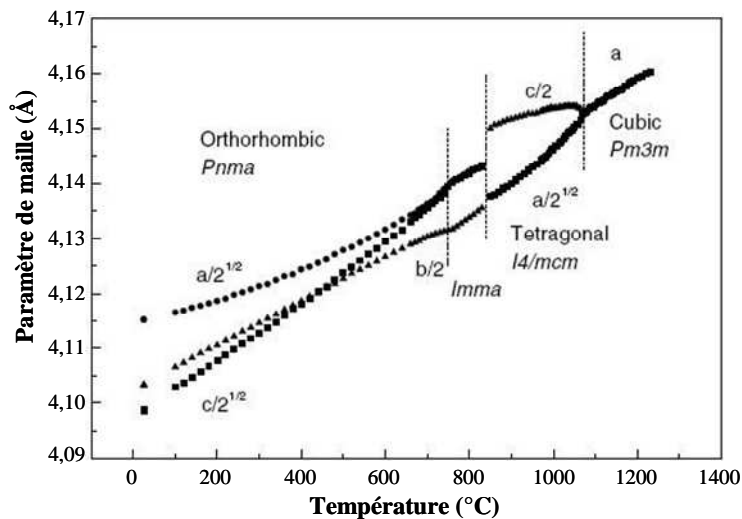


Figure I. 5 : Evolution des paramètres cristallins de la maille  $\text{SrZrO}_3$  en fonction de la température [47].

Le système cristallin est un paramètre important pour la conduction protonique des zirconates. Lorsque le rayon ionique du cation A diminue, le réseau cristallin évolue du système cubique vers le système orthorhombique, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation relative au transport des protons [48].

Yajima *et al.* ont étudié l'influence d'une substitution du zirconium (Zr) par de l'ytterbium (Yb), de l'yttrium (Y), de l'indium (In), de l'aluminium (Al) ou du gallium (Ga) sur la conductivité au sein d'une atmosphère riche en  $\text{H}_2$  (figure I.6) [49]. Le composé sans substitution présente une faible conductivité protonique ( $\sigma=10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à 873 K) et lors de la substitution avec des éléments dopants, la conductivité protonique augmente. Les conductivités optimales sont obtenues lors de la substitution par Yb et Y, avec une valeur environ 100 fois supérieure à celle du  $\text{SrZrO}_3$  non dopé. En effet, ils ont montré que la

## Chapitre I. Les piles à combustible

conductivité protonique est influencée par le rayon ionique des éléments dopants. La conductivité protonique augmente avec le rayon ionique des éléments dopants mais cette dernière diminue pour des rayons supérieurs à celui de  $\text{Yb}^{3+}$  [49]. En 1996, Gharbage *et al.* ont étudié les propriétés électriques du  $\text{SrZrO}_3$  substitué par 10 at.% de dysprosium (Dy) mais elles restent relativement plus faible que celles du composé substitué avec par Y [50].

Les propriétés électriques d'un monocristal du  $\text{SrZrO}_3$  substitué par 5 at.% Y ont été étudiées par J. Müller *et al.* sous différentes atmosphères et dans la gamme de température de 333 à 1013 K. Ils ont montré que la conduction du proton, des trous et des lacunes d'oxygène peuvent dominer avec des énergies d'activation respectivement de 0,47 eV, 0,84 eV et 1 eV en fonction de l'atmosphère et de la température [5].

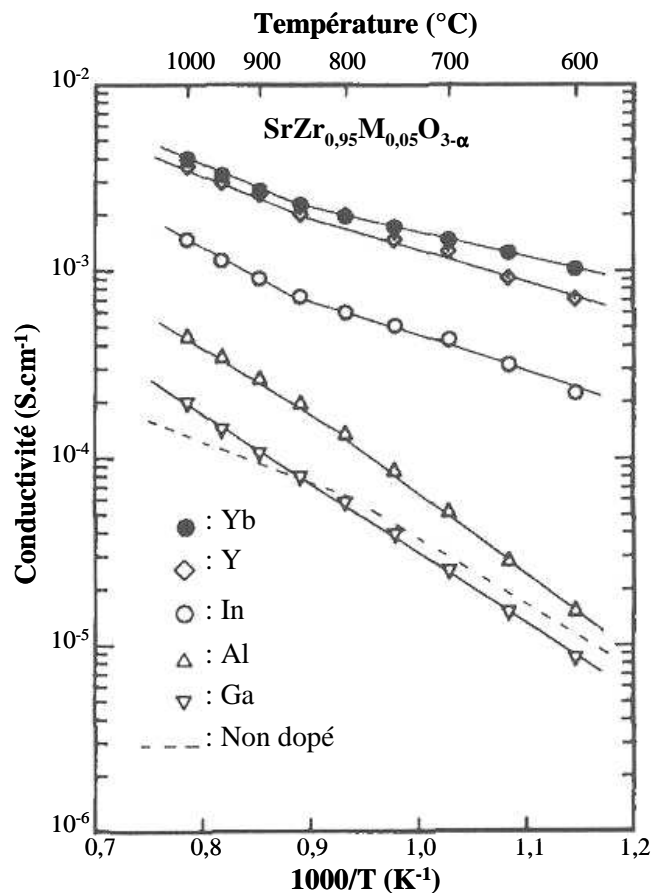


Figure I. 6 : Comparaison de la conductivité des composés de  $\text{SrZrO}_3$  et de  $\text{SrZr}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$  (M=Yb, Y, In, Al, Ga) sous  $\text{H}_2$  [49].

Une double substitution sur le site du Zr par des éléments dopants possédant des rayons ioniques très différents a également été étudiée par T. Omata *et al.* [52]. Leurs résultats indiquent que  $\text{Sr}(\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,04}\text{Ga}_{0,04})\text{O}_{3-\alpha}$  est environ 20 fois moins conducteur que  $\text{Sr}(\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08})\text{O}_{3-\alpha}$  à 873 K sous une atmosphère hydrogénée humide [52].

## Chapitre I. Les piles à combustible

- $\text{BaZrO}_3$  :

Comme le montre la figure I.7, le  $\text{BaZrO}_3$  cristallise sous une structure de type pérovskite cubique de groupe d'espace Pm-3m [53]. Le système cubique est celui qui présente le plus de symétrie or ce paramètre est important pour la solubilité des défauts protoniques ainsi que de leur mobilité [42].

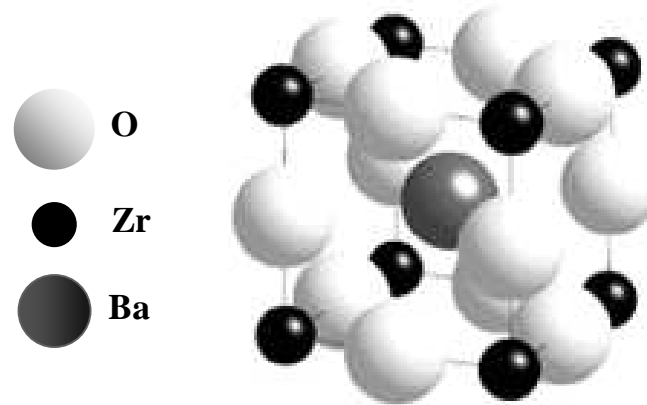


Figure I. 7 : Structure de type pérovskite idéale du  $\text{BaZrO}_3$  [53].

Les composés dérivés du  $\text{BaZrO}_3$  possèdent une conduction intrinsèque importante. Néanmoins, leur emploi est restreint en raison des hautes températures nécessaires pour les synthétiser et de leur forte résistance électrique au niveau des joints de grains [54-57]. Les travaux de Kreuer [32,58] et de Guo *et al.* [57] montrent que le comportement des joints de grains est certainement provoqué par la présence d'une double épaisseur de charge d'espace de type Schottky au niveau des joints de grains. Au sein de la littérature, de nombreuses études [44,49, 59-60], ont montré que la substitution jusqu'à 25% du cation présent sur le site B par un cation aliovalent permet d'accroître la densité de défauts protoniques et, par conséquent, d'améliorer la conduction ionique. La substitution la plus favorable est celle de l'ion zirconium ( $\text{Zr}^{4+}$ ) par l'ion  $\text{Y}^{3+}$  malgré la taille plus importante de ce dernier vis-à-vis de l'ion ( $\text{Zr}^{4+}$ ) [44,54,56,60]. En effet, la stabilité des défauts protoniques est contrôlée par la basicité de la liaison  $\text{O}_2$ , laquelle influence l'occupation des sites A et B de la structure pérovskite. L'analyse de la population de Mulliken révèle que la basicité de la liaison  $\text{O}_2$  n'est pas influencée par la substitution dans le cas de l'Y et que la concentration optimale de substituant se situe aux alentours 15 et 20 at.% [60].

En 2007, Nomura *et al.* [61] ont étudié la conductivité du  $\text{BaZr}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{O}_{3-\alpha}$  sur une gamme de température allant de 423 à 1273 K sous différentes atmosphères. Ce matériau présente une conductivité mixte (anionique et protonique). En dessous de 873 K et en présence de vapeur d'eau et/ou d' $\text{H}_2$ , la conduction protonique est majoritaire. Au dessus

## Chapitre I. Les piles à combustible

de 873 K et sous une atmosphère sèche ( $P_{O_2} < 10^{-10}$  atm.), la conduction des ions oxydes devient prépondérante.

Pour la synthèse des matériaux de structure pérovskite, les techniques de mise en œuvre classique telle que la réaction à l'état solide peuvent être utilisées [44, 61-63]. Le principe de cette méthode repose sur la réalisation d'un mélange de poudres d'oxydes et de carbonates en proportion stœchiométrique, suivi d'une calcination et d'un frittage [64]. Cette méthode d'élaboration nécessite des températures de frittage relativement importantes et de longue durée. La qualité de la poudre, généralement nanométrique, contribue à l'obtention d'un matériau fritté de haute densité [65]. Par exemple, dans le cas du  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  il est nécessaire d'imposer une température de frittage supérieure à 1873 K. Une telle température pose des problèmes lors de la réalisation d'un cœur de pile. Il existe des solutions proposées au sein de la littérature [65] pour favoriser le frittage et/ou diminuer la température de traitement qui consistent à ajouter un élément composé d'un métal de transition. Babilo *et al.* [65] ont montré que l'ajout de 4 mol.% de ZnO dans le  $BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$  permet de diminuer la température de frittage à 1573 K avec l'obtention d'une pastille dense à 93% alors que la conductivité intergranulaire pour le composé  $BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$  dopé avec 4 mol. % ZnO est 2 fois plus faible que celle du  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ . La préparation des poudres nanométriques et leur synthèse par des techniques de chimie humide, par exemple le sol-gel, permet également d'obtenir des céramiques denses. Une densité supérieure à 95% a été atteinte après le frittage à 1773 K par cette méthode [66-67]. L'élaboration de ce matériau en couche mince par la méthode de la pulvérisation cathodique magnétron permet de s'affranchir du traitement thermique de frittage à haute température [68].

### I.3.3. Composé de structure $ACeO_3$

Depuis la découverte de la conduction protonique dans les oxydes de type pérovskite à base de cérium et de composition  $ACeO_3$  ( $A=Sr, Ba$ ), de nombreux matériaux conducteurs protoniques ont été synthétisés [21,33,69-76]. Les composés dérivés du cérate de strontium ( $SrCeO_3$ ) cristallisent sous la structure orthorhombique. Cette structure empêche la mobilité des ions oxydes mais a peu d'influence sur celle des protons. Par conséquent, les composés dérivés du  $SrCeO_3$  sont plus intéressants pour la séparation de l' $H_2$  que dans les PCFCs en raison de leur grande sélectivité vis-à-vis de l' $H_2$  [42,71]. Les composés dérivés du cérate de baryum ( $BaCeO_3$ ) présentent une conductivité mixte protonique et anionique [74]. La conductivité protonique est majoritaire à basse température, au contraire de la conduction

## Chapitre I. Les piles à combustible

anionique qui est prépondérante à haute température [76]. Les matériaux à base de  $\text{BaCeO}_3$  sont plus attractifs en tant qu'électrolyte dans les PCFCs [32,71,74]. Cependant, ils souffrent d'une instabilité chimique en présence de  $\text{CO}_2$  pour des températures inférieures à 973 K [77].

Le cérate de baryum cristallise sous la structure orthorhombique, de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{c}n$ , à la température ambiante (figure I.8). Ce matériau présente trois transformations allotropiques (figure I.9) de l'ambiante à 1273 K. Aux alentours de 563 K, la structure orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{c}n$  change de groupe d'espace pour être de type  $\text{In}\bar{c}n$ , puis à 673 K elle se transforme en une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $\text{F}\bar{3}2/n$  et enfin, au-delà de 1173 K, la structure est de type cubique à faces centrées de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}m$  [78].

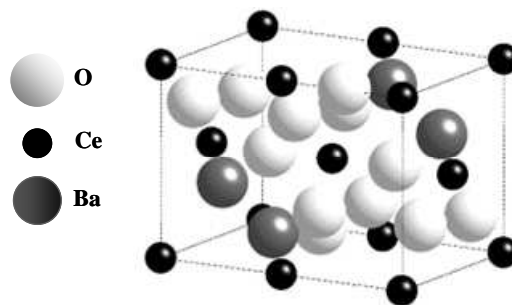


Figure I. 8 : Structure cristalline du  $\text{BaCeO}_3$  à la température ambiante (pérovskite-orthorhombique) [53].

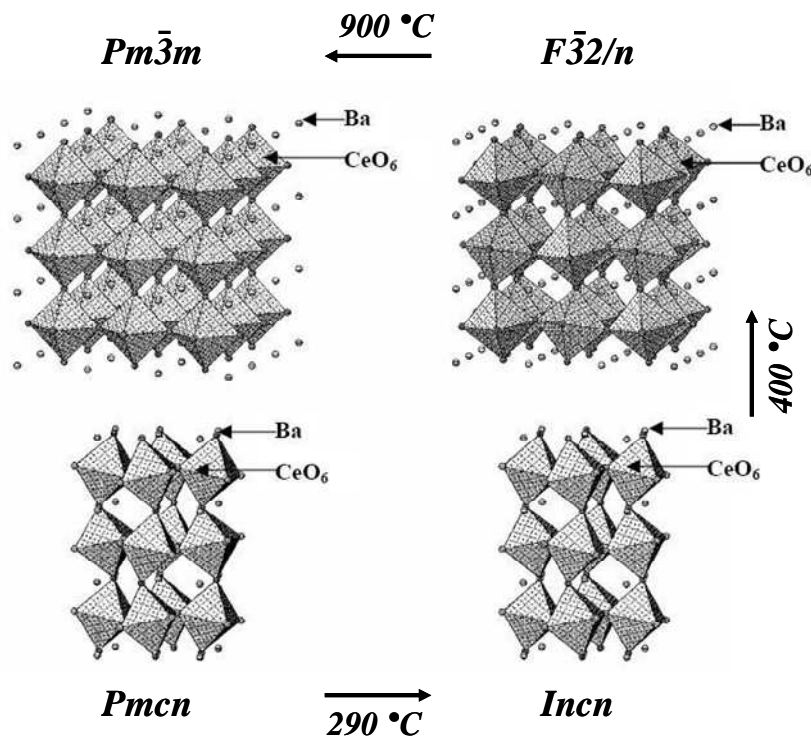


Figure I. 9 : Transformations allotropiques du  $\text{BaCeO}_3$  en fonction de la température [78].

## Chapitre I. Les piles à combustible

L'étude des composés de type pérovskite substitués par divers éléments (Y, Yb, Gd, Nd, Sm, Ni,...) indique que leur microstructure et leurs propriétés électriques sont fortement influencées par la nature et la quantité de dopants [69,71,75-76,78-81]. Iwahara *et al.* ont étudié l'effet électrochimique des éléments dopants en fonction de leur taille. La figure I.10 montre les différences sur la contribution des conductivités protonique et anionique du composé  $\text{BaCe}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  (  $\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}, \dots$  ) sous les conditions de fonctionnement des piles à combustible [79]. Cette étude a montré que, pour la gamme de température comprise entre 973 et 1273 K, le nombre de protons transférés augmente avec la diminution de la température et du rayon ionique des éléments dopants. En effet, l'augmentation des rayons ioniques des éléments dopants rend la structure cristalline de plus en plus distordue. Cette déformation gêne le mouvement des ions.

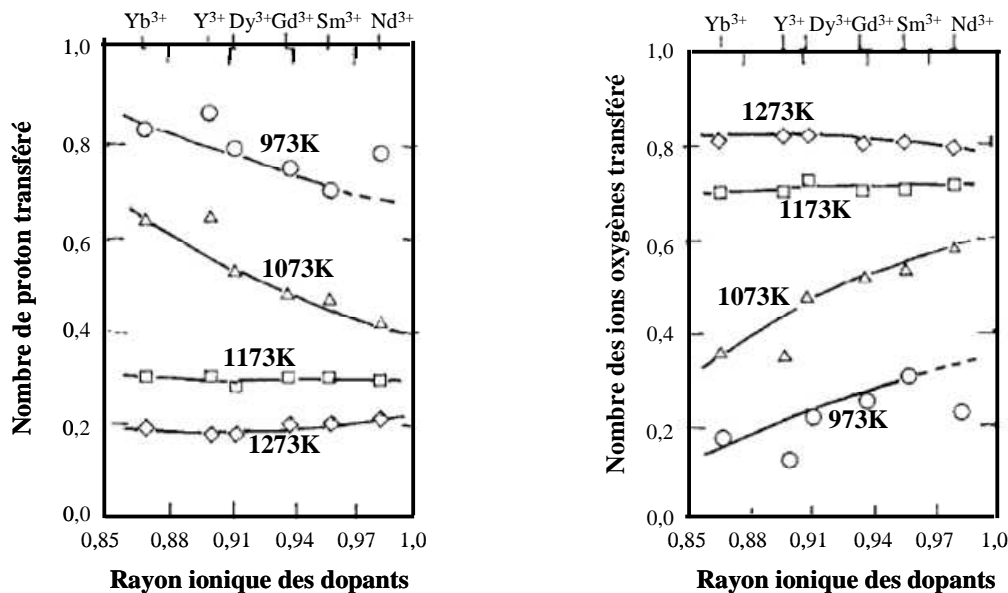


Figure I. 10 : Nombre des protons (a) et des ions oxydes (b) transportés dans le  $\text{BaCe}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  sous les conditions de fonctionnement des piles à combustible en fonction du rayon ionique des éléments dopants M [79].

Au sein de la littérature, plusieurs groupes ont montré que l'utilisation de l'Y ou du samarium (Sm) comme éléments dopants permet l'obtention des meilleures conductivités sous une pression partielle d' $\text{H}_2$  de 1 atm. [69,71,76]. Le maximum de conductivité totale est respectivement de  $1,75 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  et de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 873 K pour des teneurs de 20 at.% en Y et en Sm dans le  $\text{BaCeO}_3$  [71,76]. Pour l'ensemble des substitutions réalisées sur le  $\text{BaCeO}_3$ , la conductivité protonique augmente de façon significative pour des teneurs en élément de substitution allant jusque 20 at.% au sein d'une atmosphère contenant de l' $\text{H}_2$ .



## Chapitre I. Les piles à combustible

La figure I.11 montre l'influence de la concentration en élément dopant dans le matériau en fonction de l'atmosphère [80]. Pour une concentration en Y d'environ 15 at.% sous une atmosphère constituée uniquement d'O<sub>2</sub>, la conductivité est maximale (figure I.11 b), au contraire de la conductivité sous flux d'H<sub>2</sub> qui suit une évolution linéaire avec la concentration (figure 1.11.b). De nombreux travaux sont répertoriés au sein de la littérature pour montrer l'influence de la nature et de la concentration en élément dopant mais également de l'atmosphère sur la conductivité du BaCeO<sub>3</sub> [70,76,80].

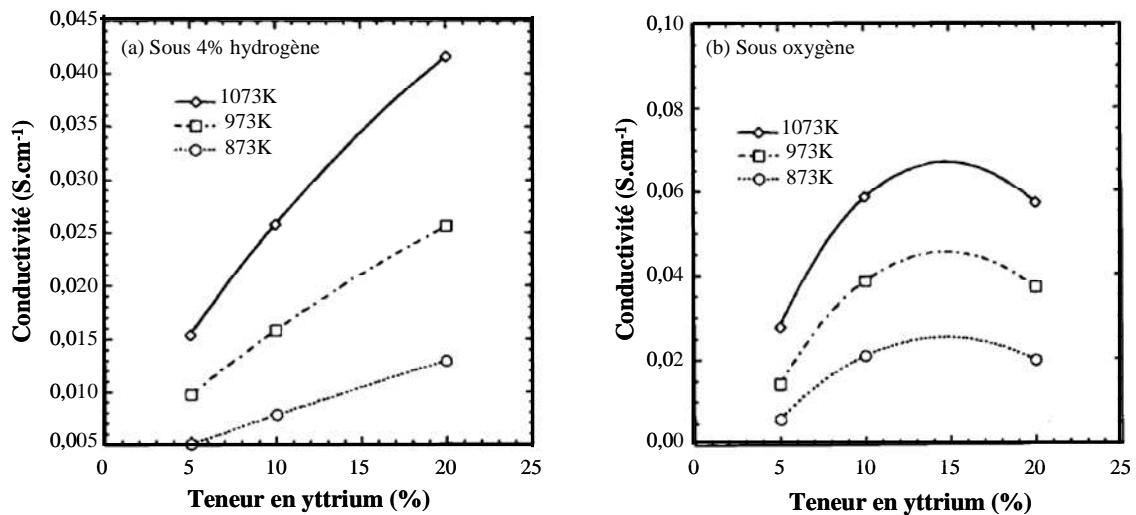


Figure I. 11 : Effet de la concentration en élément dopant sur la conductivité du  $BaCeO_3$  dopé avec de l'Y sous 4%  $H_2$  (a) et sous  $O_2$  (b) [80].

En 2007, Suksamai *et al.* ont mesuré la conductivité du BaCeO<sub>3</sub> avec 10 at.% et 25 at.% Y (BCY10 et BCY25) sous différentes atmosphères (figure I.12). Les deux composés révèlent approximativement la même valeur de conductivité protonique (sous argon + 5% H<sub>2</sub>) alors que la conductivité sous air sec et sous argon sec augmente avec le taux d'Y [82].

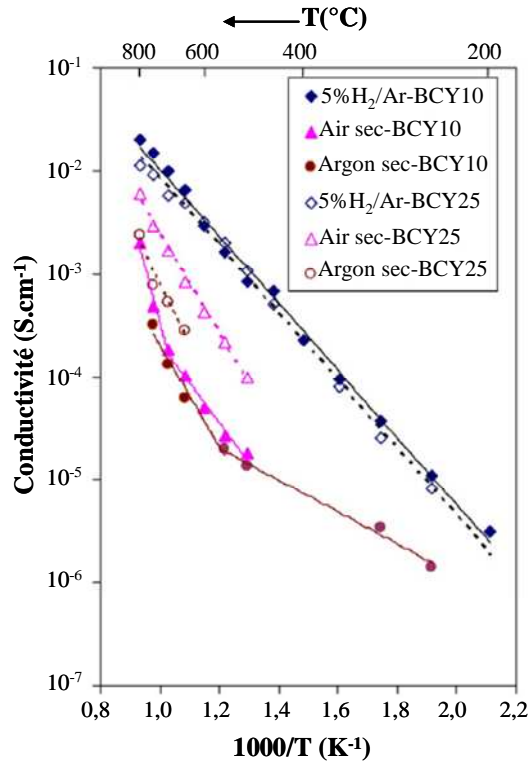
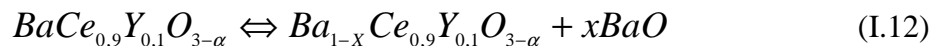


Figure I. 12 : Comparaison de la conductivité totale des électrolytes BCY10 et BCY25 sous différentes atmosphères [82].

Malgré les bonnes propriétés de conduction, les composés dérivés du  $BaCeO_3$  sont peu employés en raison de leur faible stabilité en milieu riche en vapeur d'eau et en  $CO_2$ . Les mécanismes d'hydratation et de carbonatation ont été largement étudiés dans la littérature [73,77,83-86]. Pour expliquer ces phénomènes, le raisonnement est conduit sur le BCY10. La volatilité du baryum (Ba) avec la température est relativement importante, provoquant la déstabilisation du BCY10 au profit d'une phase déficiente en Ba et de l'oxyde de baryum (BaO) selon la réaction (I.12).



Si la réaction (I.12) est totale, le BCY10 se décompose alors en BaO, en yttrine ( $Y_2O_3$ ) et en cériine ( $CeO_2$ ) (réaction I.13).



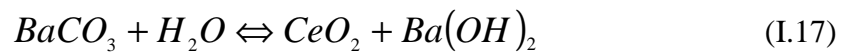
Le BaO obtenu avec les réactions (I.12) et/ou (I.13) réagit avec le  $CO_2$  présent au sein de l'atmosphère selon la réaction (I.14) pour former le carbonate de baryum ( $BaCO_3$ ).



## Chapitre I. Les piles à combustible

La réaction (I.14) s'effectue dans un domaine de pression partielle en  $\text{CO}_2$  relativement faible ( $P_{\text{CO}_2} \leq 0,01 \text{ atm.}$ ) et pour des températures comprises entre 873 et 1123 K [42]. La réaction de carbonatation est de surface, par conséquent, la réactivité augmente avec la surface spécifique et les échantillons massifs sont plus stables que sous forme de poudre [77,83]. Les réactions I.13 et I.14 sont réversibles pour des températures supérieures à 1473 K et il faut noter que le  $\text{BaCeO}_3$  se comporte comme un matériau stable pour des teneurs en  $\text{CO}_2$  pouvant atteindre 1 atm. [83]. Chen *et al.* ont montré que la stabilité très élevée du  $\text{BaCeO}_3$  vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  à 1473 K est dû à la structure cubique de ce composé alors que sous sa structure orthorhombique, il n'est pas stable [83]. En effet, la modification de la structure stabilise le système et le  $\text{CO}_2$  n'est pas en mesure de se dissoudre dans le  $\text{BaCeO}_3$ .

Le processus en présence d'eau se produit selon la réaction (I.15) pour former l'hydroxyde de baryum ( $\text{Ba(OH)}_2$ ). Le même mode de dégradation du  $\text{BaCeO}_3$  sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  (I.16) et d' $\text{H}_2\text{O}$  (I.17) a été proposé par les travaux de Gopalan et Virkar [84] et Tanner et Virkar [85].



Tanner et Virkar ont montré que thermodynamiquement, le  $\text{BaCeO}_3$  dopé et non dopé peut réagir avec la vapeur d'eau sous les conditions de fonctionnement des piles à combustible pour des températures inférieures à 1073 K et qu'il se décompose en  $\text{Ba(OH)}_2$  et en  $\text{CeO}_2$ . [85].

En 1998, G. Ma *et al.* ont étudié l'effet de la stœchiométrie en éléments cationiques sur les propriétés de conduction ioniques et sur la stabilité chimique du  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  pour des valeurs de x comprises entre 0,8 et 1,2. La stabilité sous milieu riche en  $\text{CO}_2$  augmente avec la teneur en Ba qui diminue et la conductivité ionique optimale est atteinte pour  $x = 0,95$  (figure I.13) [73].

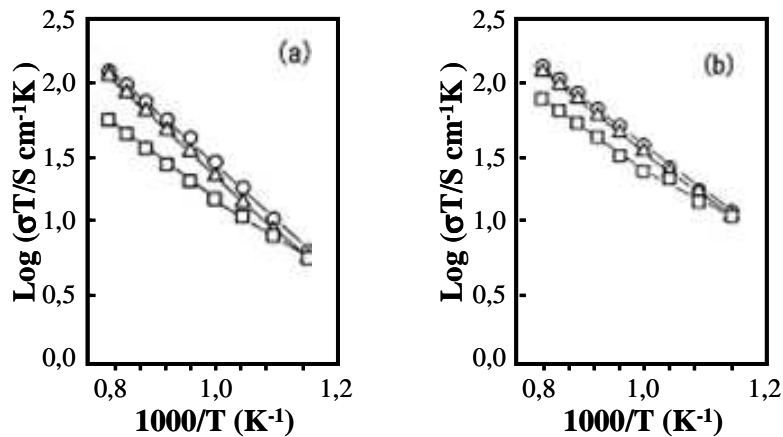


Figure I. 13 : Logarithme de la conductivité totale du  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  pour (a)  $x=1,05$ , (b)  $x=0,95$  sous air sec (O), air humide ( $\Delta$ ) et  $\text{H}_2$  humide( $\square$ ) [73].

L'augmentation de la teneur en éléments dopants peut élever la stabilité chimique des composés de  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ . Pour ce faire, il faut substituer le cérium (Ce) pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,6. Cependant, des substitutions en telles proportions conduit à une modification des paramètres de mailles, voire dans le pire des cas à une déstabilisation de la structure cristalline, provoquant une chute drastique de la conductivité protonique [86]. Depuis le travail de Wienströer *et al.* en 1997 [87], de nombreux groupes de recherche de par le monde ont montré que la substitution d'une partie des atomes de Ce par des atomes de Zr autorise l'obtention d'un bon compromis entre stabilité chimique et propriétés électriques pour le  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  [45,86,88]. En effet, le  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  présente une évolution structurale en fonction de la teneur en Zr dans le matériau. Pour des taux de Zr compris entre 0 et 0,3, la structure est orthorhombique et devient cubique pour des teneurs supérieures à 0,3 jusque 0,9. Cette modification structurale est induite par la différence de rayons atomiques entre l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  (0,072 nm) et l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  (0,087 nm) [45]. Ce changement structural peut-être à l'origine de la stabilité plus élevée de ce composé sous milieu riche en  $\text{CO}_2$ . En effet, le composé conserve la bonne conduction du  $\text{BaCeO}_3$  et son comportement vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  s'améliore pour se comporter comme le  $\text{BaZrO}_3$ . La stabilité chimique vis à vis du  $\text{CO}_2$  augmente avec la teneur en zirconium. Par exemple, le  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ , avec  $x = 0,4$ , ne réagit pas avec le  $\text{CO}_2$  même après un recuit à 1173 K pendant 2 heures sous une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 1 atm. (figure I.14) [45]. L'influence du taux de substitution en Zr sur la conductivité totale du composé  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  est présenté par la figure I.15 sous une atmosphère  $\text{H}_2$ -humide contenant une pression partielle d'eau de  $1,7 \times 10^3$  Pa [45]. Comme le montre la figure I.15, la conductivité totale augmente lorsque le taux de Zr diminue

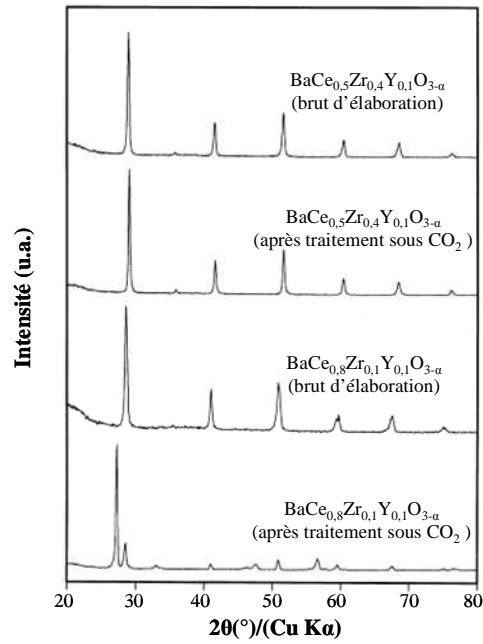


Figure I. 14 : Diffractogrammes des rayons X du  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  avant et après un recuit à 1173 K pendant 2 heures sous une atmosphère contenant une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 1 atm. [45].

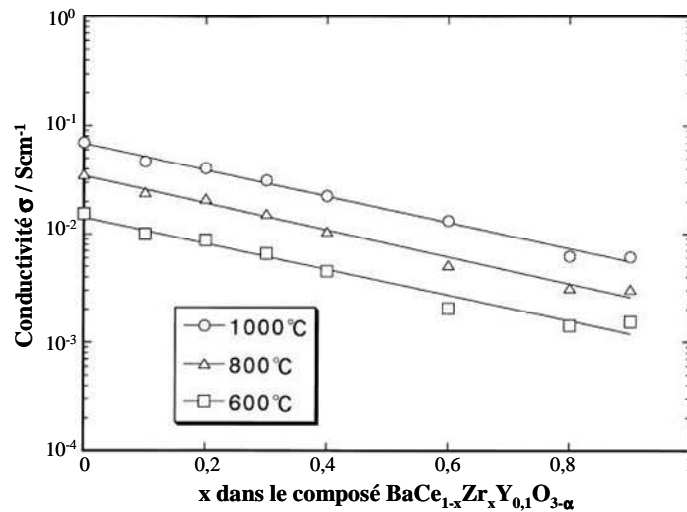


Figure I. 15 : Evolution de la conductivité totale du composé  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  en fonction de la concentration de Zr sous atmosphère  $\text{H}_2$ -humide ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=1,7 \times 10^3$  Pa) [62].

Enfin, pour conclure, il faut noter que malgré l'instabilité thermodynamique des oxydes à base de  $\text{BaCeO}_3$  vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau, Taniguchi *et al.* ont étudié les propriétés d'une pile à combustible utilisant un électrolyte en  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ , d'épaisseur 0,5 mm, avec des électrodes en Pt. Les conditions utilisées sont les suivantes : une température de 1073 K, le combustible est constitué à 80% d' $\text{H}_2$  et 20% de  $\text{CO}_2$  et le comburant est de l'air. Cette pile a fonctionné de façon stable pendant 2500 heures en délivrant une densité de courant de  $100 \text{ mA/cm}^2$  [89]. Les céramiques à base de  $\text{BaCeO}_3$  peuvent être considérées comme des candidats potentiels pour une application en tant

qu'électrolyte solide des piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires (PCFCs) [22,83,89].

### I.3.4. Les autres matériaux conducteurs protoniques

Afin d'atteindre une propriété envisagée d'un point de vue de la conductivité protonique, mais également de la stabilité chimique, les nouveaux composés conducteurs protoniques ont récemment été étudiés au sein de littérature. Ces matériaux sont en général de type pérovskite simple ( $ABO_3$ ) et/ou pérovskite complexe ( $A_2B'B''O_6$  et  $A_3B'B''O_9$ ).

- $BaPr_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$ :

Fukui *et al.* ont opté pour le praséodyme (Pr) comme élément sur le site B, en raison de son caractère non-stœchiométrique et de sa simple réduction vis-à-vis du Ce et du Zr, et ont choisi d'en substituer une quantité par du gadolinium (Gd). Le  $BaPr_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$  montre une conductivité élevée pour des valeurs de x égales à 0,3 avec une valeur d'environ  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  à 773 K sous une atmosphère d'hydrogène humide ( $H_2+3\%H_2O$ ) [19,90-91]. Au niveau de la stabilité vis-à-vis du  $CO_2$  et sous condition réductrice, Magrasó *et al.* ont rapporté que le  $BaPr_{0,7}Gd_{0,3}O_{3-\alpha}$  n'est pas stable [92]. En effet, le Ba réagit rapidement avec le  $CO_2$  pour former le  $BaCO_3$  et l'ion  $Pr^{4+}$  est un élément qui se réduit facilement en ion  $Pr^{3+}$  sous  $H_2$  ou même sous  $H_2O$ . A la vue de ces résultats, ce matériau ne peut convenir en tant qu'électrolyte dans les PCFCs.

- Pérovskites complexes

Afin d'obtenir une forte concentration de protons dans les matériaux, de nombreux chercheurs se concentrent sur l'application des matériaux de structure pérovskite complexe comme par exemple le  $Ba_3Ca_{1-x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$ , le  $Sr_3Ca_{1-x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$ , le  $Ba_2YSnO_{5,5}$ ,....[35,37,93-99].

Malgré un bon compromis entre la conductivité protonique (voir figure I.4) et la stabilité chimique vis-à-vis de la concentration en  $CO_2$  présenté par le  $Ba_2YSnO_{5,5}$ , ce composé souffre d'une instabilité structurale vis-à-vis de l'hydratation. En effet, la forte concentration en lacunes d' $O_2$  dans la maille cristalline provoque la dégradation structurale et la présence de microfissures [97]. Cependant parmi les autres matériaux de structure pérovskite complexe, le  $Ba_3Ca_{1-x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$  avec  $x=0,18$  (BCN18) a fait l'objet de nombreuses recherches ses dernières années en raison d'une conductivité protonique plus importante

## Chapitre I. Les piles à combustible

[37,95, 98-99]. Le BCN18 cristallise sous la structure cubique à faces centrées de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  [98]. L'enthalpie de dissolution de l'eau pour le BCN18 est environ 2 fois moins importante que pour la plupart des cérates [58]. La concentration en protons ( $C_H^{\max}$ ) dans ce composé peut atteindre 18% à la température ambiante pour chuter à moins de 1% pour des températures supérieures à 773 K [99-100]. Dans le domaine des basses températures ( $T < 623$  K), la conductivité intergranulaire du BCN18 augmente linéairement avec la concentration en proton et son énergie d'activation est de  $(0,53 \pm 0,01)$  eV. Pour des températures supérieures à 773 K, la conductivité intergranulaire chute avec la concentration en proton [99]. La conductivité des joints grains est toujours plus faible que la conductivité intergranulaire pour des températures inférieures à 973 K et au-delà, ces deux contributions sont équivalentes et la nature de la conduction est dominée par le déplacement des trous avec une énergie d'activation de 0,9 eV [99]. Grob et al, ont été étudié la conductivité protonique du  $Ba_3Ca_{1,18}Nd_{1,82}O_{8,73}$  sous une atmosphère humide ((argon et oxygène(9/1) +  $P_{H_2O} = 73$  kPa)), ils ont rapporté que ce matériau présente une forte conductivité intragranulaire d'environ  $1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 773 K avec une énergie d'activation de 0,52 eV dans la gamme de température comprise entre 423 et 773 K. La conductivité totale de ce composé est dominée par la conductivité au niveau des joints de grains avec une énergie d'activation de 1,52 eV. La résistance des joints de grains à 873 K est environ un ordre de grandeur supérieure à la résistance intragranulaire, alors qu'à 473 K cette grandeur est trois fois plus élevée [96].

### I.3.5. Méthodes de synthèse des matériaux d'électrolytes

Il existe plusieurs méthodes possibles pour la synthèse des matériaux pouvant convenir comme électrolyte pour les PCFCs, tel que la réaction à l'état solide, les méthodes chimiques et par voie sèche.

La réaction à l'état solide (en anglais Solid State Reaction) est la méthode la plus couramment employée pour la synthèse des matériaux de type pérovskite [83-84]. Le principe de cette méthode consiste à prendre des oxydes simples sous forme de poudre homogène, de les mélanger, puis de calciner le mélange sous un flux gazeux et de terminer par une étape de frittage à relativement haute température. La température de frittage est respectivement dans la gamme des 1573-1773 K et des 1873-2073 K pour les cérates et les zirconates. [81,101].

Les méthodes chimiques par voie humide sont également utilisées pour la synthèse des matériaux de type pérovskite. Elles mettent en œuvre par exemple l'utilisation de précurseurs polymères [45], la décomposition organique [102-103] ou des procédés sol-gel [82,104-105].

## Chapitre I. Les piles à combustible

En particulier, la méthode sol-gel permet la production de poudre à l'échelle nanométrique avec une bonne homogénéité et une basse température d'élaboration. Le principe de cette méthode est basé sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de précurseurs d'alkoxydes métalliques ou organométalliques. Les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanisme et forment un réseau d'oxydes (le gel). Ce dernier sera densifié par une étape de séchage suivie de traitements thermiques pour permettre l'élimination des composés organiques afin de former le matériau oxyde inorganique. Il est possible d'obtenir des matériaux sous diverses formes par cette méthode (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) [106].

Xie *et al.* [107] et Bi *et al.*[108] ont réussi à fabriquer des revêtements avec une épaisseur de 20 et 10  $\mu\text{m}$  sur le matériau d'anode des PCFCs avec la projection d'une suspension préparés par la méthode Pechini.

Les méthodes par voie sèche sont également citées par la littérature pour la fabrication de revêtements de type pérovskite comme le laser pulsé (PLD) [14,109], la pulvérisation cathodique en mode radio fréquence [110-111] et dans le cadre de cette étude, la technique de la pulvérisation cathodique en condition réactive [68,112-114]. Le principe pour l'ensemble de ces techniques est relativement proche. L'électrolyte peut être déposé sous forme de couche mince sur différents types de substrat en utilisant des matériaux sources (cible). La différence significative entre ses techniques réside dans le moyen de pulvériser la cible.

### I.4. Conclusion

Le développement de l'activité industrielle du monde conduit à un accroissement des émissions des gaz à effet de serre et à un appauvrissement des réserves en combustibles fossiles. Dans un souci de diversification de la production d'énergie et afin de limiter la pollution atmosphérique, de nombreux procédés sont développés pour produire les ressources énergétiques utiles à l'homme de manière propre et efficace. La technologie des piles à combustible est une méthode proposée ; elle permet la production d'énergie électrique par un processus électrochimique.

Il existe différents types de piles qui se différencient essentiellement par leur température de fonctionnement et par la nature de l'ion échangé. Une des technologies envisagées est basée sur l'utilisation d'un électrolyte solide de type céramique possédant une conductivité protonique élevée. Il s'agit des "Proton conductor Fuel Cells"(PCFCs). Les



## Chapitre I. Les piles à combustible

recherches sur les PCFCs connaissent un engouement important car elles permettent d'allier les avantages des SOFCs et des PEMFCs, pour travailler dans un domaine de température intermédiaire tout en offrant la possibilité de consommer des hydrocarbures ou le gaz naturel comme combustible. L'emploi de matériaux moins onéreux pour la réalisation de l'empilement est possible en raison de la température de fonctionnement intermédiaire de ce type de pile. Lors de l'emploi d'un conducteur protonique, le combustible à l'anode reste pur et ne nécessite pas de recirculation. De plus, l'énergie d'activation pour les conducteurs protoniques est plus faible que celle des conducteurs anioniques.

Dans les conditions de fonctionnement des PCFCs, les matériaux de structure de type pérovskite sont de sérieux candidats pour être employés en tant que conducteur ionique dans ces édifices ; [ $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  (A=Sr, Ba ; B=Ce, Zr) dopé avec des terres rares (M=Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Sn<sup>3+</sup> et etc.)]. Il est possible d'obtenir des composés présentant un bon compromis entre stabilité chimique et mécanique avec de bonnes propriétés de conduction protonique. La substitution par des terres rares aliovalentes peut augmenter la conductivité protonique des matériaux de type pérovskite. En effet, cette substitution permet de créer un réseau lacunaire anionique pour respecter l'électroneutralité de la matière et la conductivité protonique peut croître jusqu'à 100 fois avec la substitution par l'Yb et/ou l'Y dans certains composés de type pérovskites.

En raison de leur plus grande stabilité chimique et thermomécanique, les zirconates sont souvent préférés aux cérates pour des applications dans les systèmes électrochimiques, malgré une plus faible conductivité ionique. Le BaZrO<sub>3</sub> possède une conduction intrinsèque plus importante que celle du SrZrO<sub>3</sub>. Néanmoins, leur emploi est restreint en raison de leur forte résistance électrique au niveau des joints de grains. Il faut noter qu'une des grandes difficultés pour la synthèse des zirconates par les méthodes conventionnelles réside dans leur température de frittage relativement importante (1873-1973 K). Une telle température pose des problèmes lors de la réalisation d'un cœur de pile.

Malgré les bonnes propriétés de conduction, le BaCeO<sub>3</sub> est peu employé en raison de sa faible stabilité en milieu riche en vapeur d'eau et en CO<sub>2</sub>. Les réactions de carbonatation et hydratation sont des réactions de surface, de ce fait ce matériau est plus stable à l'état massif que sous forme de poudre. Une sur-stœchiométrie en Ce dans le BaCeO<sub>3</sub> augmente sa stabilité. De plus, la structure cristalline joue un rôle important sur la stabilité vis à vis du CO<sub>2</sub> avec la forme cubique la plus stable.

## I.5. Références

- [1] C. Stone, A.E. Morrison, "From curiosity to power to change the world", *Solid State Ionics* **152-153** (2002), 1-13.
- [2] T. Zhang, "Valveless piezoelectric micropump for fuel delivery in direct methanol fuel cell (DMFC) devices", Thesis of University of Pittsburgh (2005), 1-11.
- [3] K. Prater, "The renaissance of the solid polymer fuel cell", *Journal of Power Sources* **29** (1990), 239-250.
- [4] P. Briois, "Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [5] C. Lamy, J.M. Leger, "les piles à combustible : application au véhicule électrique", *Journal de Physique III* **4** (1994), 253-281.
- [6] R. Maconachie, A. Tanko, M. Zakariya, "descending the energy ladder? Oil price shocks and domestic fuel choices in Kano, Nigeria", *Land Use Policy* **26** (2009), 1090-1099.
- [7] S.P.S. Badwal, K. Foger, "Solid oxide electrolyte fuel cell review", *Ceramics International* **22** (1996), 257-265.
- [8] Fuel Cell Handbook, Seventh Edition, Office of Fossil Energy, US Department of Energy, November 2004.
- [9] Z. Shi, J.L. Luo, S. Wang, A.R. Sanger, K.T. Chuang, "Protonic membrane for fuel cell for co-generation of power and ethylene", *Journal of Power Sources* **176** (2008), 122-127.
- [10] J.A. Smith, M.H. Nehrir, V. Gerez, S.R. Shaw, "A broad look at the workings, types, and applications of fuel cells", Power Engineering Society Summer Meeting IEEE **1** (2002), 70-75.
- [11] Z. Liu, L.M. Gan, L.H.W. Chen, J.Y. Lee, "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* **139** (2005), 73-78.
- [12] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, B. Yi, "A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride", *Electrochemistry Communications* **8** (2006), 707-712.
- [13] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B: Environmental* **56** (2005), 9-35.
- [14] S. Yamaguchi, T. Shishido, H. Yugami, S. Yamamoto, S. Hara, "Construction of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal membrane electrode", *Solid State Ionics* **162-163** (2003), 291-296.
- [15] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahood, "Construction and operation of fuel cells based on the solid electrolyte  $\text{BaCeO}_3 : \text{Gd}$ ", *Solid State Ionics* **44** (1991), 305-311.
- [16] R. Slade, N. Singh, "The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte  $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-a}$  in high temperature electrochemical cells", *Solid State Ionics* **61** (1993), 111-114.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [17] H. Iwahara, "Technological challenges in the application of proton conducting ceramics", *Solid State Ionics* **77** (1995), 289-298.
- [18] S. Yamaguchi, H. Yugami, S. Ikeda, "Operation of hydrogen-air fuel cells based on proton conducting oxides and hydrogen storage metals", *Alloys and Compounds* **330-332** (2002), 911-915.
- [19] T. Norby, "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", *Solid State Ionics* **125** (1999), 1-11.
- [20] N. Bonanos, "Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors", *Solid State Ionics* **53-56** (1992), 967-974.
- [21] H. Iwahara, "Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications", *Solid State Ionics* **52** (1992), 99-104.
- [22] W.G. Coors, "Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane", *Journal of Power Sources* **118** (2003), 150-156.
- [23] Fuel Cell Handbook, Fourth Edition, Office of Fossil Energy, US Department of Energy, November 1998.
- [24] A. Dicks, A. Siddle, "Assessment of commercial prospects of molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources* **86** (2000), 316-323.
- [25] R.J. Gorte, J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons", *Journal of catalysis* **216** (2003), 477-486.
- [26] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X.Y. Zhou, "A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007), 761- 786.
- [27] N.Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology features and applications", *Solid State Ionics* **174** (2004) 271-277.
- [28] S.C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", *Solid State Ionics* **152-153** (2002), 405-410.
- [29] R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin, "Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels", *Proceeding of the Combustion Institute* **30** (2005), 2379-2404.
- [30] B.C.H. Steele, "Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?", *Solid State Ionics* **134** (2000), 3-20.
- [31] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, A. Aguadero, L. Daza, "Neutron powder diffraction as a characterization tool of solid oxide fuel cell materials", *Progress in Solid State Chemistry* **36** (2007), 134-150.
- [32] K.D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides", *Solid State Ionics* **125** (1999), 285-302.
- [33] H. Iwahara, T. Eesaka, H. Uchida, N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production" , *Solid State Ionics* **3-4** (1981), 359-363.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [34] K.A. Furøy, R. Haugsrud, M. Hänsel, A. Magrasó, T. Norby, “Role of protons in the electrical conductivity of acceptor-doped BaPrO<sub>3</sub>, BaTbO<sub>3</sub>, and BaThO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics* **178** (2007), 461-467.
- [35] A.S. Nowick, Y. Du, “High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures”, *Solid State Ionics* **77** (1995), 137-146.
- [36] K. C. Liang, A.S. Nowick, “High-temperature protonic conduction in mixed perovskite ceramics”, *Solid State Ionics* **61** (1993), 77-81.
- [37] Y. Du, A.S. Nowick, “Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte”, *Solid State Ionics* **91** (1996), 85-91.
- [38] N. Bonanos, “Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties”, *Solid State Ionics* **145** (2001), 265-274.
- [39] T. Norby, Y. Larring, “Concentration and transport of protons in oxides”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2** (1997), 593-599.
- [40] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J.L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, (1994), 19-26.
- [41] K. Sundmachera, L.K. Rihko-Struckmanna, V. Galvita, “Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends”, *Catalysis Today* **104** (2005), 185-199.
- [42] C. Zuo, “Doping and defect structure of mixed-conducting ceramics for gas separation”, *Phd. thesis of Georgia Institute of Technology*, (2006), 34-36.
- [43] W. Münch, K.D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, “Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and CaTiO<sub>3</sub> using quantum molecular dynamics”, *Solid State Ionics* **136-137** (2000), 183-189.
- [44] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, “Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates”, *Solid State Ionics* **61** (1993), 65-69.
- [45] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, “Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics* **138** (2000), 91-98.
- [46] L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, J.C. Sczancoski, V.M. Longo, “SrZrO<sub>3</sub> powders obtained by chemical method: Synthesis, characterization and optical absorption behaviour”, *Solid State Sciences* **9** (2007), 1020-1027.
- [47] C.J. Howard, K.S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi, “The structural phase transitions in strontium zirconate revisited”, *Physics: Condensed Matter* **12** (2000), L677-L683.
- [48] C. Shi, M. Yoshino, M. Morinaga, “First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Ba)”, *Solid State Ionics* **176** (2005), 1091-1096.
- [49] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, “Protonic conduction in SrZrO<sub>3</sub>-based oxides”, *Solid State Ionics* **51** 1-2 (1992), 101-107.
- [50] B. Gharbage, F.M. B. Marques, J.R. Frade, “Protonic conduction in Sr<sub>1-y</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub> Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996), 1149-1156.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [51] J. Müller, K.D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo, M. Ishigame, “A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped SrZrO<sub>3</sub> single crystal”, *Solid State Ionics* **97** (1997), 421-427.
- [52] T. Omata, T. Fuke, S.O.Y. Matsuo, “Mixed dopant effect in SrZrO<sub>3</sub>-based proton conductor”, *Solid State Ionics* **179** (2008), 1116-1119.
- [53] S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki, “Thermophysical properties of BaZrO<sub>3</sub> and BaCeO<sub>3</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds* **359** (2003), 109-113.
- [54] S. Tao, J.T.S. Irvine, “Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C”, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007), 3493-3503.
- [55] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, “The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> proton conductor”, *Solid State Ionics* **177** (2006), 2381-2384.
- [56] V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, Y.N. Kleshchev, V.P. Brusentsov, “Preparation and electrical conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (R = Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In)”, *Inorganic Materials* **37** (2001), 535-538.
- [57] X. Guo, R. Waser, “Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria”, *Progress in Materials Science* **51** (2006) 151–210.
- [58] K.D. Kreuer, “On the development of proton conducting materials for technological applications”, *Solid State Ionics*, **97** 1-4 (1997), 1-15.
- [59] M. Laidoudi, I.A. Talib, R. Omar, “Investigation of the bulk conductivity of BaZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> (M= Al, Er, Ho, Tm, Yb, and Y) under wet N<sub>2</sub>”, *Physics D: Applied Physics* **35** (2002), 397-401.
- [60] K.D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, “Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications”, *Solid State Ionics* **145** 1-4 (2001), 295-306.
- [61] K. Nomura, H. Kageyama, “Transport of Ba(Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> perovskite”, *Solid State Ionics* **178** (2007), 661-665.
- [62] R.C.T. Slade, S.D. Flinta, N. Singh, “Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates”, *Solid State Ionics* **82** (1995), 135-141.
- [63] F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, “Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (x= 0.05, 0.10, 0.15) ceramics”, *Solid State Ionics* **178** (2007), 691-695.
- [64] Z. Wu, M. Liu, “Stability of BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> in a H<sub>2</sub>O-containing atmosphere at intermediate temperatures”, *Journal of the Electrochemical Society* **144** 6 (1997), 2170-2175.
- [65] P. Babilo, S. M. Haile, “Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO”, *Journal of the American Ceramic Society*, **88** 9 (2005), 2362-2368.
- [66] R. B. Cervera, Y. Oyama, S. Yamaguchi, “Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> by sol-gel method”, *Solid State Ionics* **178** (2007), 569-574.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [67] R.B. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi, S. Yamaguchi, "Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO<sub>3</sub> oxide protonics materials", *Solid State Ionics* **179** (2008), 236-242.
- [68] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, A. Billard, "Structural and morphological characterisation of Barium Zirconate co-sputter deposited coatings", *European Fuel Cell Forum*, A1112 (2008).
- [69] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>", *Journal of The Electrochemical Society* **135** 2 (1988), 529-533.
- [70] N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara, "Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures", *Solid State Ionics* **53-56** (1992), 998-1003.
- [71] H. Iwahara, "Proton conducting ceramics and their applications", *Solid State Ionics* **86-88** (1996), 9-15.
- [72] B. T. Melekh, V.M. Egorov, Y. M. Baikov, N.F. Kartenko, Y.N. Filin, M.E. Kompan, I. I. Novak, G.B. Venus, V.B. Kulik, "Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub> prepared by inductive melting", *Solid State Ionics* **97** (1997), 465-470.
- [73] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, "Ionic conduction and nonstoichiometry in BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub>", *Solid State Ionics* **110** (1998), 103-110.
- [74] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, "Simultaneous doping with La<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> for Ba<sup>2+</sup> and Ce<sup>4+</sup> -sites in BaCeO<sub>3</sub> and the ionic conduction", *Solid State Ionics* **120** (1999), 51-60.
- [75] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, "Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications", *Solid State Ionics* **79** (1995), 161-170.
- [76] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, "Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on BaCe<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>", *Journal of The Electrochemical Society* **140** 6 (1993), 1687-1691.
- [77] N. Zakowsky, S. Williamson, J.T.S. Irvine, "Elaboration of CO<sub>2</sub> tolerance limits of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> electrolytes for fuel cells and other applications", *Solid State Ionics* **176** (2005), 3019-3026.
- [78] K.S. Knight, "Structural phase transitions in BaCeO<sub>3</sub>", *Solid State Ionics* **74** (1994), 109-117.
- [79] H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida, "Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction (H<sup>+</sup> + O<sup>2-</sup>) in BaCeO<sub>3</sub>-based electrolytes", *Solid State Ionics* **70-71** (1994), 267-271.
- [80] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, "The effects of dopants and A:B site nonstoichiometry on properties of perovskite-type proton conductors", *Journal of the Electrochemical Society* **145** 5 (1998), 1780-1786.
- [81] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn, "Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors", *Solid State Ionics* **62** (1993), 279-285.
- [82] W. Suksamai, I.S. Metcalfe, "Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO<sub>3</sub> SOFC", *Solid State Ionics* **178** (2007), 627-634.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [83] F. Chen, O.T. Sørensen, G. Meng, D. Peng, “Chemical stability study of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  high-temperature proton-conducting ceramic”, *Materials Science* **7** (1997), 481-485.
- [84] S. Gopalan, A.V. Virkar, “Thermodynamic stabilities of  $\text{SrCeO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$  using a molten salt method and galvanic cells”, *Journal of the Electrochemical Society* **140** (1993), 1060-1065.
- [85] C.W. Tanner, A.V. Virkar, “Instability of  $\text{BaCeO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -containing atmospheres”, *Electrochemical Society* **143** (1996), 1386-1389.
- [86] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, D.E. Reisner, “Protonic conductivity nanostructured ceramic film with improved resistance to carbon dioxide at elevated temperatures”, *Surface & Coatings Technology* **200** (2005), 1252-1258.
- [87] S. Wienstrijer, H.D. Wiemhijfer, “Investigation of the influence of zirconium substitution on the properties of neodymium-doped barium cerates”, *Solid State Ionics* **101-103** (1997), 1113-1117.
- [88] K.H. Ryu, S.M. Haile, “Chemical stability and proton conductivity of doped  $\text{BaCeO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  solid solutions”, *Solid State Ionics* **125** (1999), 355-367.
- [89] N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, “Operating properties of solid oxide fuel cells using  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  electrolyte”, *Journal of the Electrochemical Society* **143** 6 (1996), 1886-1890.
- [90] T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, “Conductivity of  $\text{BaPrO}_3$  based perovskite oxides”, *Journal of power sources* **71** (1998), 164-168.
- [91] A. Magrasó, A. Calleja, X.G. Capdevila, F. Espiell, “Synthesis of Gd-doped  $\text{BaPrO}_3$  nanopowders”, *Solid State Ionics* **166** (2004), 359-364.
- [92] A. Magrasó, F. Espiell, M. Segarra, J.T.S. Irvine, “Chemical and electrical properties of  $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Power Sources* **169** (2007), 53-58.
- [93] T. Schober, J. Friedrich, “The mixed perovskites  $\text{BaCa}_{(1+X)/3}\text{Nb}_{(2-X)/3}\text{O}_{(3-X)/2}$  ( $X=0 \dots 0.18$ ) proton uptake”, *Solid State Ionics* **136-137** (2000), 161-165.
- [94] T. Shimoyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, N. Igawa, Y. Ishii, “Determination of deuterium location in  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}$ ”, *Solid State Ionics* **179** (2008), 231-235.
- [95] M. Karlsson, A. Matic, P. Berastegui, L. Börjesson, “Vibrational properties of proton conducting double perovskites”, *Solid State Ionics* **176** (2005), 2971-2974.
- [96] B. Grob, S. Marion, R. Hempelmann, D. Grambole, F. Herrmann, “Proton conducting  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}/\text{H}_2\text{O}$ : Sol-gel preparation and pressure /composition isotherms”, *Solid State Ionics* **109** (1998), 13-23.
- [97] P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He, T. Schober, J. Maier, “High proton conductivity in barium yttrium stannate  $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ ”, *Solid State Ionics* **98** (1997), 1-6.
- [98] K. Lind, I. Sosnowska, R. Hempelmann, W. Schäfer, K. Knight, “Investigation of the atomic arrangement in the high-temperature proton conductor  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta} + y\text{D}_2\text{O}$ ”, *Physica B* **234-236** (1997), 937-939.

## Chapitre I. Les piles à combustible

- [99] H.G. Bohn, T. Schober, T. Mono, W. Schilling, "The high temperature proton conductor  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ . I. Electrical conductivity", *Solid State Ionics* **117** (1999), 219-228.
- [100] T. Schober, J. Friedrich, D. Triefenbach, F. Tietz, "Dilatometry of the high-temperature proton conductor  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **100** (1997), 173-181.
- [101] F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, R. Cloots, "Preparation of nanosized barium zirconate powder by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and by calcination of the precipitate", *Journal of the European Ceramic Society* **23** (2003), 3035-3042.
- [102] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, X. Yao, "Preparation of metal-organic decomposition-derived strontium zirconate dielectric thin films", *Applied Surface Science* **12** (2003), 244-249.
- [103] Y.K. Lu, C.H. Chen, W. Zhu, T. Yu, X.F. Chen, "Structural and electric properties of  $\text{SrZrO}_3$  thin films on different Pt bottom electrodes", *Ceramics International* **30** (2004), 1547-1551.
- [104] R.B. Cervera, Y. Oyama, S. Yamaguchi, "Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by sol-gel method", *Solid State Ionics* **178** (2007), 569-574.
- [105] F. Giannici, A. Longo, F. Deganello, A. Balerna, A.S. Arico, A. Martorana, "Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramic protonic conductors", *Solid State Ionics* **178** (2007), 587-591.
- [106] M. Villanueva- Ibanez, "HfO<sub>2</sub> et SrHfO<sub>3</sub> dopés terres rares réalisés par procédé sol gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation", *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard-Lyon1* (2002), 17-19.
- [107] K. Xie, Q. Ma, B. Lin, Y. Jiang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, "An ammonia fuelled SOFC with a  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  thin electrolyte prepared with a suspension spray", *Journal of Power Sources*, **170** (2007), 38-41.
- [108] L. Bi, S. Zhang, S. Fang, L. Zhang, K. Xie, C. Xia, W. Liu, "Preparation of an extremely dense  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin membrane based on an in situ reaction", *Electrochemistry Communications* **10** (2008), 1005-1007.
- [109] N. Sata, H. Matsuta, Y. Akiyama, Y. Chiba, S. Shin, M. Ishigame, "Fabrication of proton conducting thin films of  $\text{SrZrO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$  and their fundamental characterization", *Solid State Ionics* **97** (1997), 437-441.
- [110] T. He, C.L. Jia, P. Ehrhart, P. Meuffels, "On the preparation and microstructure of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  perovskite thin films", *Solid State Ionics* **89** (1996), 9-12.
- [111] C.C. Lin, J.S. Yu, C.Y. Lin, C.H. Lin, T.Y. Tseng, "Stable resistive switching behaviors of sputter deposited V-doped  $\text{SrZrO}_3$  thin films", *Thin Solid Films* **516** (2007), 402-406.
- [112] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, F. Lapostolle, A. Billard, " $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  coatings elaborated by DC magnetron sputtering", *ECS Transactions* **7 1** (2007), 2313-2319.



## Chapitre I. Les piles à combustible

[113] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, F. Lapostolle, A. Billard, “Structural and electrical characterisation of strontium zirconate proton conductor co-sputter deposited coatings”, *Ionics* **14** (2008), 285-291.

[114] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, A. Billard, “Influence of the annealing conditions on the structure of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  coatings elaborated by DC magnetron sputtering at room temperature”, *Materials Chemistry and Physics* **117** 1 (2009), 178-182.

*Deuxième chapitre ...*



## **Deuxième chapitre :**

### **Techniques expérimentales et de caractérisation**

<b>II.1. La pulvérisation cathodique.....</b>	<b>39</b>
<b>II.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron.....</b>	<b>39</b>
<b>II.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive .....</b>	<b>41</b>
II.1.2.1. Instabilité électrique .....	42
II.1.2.2. Instabilité du régime de pulvérisation .....	43
<b>II.2. Descriptif du dispositif expérimental .....</b>	<b>45</b>
<b>II.2.1. Nature des substrats .....</b>	<b>46</b>
<b>II.3. Techniques de caractérisations .....</b>	<b>47</b>
<b>II.3.1. Les techniques classiques .....</b>	<b>47</b>
II.3.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
II.3.1.2. La diffraction des rayons X .....	48
II.3.1.3. La profilométrie tactile .....	49
<b>II.3.2. Caractérisation électrochimique des films : La spectroscopie d'impédance complexe .....</b>	<b>49</b>
II.3.2.1. Principe.....	49
II.3.2.2. Les différents types de cellule expérimentale .....	54
II.3.2.3. Dispositif expérimental employé pour cette étude .....	57
<b>II.4. Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>II.5. Références .....</b>	<b>59</b>



## **Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation**

Parmi les différents procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD), la technique mise en œuvre au cours de cette étude est la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Après une brève description de la pulvérisation, une attention particulière sera portée sur le dispositif expérimental utilisé pour ce travail ainsi qu'à la préparation des différents substrats employés. Ensuite, une présentation des différentes techniques de caractérisation structurale et microstructurale des films sera évoquée, telles que la diffraction des rayons X (DRX) ou la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la méthode de caractérisation électrique des revêtements : la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC).

### **II.1. La pulvérisation cathodique**

Historiquement, le phénomène de pulvérisation cathodique a été remarqué pour la première fois par Sir William Robert Grove en 1852. En effet, lors de l'établissement d'une décharge électrique sous une pression réduite de gaz inerte, il observa la formation d'une fine couche du matériau constituant la cathode sur la surface de l'anode. Une décharge électrique luminescente anormale est amorcée et auto-entretenu sous une pression réduite, généralement comprise entre 0,1 et 10 Pa, par l'application d'une différence de potentiel suffisante entre la cathode (ou cible) et l'anode, pouvant être formée par les parois du réacteur. L'émission de matière issue de la cathode soumise au bombardement des ions positifs présents dans la décharge (e.g. ions  $\text{Ar}^+$ ) constitue le phénomène de pulvérisation cathodique [1]. La qualité des films obtenus est influencée par plusieurs paramètres [2-3], notamment le vide limite de l'enceinte, l'énergie des espèces présentes dans le plasma, les gaz employés....

La synthèse d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule en trois grandes étapes [4] :

- la création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide,
- le transfert de la vapeur vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée,
- la condensation de cette vapeur au niveau du substrat, conduisant à la formation d'un film par germination et croissance.

#### **II.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron**

Les premiers revêtements réalisés par pulvérisation cathodique utilisaient le procédé diode, mais cette technologie présente deux inconvénients majeurs. Elle nécessite une forte

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

pression de travail et une tension de décharge relativement élevée induite par un faible taux d'ionisation du gaz plasmagène. De telles conditions de travail conduisent à une faible vitesse de dépôt d'environ  $10^{-2} \mu\text{m.h}^{-1}$  et l'obtention de films peu ou pas denses. Pour pallier l'ensemble de ces problèmes, les cathodes sont équipées d'un dispositif magnétron. Le dispositif magnétron (figure II.1) consiste à placer deux aimants concentriques de polarité inverse et de masse magnétique connue à l'arrière de la cible pour créer un champ magnétique ( $\vec{B}$ ) parallèle à la cible et perpendiculaire au champ électrique ( $\vec{E}$ ). La combinaison de ces deux champs génère des lignes de champ qui se referme au sein de la phase gazeuse lorsque les cibles utilisées sont amagnétiques et peuvent piéger les électrons secondaires émis par la cible sur une trajectoire cycloïdale autour des lignes de champs. Le dispositif magnétron est dit équilibré lorsque les aimants sont sensiblement de même masse magnétique. De la même façon, il est appelé déséquilibré quand les masses magnétiques des aimants diffèrent. La mise en œuvre du système magnétron conduit à un taux d'ionisation élevé au voisinage de la cible et autorise la stabilité de la décharge pour des pressions de travail de l'ordre 0,1 Pa, beaucoup plus faibles que celles du système diode. De plus, il permet d'accroître la vitesse de dépôt dans la gamme de  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$  [5-6] et autorise la synthèse de films denses [1, 5-6].

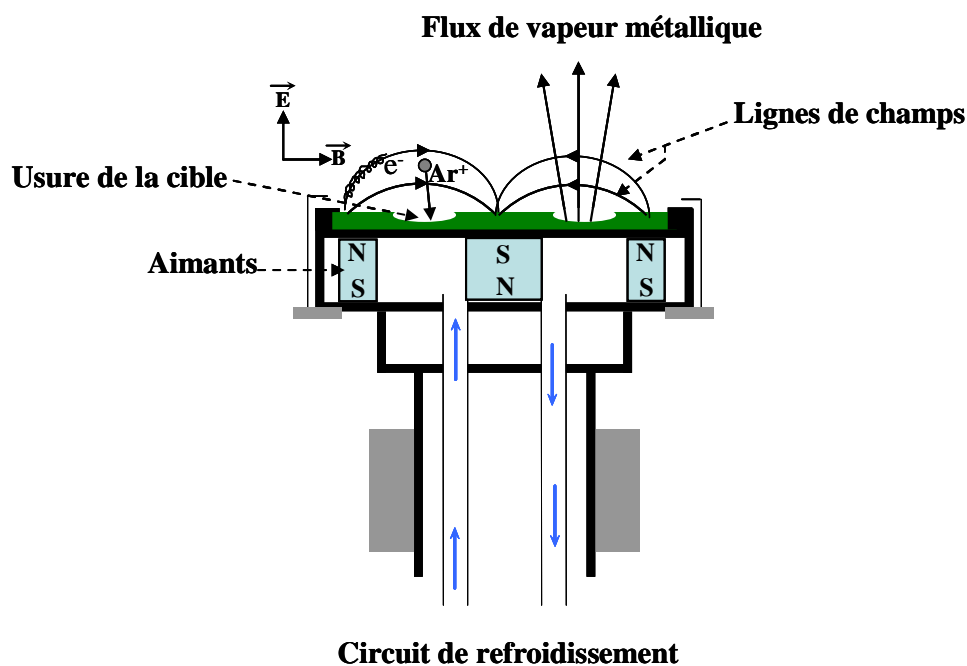


Figure II. 1 : Schéma d'un dispositif magnétron

Cependant, deux inconvénients apparaissent lors de la mise en place d'un magnétron : l'échauffement et l'usure hétérogène de la cible. En effet, les lignes de champ sont confinées au niveau de l'entrefer des aimants et la pulvérisation de la cible se fait préférentiellement à

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

cet endroit. Le bombardement important des ions plasmagènes nécessite l'emploi d'un système de refroidissement pour ne pas chauffer le matériau cible et endommager les aimants [4-5].

### II.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive nécessite l'introduction d'un gaz réactif simultanément au gaz plasmagène. Ce procédé permet l'obtention de films céramiques à partir d'une source métallique. Les gaz réactifs les plus souvent employés sont reportés dans le tableau II.1 pour déposer des films d'oxydes, de carbures et de nitrures.

<i>Gaz réactifs</i>	<i>Application pour déposer les films</i>
Azote ( $N_2$ )	Nitrures : CrN [9], TiN [10],...
Oxygène ( $O_2$ )	Oxydes: $TiO_2$ [11], YSZ ( $ZrO_2$ dopé avec 8 mol% $Y_2O_3$ ) [12],...
Acétylène ( $C_2H_2$ )	Carbures : TiC [13], TiZrC [14] , TiZrC <sub>2</sub> [14],....
Dioxyde de carbone ( $CO_2$ )	
Hydrogène sulfuré ( $H_2S$ )	Sulfures : CuInS <sub>2</sub> [15], ZnS [16],...

Tableau II. 1 : Gaz réactifs employés pour la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

La figure II.2 montre un schéma simplifié du trajet des espèces réactives au sein d'un réacteur de pulvérisation cathodique. L'élaboration de films en condition réactive pose très souvent deux types de problèmes en raison de l'interaction du gaz réactif avec la surface de la cible : une instabilité électrique et/ou une instabilité du régime de pulvérisation.

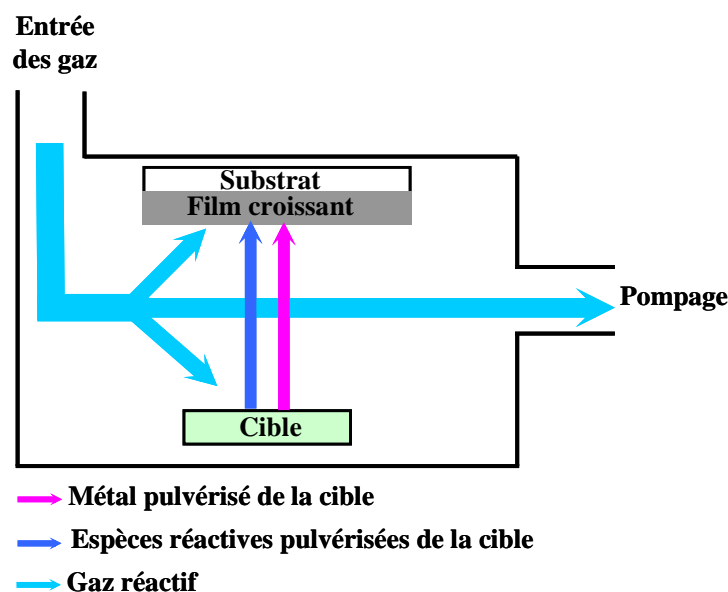


Figure II. 2 : Schéma simplifié du trajet des espèces réactives au sein d'un réacteur de pulvérisation cathodique [6].



### II.1.2.1. Instabilité électrique

L'interaction entre le gaz réactif et la cible donne naissance à des produits de contamination à la surface de la cible, d'abord là où le flux de métal est le plus faible. Ces composés sont généralement de bons isolants électriques. Par conséquent, lors de l'impact des espèces positives du plasma (ions  $\text{Ar}^+$ ), une grande concentration d'espèces positives apparaissent à la surface de la cible. Ces charges ne pouvant pas se dissiper seules, elles s'évacuent par rupture du diélectrique ou par l'apparition de micro-arcs ou d'arcs. Les micro-arcs dégradent la qualité du revêtement en raison de la projection des micro-gouttelettes. L'apparition d'arcs est beaucoup plus préjudiciable car ils peuvent engendrer des dégâts irréversibles sur le générateur. Pour éviter les instabilités électriques plusieurs solutions ont été proposées au sein de la littérature [1,4,6,17], notamment par l'utilisation :

- d'un cache adapté,
- de bobines déflectrices,
- d'un courant continu pulsé à moyenne fréquence,
- d'un courant radiofréquence à 13,56 MHz.

L'application d'un cache adapté permet de masquer toute la surface de la cible à l'exception de la zone d'érosion. Dans ce cas, la surface de la cible susceptible d'être contaminée est protégée et l'accumulation d'espèces positives sur la cible est ainsi fortement diminuée.

L'utilisation des bobines déflectrices autour de la cible permet de créer un plasma mobile. Le mouvement du plasma peut "balayer" la surface totale de la cible et par conséquent limiter sa contamination [6].

Lors de l'application d'un courant continu pulsé à moyenne fréquence, le principe du procédé est présenté par la figure II.3. Pendant le temps de polarisation ( $T_{\text{on}}$ ), la cible est polarisée négativement, ce qui conduit à une accumulation des charges positives sur sa surface, au niveau des zones non pulvérisées ou contaminées. Ensuite, durant l'arrêt de l'application de la tension négative ( $T_{\text{off}}$ ), les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cathode et neutralisent les espèces positives présentes à la surface de la cible.

Pour éviter la création d'arcs,  $T_{\text{on}}$  doit être inférieur au temps nécessaire pour créer un arc électrique ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ). Pour une neutralisation complète de la cible,  $T_{\text{off}}$  doit également être de l'ordre d'une dizaine de microsecondes [4,6].

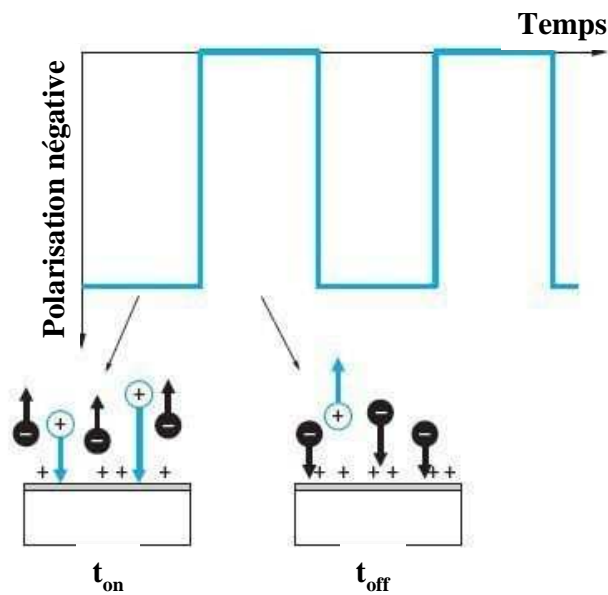


Figure II. 3 : Exemple du signal issu d'un générateur DC pulsé à moyenne fréquence [6].

En utilisant un générateur radiofréquence, le principe est similaire à celui d'un générateur DC pulsé alors que la fréquence normalisée autorisée est de 13,56 MHz. Cependant, le signal de la polarisation négative d'un générateur radiofréquence en fonction du temps se représente comme une courbe sinusoïdale avec une longueur d'onde beaucoup plus faible que celle de la figure II.3. La mise en place d'un générateur radiofréquence provoque une baisse de la vitesse de dépôt en comparaison avec un générateur DC. De plus, le contrôle du procédé est plus difficile et moins reproductible avec des difficultés d'accord d'impédance de la charge du réacteur.

### II.1.2.2. Instabilité du régime de pulvérisation

En l'absence de décharge électrique, l'introduction d'un gaz dans une enceinte sous vide se traduit par une évolution linéaire de la pression en fonction du débit introduit (figure II.4 a). La pression diminue lors de l'application d'une décharge. Cette différence traduit l'aptitude du réacteur à adsorber les particules de gaz sur ses différentes surfaces. Quand un gaz réactif ( $N_2$ ,  $O_2$ ,...) est introduit avec le gaz porteur, il peut se passer deux phénomènes : soit le système est stable, avec une courbe caractéristique débit-pression réversible, soit il est instable, avec l'apparition du phénomène d'hystérésis sur la courbe caractéristique débit-pression. En général, le processus de pulvérisation en condition réactive est instable lorsque la surface de la cible est très petite en comparaison à celle de l'enceinte de pulvérisation ou que la vitesse de pompage est trop faible [18-19].

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

La figure II.4 met en évidence le phénomène d'hystérésis sur la pression partielle de gaz réactif ( $P_R$ ), la tension de décharge ( $V$ ) et la vitesse de dépôt ( $V_D$ ) en fonction du débit de gaz réactif introduit ( $D$ ). Lorsqu'une cathode métallique est pulvérisée par une espèce gazeuse inerte comme l'argon (Ar), les films déposés sont purement métalliques avec une forte vitesse de dépôt. Si on introduit une petite quantité d'un gaz réactif comme l'oxygène dans la chambre, ce gaz est majoritairement consommé par effet getter au niveau des parois du réacteur, avec une faible interaction avec la surface de la cible. Jusqu'au point 1 (figure II.4), le système se trouve dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) : la vitesse de dépôt reste élevée, la tension de décharge de la cathode ne change pas ou peu et il en est de même pour la pression dans la chambre de dépôt. Ce régime ne permet généralement pas de réaliser des revêtements saturés en métalloïde. Si on augmente le débit de gaz réactif, au-dessous d'une valeur critique ( $D_{E-R}$ ), la cible est de plus en plus contaminée par le gaz réactif pour être saturée au-delà du point 2 et on peut voir une augmentation de la pression partielle, une baisse de la vitesse de dépôt et une évolution importante de la tension de décharge (point 2). Les films sont saturés par les espèces réactives et à partir de ce point, le système évolue du RPE vers le régime de pulvérisation de composé (RPC). Au-delà de ce point, la pression partielle de gaz réactif introduit est suffisamment élevée pour former un composé isolant à la surface de la cible, ce qui provoque une diminution du taux de pulvérisation, donc de la vitesse de dépôt, et une augmentation de la pression totale. Dans le RPC, la différence entre les courbes avec et sans décharge traduit également l'aptitude du réacteur à adsorber les molécules de gaz par effet getter. La réduction du débit de gaz réactif ne conduit pas immédiatement au retour vers le RPE. Cette différence de point de basculement entre le RPC vers le RPE provient du fait que la cible est encore entièrement saturée en métalloïde avec un taux de pulvérisation relativement faible et qu'il est nécessaire de la décontaminer entièrement pour redescendre en RPE [1,4,6].

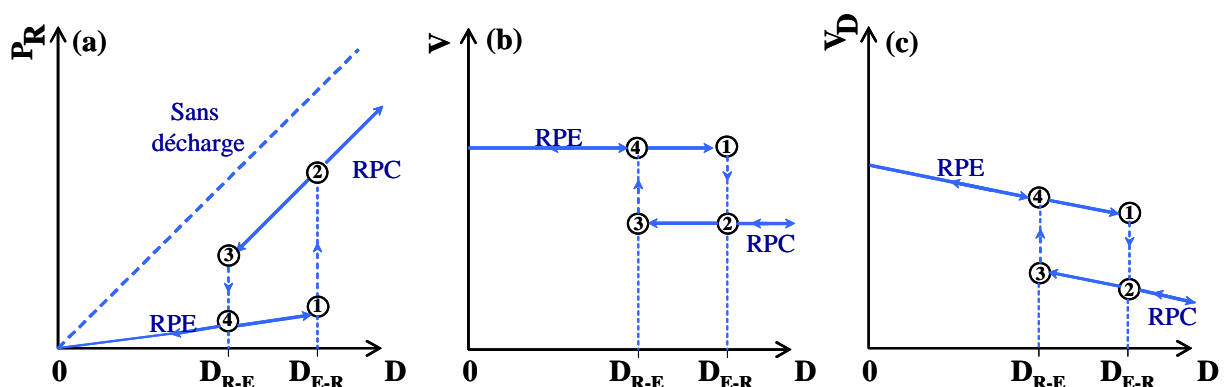


Figure II. 4 : Evolution de la pression partielle de gaz réactif (a), de la tension de la décharge (b) et de la vitesse de dépôt (c) en fonction du gaz réactif introduit [1].

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour éviter ces instabilités du régime de pulvérisation :

- l'augmentation de la température de la cible permet la stabilisation du régime de pulvérisation. Lors de l'emploi d'une cible chaude, la surface de la cible est moins contaminée car les espèces réactives ne s'accumulent pas sur les trois premières monocouches de la surface. En effet, la diffusion en volume du métalloïde est possible alors que pour la cible froide, toutes les espèces réactives se concentrent sur la surface de la cible [18],
- choisir les paramètres électriques adéquats pour piloter et contrôler le système [6],
- diminuer la largeur de l'hystérésis, voir l'annuler, est possible avec l'augmentation de la vitesse de pompage ou par la diminution de l'aire des parois de façon artificielle [17],
- surveiller un des paramètres de la décharge par l'application d'un système de contrôle en boucle fermée. Par exemple, la maîtrise du débit de gaz réactif introduit durant la phase de dépôt grâce à l'asservissement du débitmètre via un ordinateur et un spectromètre optique. Pour ce faire, il suffit de maintenir une intensité optique constante sur une raie caractéristique du plasma en ajustant le débit de gaz réactif. Dans cette condition, il sera donc possible d'obtenir un film céramique stœchiométrique sans passer en RPC [4,6,19-20],
- introduire le gaz réactif au niveau du substrat [20].

### II.2. Descriptif du dispositif expérimental

Au cours de cette étude, des films céramiques ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive à partir de cibles métalliques. L'enceinte sous vide est un réacteur cylindrique d'un volume de 90 litres. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre des vides de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa (figure II.5). Les cibles métalliques, de 50 mm de diamètre, alimentées par des générateurs de courant continu pulsé, sont montées sur deux magnétrons distants de 120 mm. Il est possible de modifier leur inclinaison avec un angle de  $\pm 15^\circ$  par rapport à la normale de la surface du bâti. La distance entre chaque cible et le porte-échantillon ( $D_{C-S}$ ) peut être modifiée indépendamment. Un générateur radiofréquence (13,56 MHz) est utilisé pour polariser le porte-échantillon lors des phases de décapage et de dépôt. Le porte-

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

échantillon rotatif, chauffant par effet radiatif, est placé en vis-à-vis des cathodes. Les gaz sont introduits à l'aide de débitmètres massiques et la pression totale de travail est mesurée à l'aide d'une jauge absolue MKS Baratron.

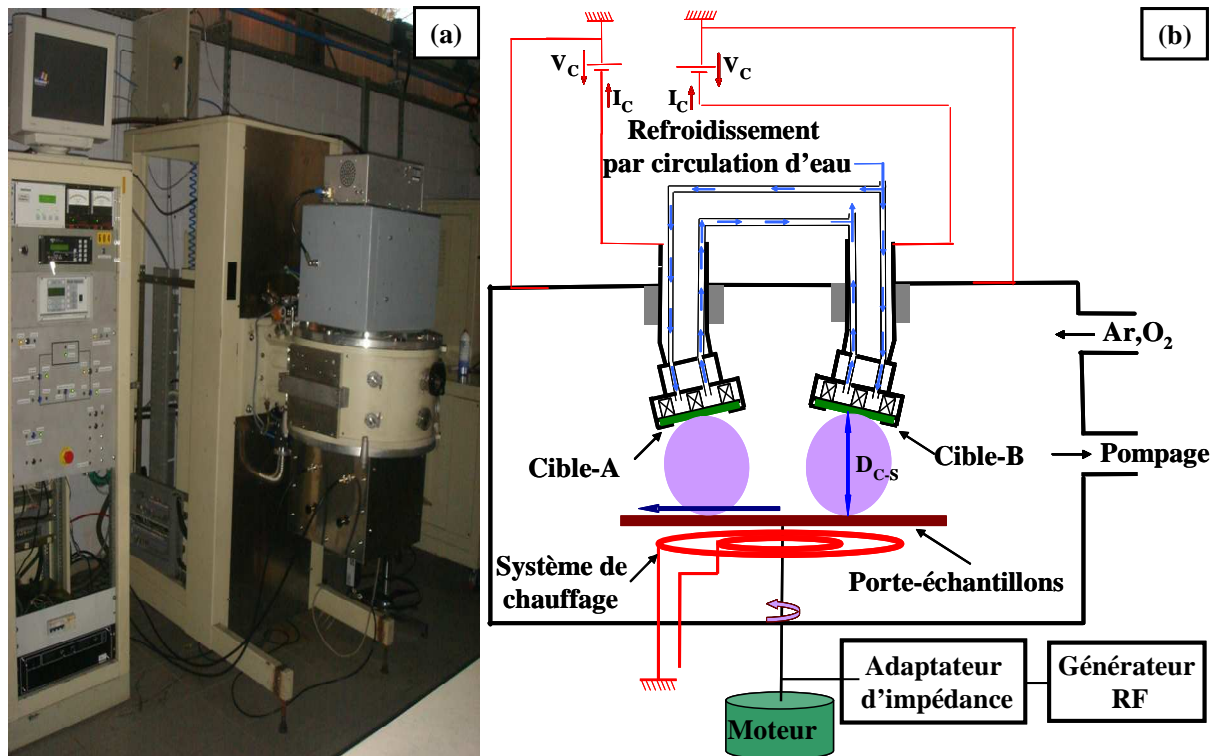


Figure II. 5 : Photographie (a) et schéma (b) du dispositif expérimental de l'enceinte de pulvérisation.

### II.2.1. Nature des substrats

Le choix de la nature du substrat est dicté par les caractérisations menées sur les échantillons :

- lames de microscope stériles en verre de dimensions  $76 \times 26 \text{ mm}^2$ . Ces échantillons sont employés pour la détermination de l'épaisseur et des propriétés optiques des films,
- substrats métalliques en acier inoxydable de types ferritique (AISI 430) et austénitique (AISI 316) pour mener les études structurales et microstructurales. Le choix de deux types d'acier inoxydable a été réalisé dans l'objectif de faire des traitements thermiques sur les dépôts et ces deux nuances présentent la particularité d'avoir des coefficients d'expansions thermiques différents (tableau II.2). Il est nécessaire de

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

réaliser un polissage mécanique au papier SiC, puis à la pâte diamantée, afin d'obtenir une surface polie spéculaire. Avant l'introduction dans le réacteur, il faut réaliser un dégraissage à l'alcool puis à l'eau savonneuse pour enlever tous les éléments contaminants de la surface qui pourraient altérer la qualité et l'adhérence des films. Une fois cette étape réalisée, il ne faut plus toucher la surface avec les mains pour ne pas la polluer à nouveau,

- de l'alumine recouverte (ou pas) d'un film métallique pour effectuer les tests structuraux et électriques. Ce composé est stable en température et offre un coefficient d'expansion thermique proche de celui des matériaux élaborés (Tableau II.2). La réalisation du film métallique a fait l'objet d'une étude préliminaire et sera décrite dans le chapitre IV. Ces substrats subissent les mêmes traitements de nettoyage que les substrats métalliques avant leur introduction dans la machine de pulvérisation.

BaZrO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	BaCeO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verre	AISI 430	AISI 316
7,72 [21]	9,69 [22]	11,7 [23]	7,0~7,4 [24]	9,0 [25]	10,5 [26]	20 [26]

Tableau II. 2 : Coefficients linéaires d'expansion thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) des substrats utilisés pour cette étude.

### II.3. Techniques de caractérisations

Les moyens usuels d'analyse des matériaux ont été mis en œuvre au cours de cette étude pour la caractérisation microstructurale et structurale, comme par exemple la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Diffraction des Rayons X (DRX). La composition des films a été obtenue à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDS) monté sur le MEB et par microsonde électronique de Castaing de type CAMECA SX50. L'épaisseur des films est déterminée à l'aide d'un profilomètre tactile et les mesures électrochimiques sont menées par Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC).

#### II.3.1. Les techniques classiques

Les techniques classiques de caractérisations des matériaux ont été utilisées pour les composés synthétisés au cours de cette étude.

##### II.3.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La surface et la morphologie des films ont été observées avec un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 5800LV) équipé d'un détecteur EDS pour l'estimation de

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

la composition. L'observation du faciès de rupture au MEB a également permis la détermination de l'épaisseur des films.

### II.3.1.2. La diffraction des rayons X

La structure des échantillons ont été étudiée par la diffraction des rayons X à température ambiante et également à différents températures sous air.

- *Température ambiante :*

La structure des films est déterminée par la DRX sous une incidence fixe de  $4^\circ$  et en configuration Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 focus équipé du détecteur linéaire Lynxeye et d'une anticathode en cobalt. Les diagrammes de diffraction sont collectés sous air pendant 10 minutes sur une plage angulaire allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $0,019^\circ$ . Dans les cas où l'acquisition du cliché de diffraction est faite en configuration Bragg-Brentano, la mesure de la distance à mi-hauteur et l'application de la relation de Laue-Scherrer (voir ci-dessous) permet d'estimer la taille moyenne des grains des films.

La formule de Laue-Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2} * \cos\theta}$$

Avec :

t = taille moyenne des grains en émettant l'hypothèse qu'ils sont de forme sphérique,

$\lambda$  = longueur d'onde de l'onde incidente ( $\lambda_{K\alpha Co} = 0,178897$  nm),

$\varepsilon_m$  = largeur à mi-hauteur du pic,

$\varepsilon_0$  = largeur à mi-hauteur du pic d'un matériau référence (bien cristallisé), mesuré dans les mêmes conditions,

$\theta$  = angle de Bragg de diffraction,

K = le facteur de correction (0,90).

- *A différentes températures :*

L'utilisation d'un diffractomètre dans ces conditions permet de déterminer le changement de structure cristalline d'un matériau en fonction de la température. Dans ce cas, les diffractogrammes sont enregistrés en configuration  $\theta/2\theta$  Bragg-Brentano à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert MPD PRO équipé d'un détecteur de type X'celerator et d'un four de type HTK 1200 de chez Anton Paar. Les diffractogrammes sont collectés à l'aide d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1+\alpha 2 Cu} = 0,154060$  nm) sous air et sur une plage angulaire

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

de 20 à 60° avec une mesure tous les 10 K sur une gamme de température allant de 573 à 1323 K (la vitesse de chauffe est de 10 K/min et pour chaque température, un maintien d'une heure est réalisée avant d'effectuer la mesure).

### II.3.1.3. La profilométrie tactile

L'épaisseur du revêtement est déterminée par une méthode tactile à l'aide d'un profilomètre Altysurf 500 produit par la société Altimet, équipé d'un palpeur micro-force en tungstène, avec une précision de l'ordre de 20 nm. Avant chaque mesure, un étalonnage est réalisé avec un échantillon de référence (numéro 787569) accrédité par le CETIM. Les résultats obtenus sont confrontés aux observations MEB.

### II.3.2. Caractérisation électrochimique des films : La spectroscopie d'impédance complexe

La méthode de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) a été appliquée largement dans la littérature pour la caractérisation électrochimique des électrolytes solides [4,28-31]. En effet, cette méthode permet de distinguer et d'identifier les réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes suite à l'application d'une perturbation de tension alternative de fréquence variable et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire.

#### II.3.2.1. Principe [4,28,31-33]

Pour mieux comprendre le principe de cette technique, il faut rappeler quelques relations électriques comme par exemple:

- les régimes sinusoïdaux de tension ( $E_t = E_0 \exp(i\omega t)$ ) et de courant ( $I_t = I_0 \exp(i\omega t + \phi)$ ),
- l'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un dipôle ou d'un élément de circuit (dans le cas de notre étude, l'électrolyte étudié entre les deux électrodes), où  $\omega$  est la pulsation ou la fréquence du signal alternatif. En effet, l'impédance électrique d'un dipôle peut être décrite comme le rapport de la valeur efficace de la tension divisée par la valeur efficace du courant qui traverse le dipôle (relation II.2). L'impédance  $Z(\omega)$  est une grandeur complexe. L'application des relations d'Euler de la fonction exponentielle (relation II.3) permet de définir l'impédance en grandeurs polaires (relation II.4).

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp(i\omega t + \phi)} = Z_0 \exp(i\phi) \quad (\text{II.2})$$

$$\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i \sin(\phi) \quad (\text{II.3})$$



## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

$$Z(\omega) = Z_0 \cos \phi + iZ_0 \sin(\phi) = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = Z' + Z'' \quad (\text{II.4})$$

Où  $Z'$  et  $Z''$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance  $Z(\omega)$ .

Il est également possible d'exprimer une impédance électrique en coordonnées cartésiennes avec son module  $|Z|$  et la phase  $\Phi$  entre le courant et la tension. L'ensemble des relations permettant de définir l'impédance électrique sont données ci-dessous :

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (\text{II.5})$$

$$\phi = \text{Arctg} \frac{Z'}{Z''} \quad (\text{II.6})$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (\text{II.7})$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (\text{II.8})$$

La figure II.6 (a) montre un exemple d'un circuit simple ; les mesures d'impédances de ce circuit peuvent être illustrées soit dans un plan de Nyquist (figure II.6 b) ou dans un plan de Bode (figure II.6 c). Lors de la représentation dans le plan de Nyquist, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance ( $Z'$  et  $Z''$ ) sont reportées respectivement sur les axes X et Y d'un repère orthonormé. Habituellement, les électrochimistes prennent l'axe des Y négatif vers le haut comme l'illustre la figure II.6 (b). Le domaine des faibles fréquences est situé à droite du plan et celle des hautes fréquences à gauche. L'illustration peut également se faire dans le plan de Bode (figure II.6 c). Dans ce cas, le logarithme du module  $|Z|$  et/ou la variation de l'argument de la phase ( $\phi$ ) sont représentés en fonction du logarithme de la pulsation [ $\log(|Z|) = f(\log \omega)$  ou  $\phi = f(\log \omega)$ ]. L'avantage d'une telle représentation (figure II.6.c) est de mettre en évidence directement le spectre de fréquence correspondant à chaque mesure.

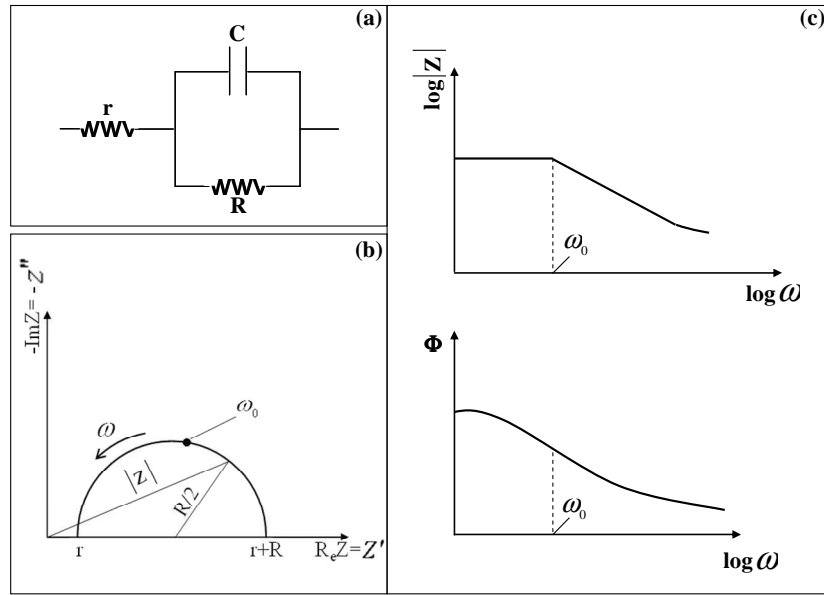


Figure II. 6 : Représentation d'un diagramme d'impédance d'un circuit électrique. (a) circuit électrique, (b) diagramme d'impédance complexe correspondant dans un plan de Nyquist et (c) dans un plan de Bode [28].

Dans le cas d'une connexion en série de plusieurs éléments simples, l'impédance totale du système est égale à la somme des impédances, d'où la relation (II.9). Au contraire, dans le cas d'une association en parallèle, l'admittance totale est égale à la somme des admittances (relation II.10). L'admittance est définie comme l'inverse de l'impédance (relation II.11)

$$Z_{Totale}(\omega) = \sum_{I=1}^n Z_I(\omega) \quad (II.9)$$

$$Y_{Totale}(\omega) = \sum_{I=1}^n Y_I(\omega) \quad (II.10)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (II.11)$$

Pour déterminer l'impédance totale d'un circuit électrique, il faut dans un premier temps connaître l'impédance de chaque composant élémentaire. Dans le plan de Nyquist la représentation graphique d'un élément résistif est un point sur l'axe des réels (figure II.7 a) et sa valeur est indépendante de la fréquence imposée ; elle est définie par la relation II.12.

$$Z_R(\omega) = R \quad (II.12)$$

Pour un condensateur, la contribution imaginaire de l'impédance tend vers 0 avec l'augmentation de la fréquence (figure II.7 b) et au contraire elle tend vers l'infini pour une inductance (figure II.7 c). La valeur de l'impédance montre une dépendance vis-à-vis de la

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

fréquence du signal alternatif imposé et est respectivement donnée par la relation II.13 et II.14 pour un condensateur et une bobine.

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{iC\omega} \quad (\text{II.13})$$

$$Z_L(\omega) = i\omega.L \quad (\text{II.14})$$

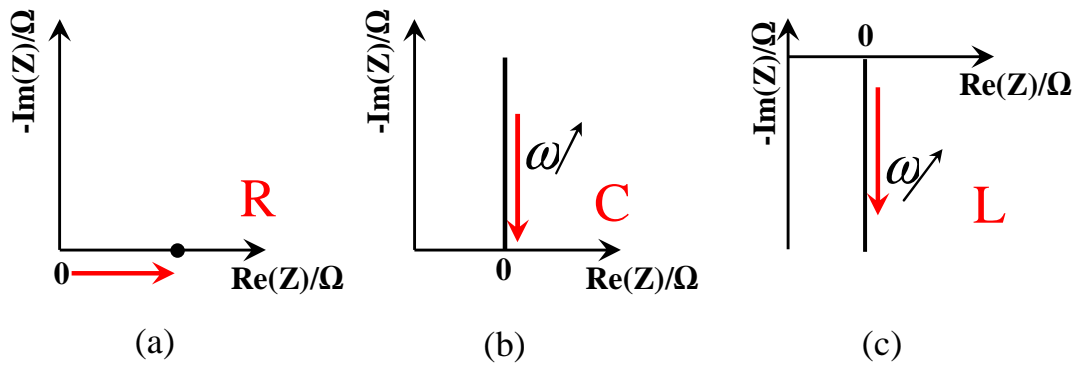


Figure II. 7 : Représentation de l'impédance dans un plan de Nyquist pour les composants électriques élémentaires [31]. (résistance (a), condensateur (b), inductance (c))

Les électrochimistes utilisent une impédance nommée élément à phase constante (en anglais : CPE : Constant Phase Element) pour expliquer certains phénomènes expérimentaux rencontrés. Ce comportement non idéal se représente par un demi-cercle qui n'est pas centré sur l'axe des réels pour un circuit RC en parallèle dans le diagramme de Nyquist. L'expression de son impédance est donnée par la relation II.15.

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

Q = paramètre du CPE (F)=1/|Z| pour  $\omega = 1$  rad/s

n = exposant du CPE ( $0 \leq n \leq 1$ )

Lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance pure à une capacité idéale et l'angle de décentrage du demi-cercle ( $\beta=n\pi/2$ ) passe de 0 à 90° (figure II.8).

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

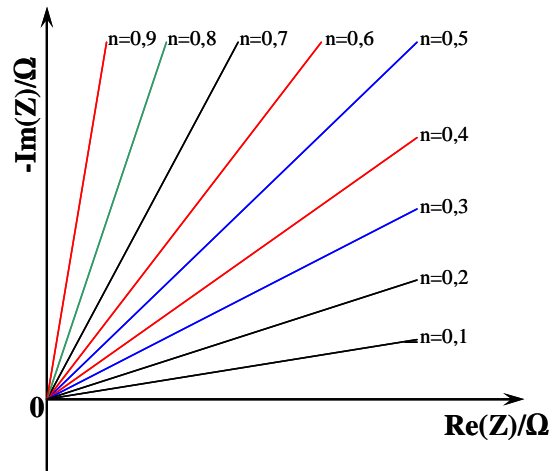


Figure II. 8 : Influence du paramètre  $n$  sur la représentation d'impédance de l'élément à phase constante [29].

Enfin, il existe un autre type d'élément simple utile pour les systèmes électrochimiques : l'impédance de Warburg. L'élément Warburg a été développé pour expliquer les phénomènes de diffusion des espèces ioniques à l'interface et dépend du choix de la limite ( $\delta$ ) du domaine considéré. Si cette limite tend vers l'infini, la valeur de l'impédance de Warburg en fonction de la fréquence est définie par l'expression II.16 [29-30].

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-i)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II.16})$$

Avec:  $\sigma$  = Paramètre de Warburg

La représentation de l'impédance d'un Warburg dans le plan de Nyquist est une droite inclinée avec une pente de  $45^\circ$  (figure II.9).

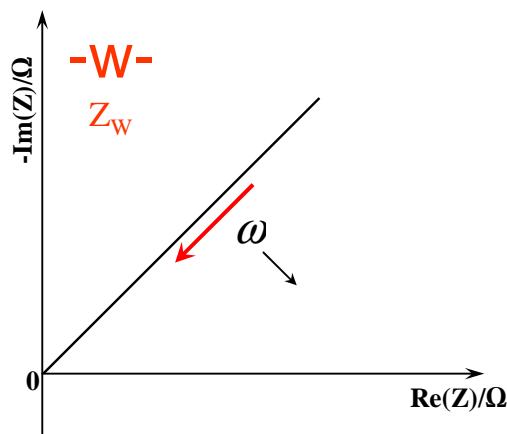


Figure II. 9 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance d'un Warburg dans un milieu de dimension infinie [29].

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

Si on fixe la limite de diffusion ( $\delta$ ) dans le domaine considéré (un domaine fini) et on imagine que les coefficients de diffusion des espèces sont identiques ( $D$ ), la valeur du Warburg dans la gamme de fréquence est alors définie par la relation II.17.

$$Z_{W_s} = R_T \frac{\tanh\left(\frac{i\delta^2\omega}{D}\right)^n}{\left(\frac{i\delta^2\omega}{D}\right)^n} \quad (\text{II.17})$$

Où:  $R_T$  = Paramètre Résistif du Warburg

La lettre  $W_\delta$  est le symbole de l'impédance de diffusion, ou impédance de Warburg, dans un milieu de dimension finie (figure II.10).

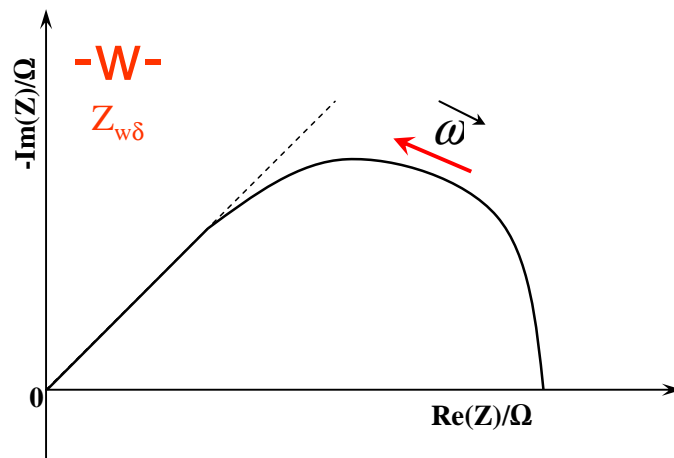


Figure II. 10 : Représentation de l'impédance de Warburg dans un milieu de dimension finie dans un diagramme de Nyquist [29].

Suite à ce rappel, il apparaît que l'impédance totale d'un circuit (figure II.6 a) composé d'une résistance en série avec un circuit RC (résistance en parallèle avec un condensateur) peut s'écrire selon la relation II.18 :

$$Z_{Totale}(\omega) = r + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \left[ r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \right] - j \left[ \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right] = Z' - jZ'' \quad (\text{II.18})$$

### II.3.2.2. Les différents types de cellules expérimentales

Il existe plusieurs configurations de cellules pour réaliser les tests de caractérisation électrochimique. Le montage à deux électrodes est le plus couramment employé pour la détermination des propriétés volumiques de l'échantillon et surtout pour les mesures de conductivité ionique [32]. Pour définir les propriétés de conduction d'un système, il faut

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

connaître le facteur géométrique de la cellule car la conductivité est définie par la relation II.19.

$$\sigma_{\text{Totale}} = \frac{1}{R_{\text{Totale}}} * \text{facteur géométrique} \quad (\text{II.19})$$

Dans le cas où la cellule est composée de deux électrodes symétriques de même dimension (figure II.11 a), le facteur géométrique vaut:

$$f = \frac{e}{S} \quad (\text{II.20})$$

où S : la surface de l'électrode (m<sup>2</sup>) et e : l'épaisseur de l'échantillon (m).

En revanche, dans le cas d'un montage dissymétrique, une différence importante existe entre les surfaces des deux électrodes (figure II.11 b et c). Pour ce genre de dispositif, l'électrode ponctuelle peut être assimilée à ½ sphère de rayon r (figure II.11 b) et/ou à un disque de rayon r (figure II.11 c). Le facteur géométrique dans le cas d'un ½ sphère de rayon r vaut:

$$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \quad (\text{II.21})$$

avec S= la surface de la sphère (4πr<sup>2</sup>) divisée par 2

lorsque l'électrode ponctuelle est assimilée à un disque de rayon r le facteur géométrique vaut:

$$f = \sqrt{\frac{\pi}{2S}} \quad (\text{II.22})$$

Avec S= la surface du disque de rayon r (πr<sup>2</sup>)

Les montages à trois électrodes (figure II.11 d) sont généralement utilisés pour les études de polarisation aux électrodes [32]. La superposition au courant continu par un courant alternatif de faible amplitude et de fréquence variable induit une variation de la tension de l'électrode de travail (ET) par rapport à l'électrode de référence (REF) en fonction du courant qui traverse la cellule [4,32].

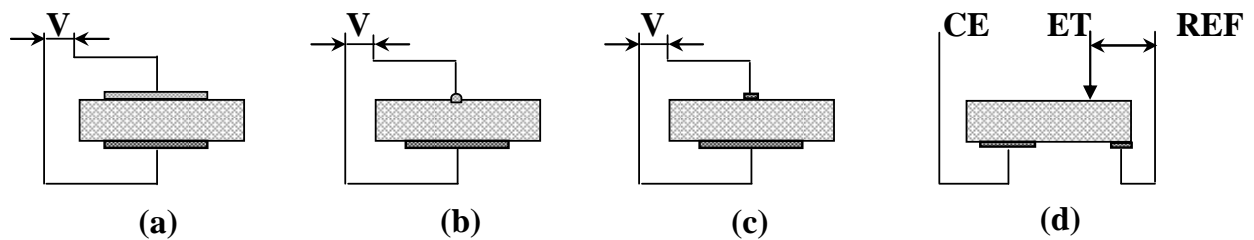


Figure II. 11 : Les différents types de montages de cellules expérimentales, (a) montage à deux électrodes symétrique, (b) montage à deux électrodes dissymétrique avec une électrode assimilée à  $\frac{1}{2}$  sphère de rayon  $r$  et (c) assimilée à un disque de rayon  $r$  et (d) montage à trois électrodes [28].

La figure II.12 donne un exemple du diagramme d'impédance d'une cellule électrochimique dans le plan de Nyquist obtenu pour un électrolyte de  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$  caractérisé par K. H. Ryu *et al.* [32] sous une atmosphère d'argon humide (l'impédance absolue a été multipliée par le facteur géométrique,  $S/L$  où  $S$  est la surface de l'électrolyte et  $L$ , épaisseur. La cellule électrochimique étudiée est constituée de l'édifice suivant :

Ar humide / électrode (Pt) / électrolyte  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$  / électrode (Pt) / Ar humide

Dans le domaine de l'électrolyte, le circuit électrique correspondant est une association en série de deux circuits  $R/C$  en parallèle. L'impédance dans le plan de Nyquist est constituée de deux demi-cercles. Le premier demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences (la pulsation caractéristique  $\omega_0(1)$  est représentative des propriétés volumiques). En particulier, la valeur  $R_1$  est attribuée à la résistance des grains constituant l'électrolyte (la valeur  $R_1 \times S/L$  traduit la résistivité des grains) [32]. Le second demi-cercle correspond au domaine des fréquences intermédiaires avec une pulsation caractéristique  $\omega_0(2)$  qui révèle la contribution des joints de grains, la valeur  $R_2 - R_1$  traduit la résistance des joints de grains de l'électrolyte (la valeur  $R_2 \times S/L$  traduit la résistivité des joints de grains). Enfin, le troisième demi-cercle situé dans le domaine des basses fréquences est relatif aux phénomènes aux électrodes [4,33].

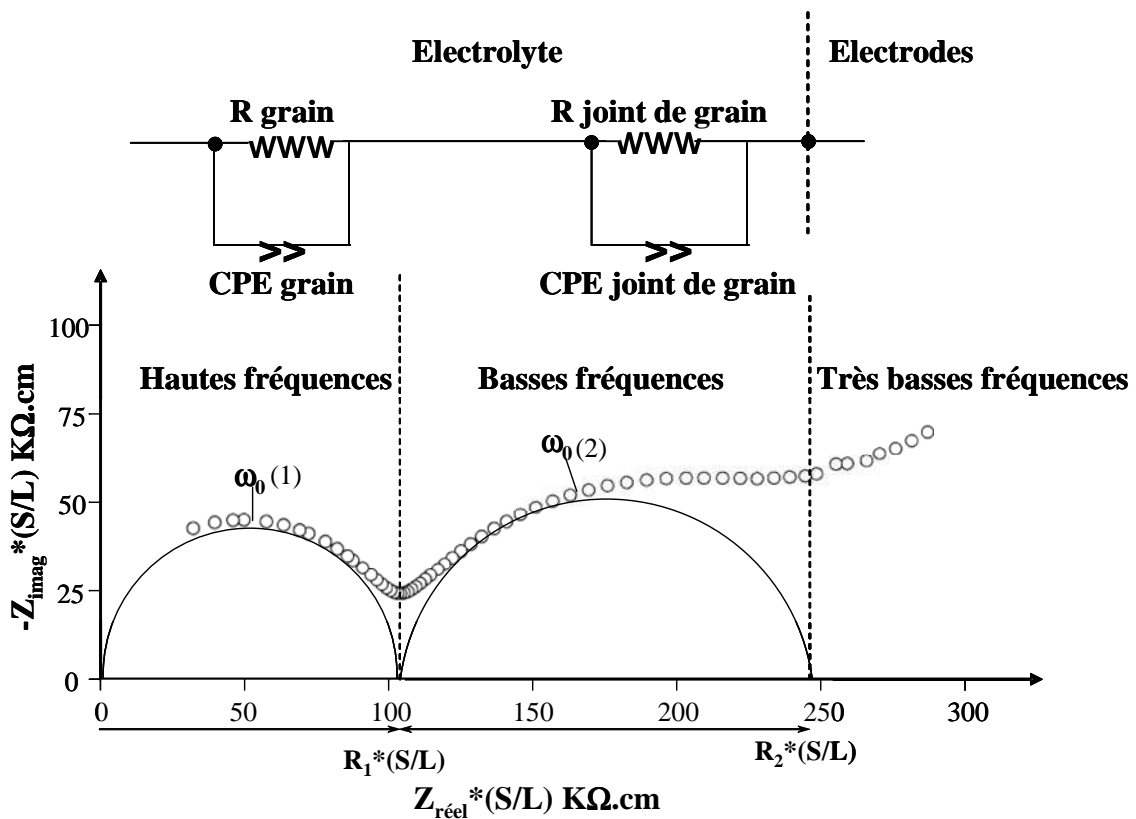


Figure II. 12 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist effectué à 473 K, pour le  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$  sous atmosphère Ar humide.

### II.3.2.3. Dispositif expérimental employé pour cette étude

Les études électrochimiques ont été réalisées en collaboration avec le Dr. S. Georges au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces de Grenoble (LEPMI) par SIC. Le dispositif (figure II.13) est équipé d'un analyseur de réponse en fréquence (ARF) de marque Hewlett Packard HP 4192 A pouvant travailler dans une gamme de fréquence allant de 5 Hz à 13 MHz. L'amplitude du courant alternatif imposée est de 50 mV, sous différentes atmosphères pour quantifier la conductivité totale et déterminer la contribution de la conductivité protonique ou anionique.

Dans le cadre de cette étude, le montage composé de deux électrodes a été mis en œuvre. Les cellules sont ensuite introduites dans un four tubulaire de marque Pyrox pouvant atteindre 1473 K. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de température allant de 400 à 1000 K par pas de 40 K, avec un temps de stabilisation de 30 minutes pour chaque température pendant la montée et la descente. Les différents types de cellule avec la technique



## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

mise en œuvre pour la fabrication des cellules et le choix des collecteurs utilisés fera l'objet d'une attention particulière dans le chapitre IV.

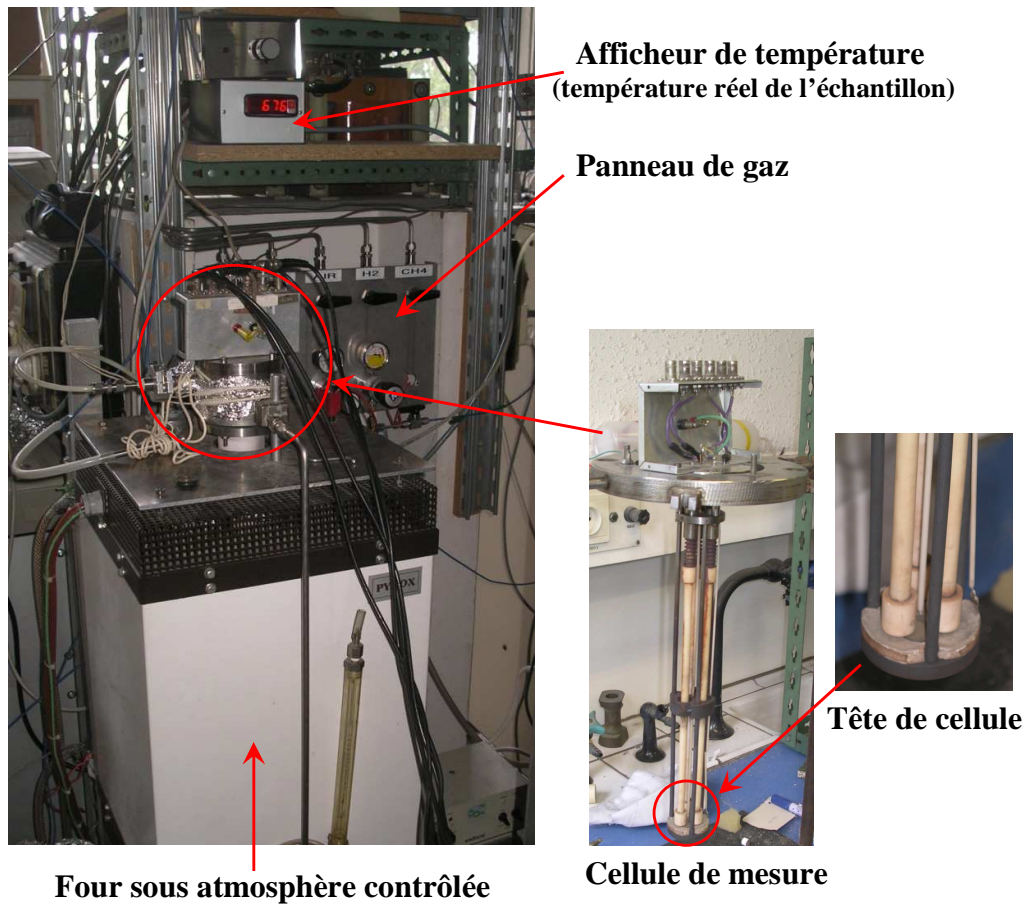


Figure II. 13 : Schéma représentatif de la cellule et du dispositif expérimental pour effectuer les mesures de SIC.

### II.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une présentation de la pulvérisation cathodique magnétron a été conduite en vue de son application pour la synthèse des films conducteurs protoniques. Après une brève description des techniques usuelles employées dans la caractérisation des matériaux (DRX, MEB, ...), une attention particulière a été portée à la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC). Cette technique permet la détermination des propriétés électriques et/ou du comportement électrochimiques des matériaux élaborés. Le prochain chapitre sera consacré à l'étude structurale et morphologique des films de zirconate de strontium et de baryum, puis du cérate de baryum en fonction des conditions de dépôts.

## II.5. Références

- [1] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, Revêtements et traitements de surface, ISBN 2-88074-405-9, (1998), 355-379.
- [2] Y.M. Jiang, Thèse Université de Paris –Sud Centre d’Orsay, (1992), Paris.
- [3] A. Cornet, J.P. Deville, Physiques et Ingénierie des Surfaces, ISBN 2-86883-352-7, (1998), 272-278.
- [4] P. Briois, “Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d’électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [5] B. Chapman, Glow Discharge Processes, ISBN 0-471-07828-X, (1980), 178-179, 268-270.
- [6] A. Billard, F. Perry, “Pulvérisation cathodique magnétron”, *Techniques de l’Ingénieur*, M 1 654 1-17.
- [7] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, “Stress-related effects in thin films”, *Thin Solid Films* **171** (1989), 5-31.
- [8] A.A. Voevodin, P. Stevenson, C. Rebholz, J.M. Schneider, A. Matthews, “Active process control of reactive sputter deposition”, *Vacuum* **46** 7 (1195), 723-729.
- [9] J.W. Lee, S.K. Tien, Y.C. Kuo, C.M. Chen, “The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006), 3330-3335.
- [10] S. Mahieu, D. Depla, R.D. Gryse, “Characterization of the hardness and the substrate fluxes during reactive magnetron sputtering of TiN”, *Surface & Coatings Technology* **202** (2008), 2314-2318.
- [11] E. Aubry, P. Miska, L. Gignoux, A. Mézin, V. Demange, A. Billard, “Microstructural and photocatalytic properties distribution of TiO<sub>2</sub> coatings reactively sputtered as a function of the substrate position relatively to the Ti target”, *Surface & Coatings Technology* **202** (2008), 4980-4985.
- [12] P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, “Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology* **201** (2007), 6012-6018.
- [13] J. Soldan, J. Musil, “Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films”, *Vacuum* **81** (2006), 531-538.
- [14] C. Manasterski, La pulvérisation cathodique industrielle, ISBN 2-88074-624-8, 120-130.
- [15] R. Cayzaca, F. Boulc’h, M. Bendahan, P. Lauque, P. Knauth, “Direct preparation of crystalline CuInS<sub>2</sub> thin films by radiofrequency sputtering”, *Materials Science and Engineering B* **157** (2009), 66-71.

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

- [16] C.M. Huang, K.W. Cheng, Y.R. Jhan, T.W. Chung, "Preparation of visible-light-active Ag and In-doped ZnS thin film photoelectrodes by reactive magnetron co-sputtering", *Thin Solid Films* **515** (2007), 7935-7944.
- [17] A. Billard, C. Frantz, "Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process", *Surface and Coatings Technology* **86-87** (1996) 722-727.
- [18] D. Mercs, "Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'intensité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2001).
- [19] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, "Square-wave low-frequency modulation of the discharge current for high rate deposition of stoichiometric ceramic films", *Surface and Coatings Technology* **140** (2001), 225-230.
- [20] F. Lapostolle, "Caractérisation de revêtements TiO<sub>x</sub> (0≤x≤2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2001).
- [21] K. Kurosaki, J. Adachi, T. Maekawa, S. Yamanaka, "Thermal conductivity analysis of BaUO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> by semiempirical molecular dynamics simulation", *Journal of Alloys and Compounds* **407** (2006), 49-52.
- [22] S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Oyama, H. Muta, M. Uno, "Thermophysical properties of perovskite-type strontium cerate and zirconate", *Journal of the American Ceramic Society* **88** 6 (2005), 1496-1499.
- [23] S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki, "Thermophysical properties of BaZrO<sub>3</sub> and BaCeO<sub>3</sub>", *Journal of the American Ceramic Society* **359** (2003), 109-113.
- [24] O. Abe, Y. Taketa, M. Haradome, "The effect of various factors on the resistance and TCR of RuO<sub>2</sub> thick film resistors-relation between the electrical properties and particle size of constituents, the physical properties of glass and firing temperature", *Active and Passive Electronic Components* **13** (1988), 67-83.
- [25] A. Iljinas, J. Dudonis, R. Bručas, A. Meškauskas, "Thin ferromagnetic films deposition by facing target sputtering method", *Nonlinear Analysis: Modelling and Control* **10** 1 (2005), 57-64.
- [26] D. M. Bastidas, Revista de metalurgia, ISBN 0034-8570, (2006), 433-434.
- [27] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique de matériaux, ISBN : 2-04-018797-9, (1989), 230-231.
- [28] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, Electrochimie des Solides, ISBN : 2.7061.0585.1, (1994), 156-260.

## Chapitre II. Techniques expérimentales et de caractérisation

- [29] I. Sadli, “Modélisation par impédance d’une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [30] R.A. Latham, “Algorithm development for electrochemical impedance spectroscopy diagnostics in PEM fuel cells”, Thesis for master of applied science, University of Victoria, (2001).
- [31] S. Georges, “Etude de nouveaux conducteurs par ions  $O^{2-}$  dérivés de  $La_2Mo_2O_9$ ”, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2003).
- [32] K.H. Ryu, S.M. Haile, “Chemical stability and proton conductivity of doped  $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$  solid solutions”, *Solid State Ionics* **125** 1-4 (1999), 355-367.
- [33] G.M. Christie, F.P.F.V. Berkel, “Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes”, *Solid State Ionics* **83** (1996), 17-27.



*Troisième chapitre ...*



# **Troisième chapitre :**

## **Synthèse des revêtements conducteurs protoniques**

<b>III.1. Elaboration du film de zirconate de strontium substitué par 16 at.% en yttrium (SZY16) .....</b>	<b>62</b>
III.1.1. Etude préliminaire .....	62
III.1.2. Caractérisation des films de SZY16 .....	64
<b>III.2. Elaboration du dépôt de zirconate de baryum substitué par 16 at.% en yttrium (BZY16) .....</b>	<b>72</b>
III.2.1. Etude préliminaire .....	72
III.2.2. Conditions d'élaborations des dépôts de BZY16.....	73
III.2.3. Synthèse sur substrat chaud.....	80
<b>III.3. Elaboration du revêtement de cérate de baryum substitué par 10 at.% en yttrium (BCY10).....</b>	<b>85</b>
III.3.1. Etude de la stabilité du système $Ce_{0,90}Y_{0,10}-O_2$ .....	85
III.3.2. Condition et résultats de synthèse des couches de BCY10 .....	86
III.3.3. Effet d'un traitement thermique sous vide .....	93
III.3.4. Synthèse sur substrat chaud ( $T_{\text{substrat}} \approx 873 \text{ K}$ ) .....	95
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>98</b>
<b>III.5. Références.....</b>	<b>100</b>





### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

Au cours de ce chapitre, des revêtements de  $\text{SrZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$  (SZY16), de  $\text{BaZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$  (BZY16) et de  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  (BCY10) ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles métalliques dans une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Pour mener à bien cette étude, le choix de l'ordre de la synthèse s'est fait en fonction de leur stabilité chimique : SZY16, puis BZY16 et enfin BCY10. L'utilisation de deux cibles métalliques pour la synthèse des revêtements a été mise en place pour un meilleur contrôle du procédé d'élaboration des dépôts. Dans un premier temps, pour chaque système, une étude préliminaire a été nécessaire pour mettre en évidence la stabilité du régime de pulvérisation. Cette étape permet également la détermination des débits de gaz réactif à introduire pour assurer l'obtention de couches saturées en métal/oxyde. L'ensemble des films synthétisés est caractérisé par les techniques de caractérisation structurale habituellement employées tels que la DRX, le MEB, ...

#### III.1. Elaboration du film de zirconate de strontium substitué par 16 at.% en yttrium (SZY16)

A la vue de l'étude bibliographique, le zirconate de strontium substitué par des terres rares semble être un des sérieux candidats pour être employé en tant qu'électrolyte dans les PCFCs. Il existe de nombreuses substitutions intéressantes pour ce domaine d'application mais l'yttrium avec des teneurs de l'ordre de 10 à 20 at.% a été retenu dans le cadre de cette étude. Les films sont élaborés par co-pulvérisation d'une cible métallique de Sr et d'une cible métallique alliée de zirconium contenant 16 at.% d'yttrium ( $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$ ) en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène.

##### III.1.1. Etude préliminaire

Lors de la pulvérisation d'une cible, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'homogénéité en épaisseur qui augmente avec la distance de tir, au détriment de la vitesse de dépôt qui diminue. Des travaux précédents ont mis en évidence que la distance de tir et la distance entre les magnétrons doivent être sensiblement équivalentes pour obtenir une homogénéité satisfaisante en épaisseur et en composition [1-2]. Pour le dispositif du laboratoire, la distance de tir est fixée à 45 mm.

La pulvérisation d'une cible métallique en présence d'une atmosphère réactive peut engendrer des instabilités électriques et du régime de pulvérisation [3]. Dans un premier

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

temps, il faut donc étudier la stabilité des systèmes  $\text{Sr-O}_2$  et  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{-O}_2$  pour définir le débit de gaz réactif nécessaire à la synthèse d'un composé saturé en métalloïde. Afin de s'affranchir de l'instabilité électrique, les cibles sont alimentées par une source de courant pulsé à moyenne fréquence. Le suivi de l'évolution de la tension de la cible en fonction du débit de gaz réactif introduit permet de mettre en évidence la stabilité ou l'instabilité du régime de pulvérisation.

Pour explorer le comportement du système  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{-O}_2$ , les conditions opératoires adoptées sont les suivantes : une distance de tir de 45 mm, une intensité appliquée à la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  fixée à 0,5 A pulsée à 50 kHz ( $T_{\text{off}} = 5 \mu\text{s}$ ), un débit d'argon de 50 sccm assurant une pression d'environ 0,95 Pa et le débit d'oxygène est modifiée. La figure III.1 montre une évolution linéaire de la tension de décharge avec le débit d'oxygène sur un domaine allant de 0 à 6 sccm, puis une diminution au-delà de ce débit. Le système  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{-O}_2$  ne présente pas d'instabilité avec les paramètres de décharge utilisée dans le cadre de cette étude.

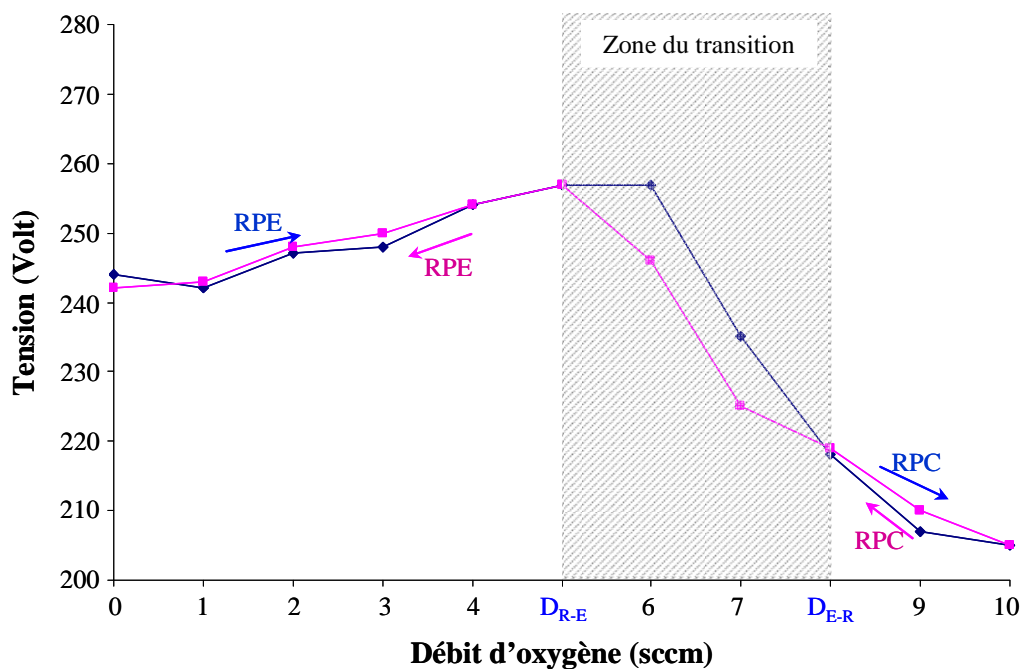


Figure III. 1 : Evolution de la tension de décharge sur la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte ( $I_{\text{ZrY}}=0,5 \text{ A} / 50 \text{ kHz}$ ).

Au niveau du système  $\text{Sr-O}_2$ , les conditions opératoires choisies sont les suivantes : une distance de tir de 45 mm, un débit d'argon de 50 sccm qui peut assurer une pression de 0,95 Pa et une intensité de 1,7 A pulsée à 350 kHz ( $T_{\text{off}} = 1,4 \mu\text{s}$ ) appliquée à la cible de Sr et le débit d'oxygène est modifié de 0 à 10 sccm. Le Sr présente une forte réactivité avec l'oxygène, par conséquent, il est difficile d'obtenir ces matériaux sous forme métallique. De

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

ce fait, la cible se trouve déjà contaminée par un oxyde natif de surface avant même l'introduction d'oxygène dans le réacteur. Comme le montre la figure III.2, le système Sr-O<sub>2</sub> est également stable, mais cette stabilité ne résulte que de l'oxydation initiale de la cible. On note toutefois une évolution de la tension de décharge pour des débits d'oxygène inférieurs à 3 sccm en O<sub>2</sub> qui pourraient traduire la diminution de l'impédance du plasma en présence d'une faible proportion d'oxygène [4].

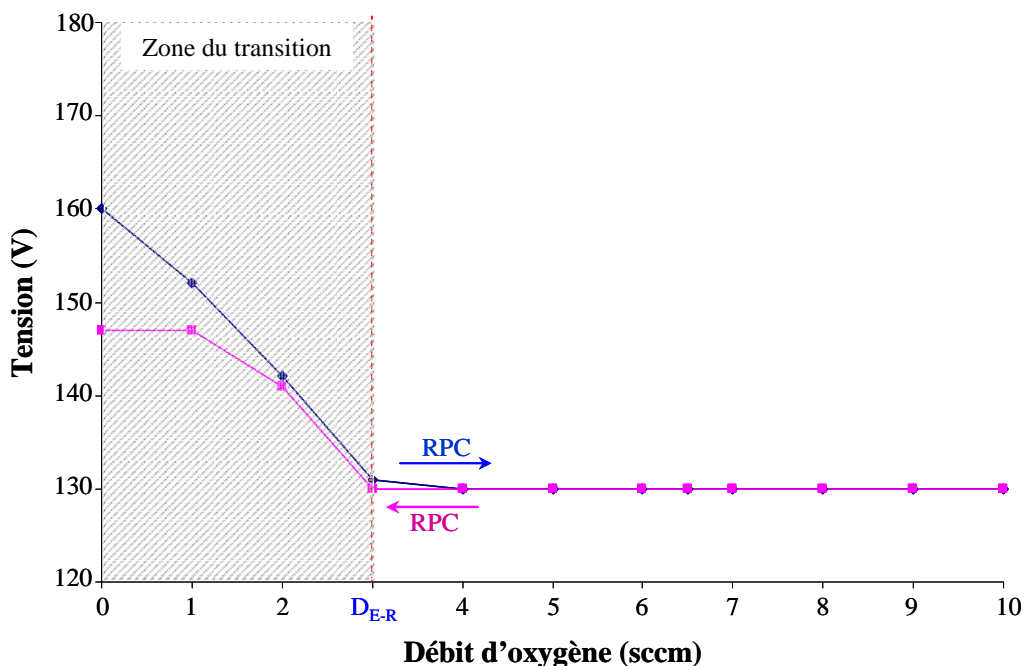


Figure III. 2 : Évolution de la tension sur la cible de Sr en fonction du débit d'oxygène pour une intensité appliquée de 1,7A/350 kHz.

D'après les résultats obtenus sur l'étude des deux systèmes, un débit d'oxygène de 6,5 sccm est choisi pour réaliser les revêtements de SZY16. Un tel débit assure que les deux cibles opèrent en régime de composé, donc garantis l'obtention d'un composé totalement oxydé malgré une vitesse de dépôt non optimale [1,5].

#### III.1.2. Caractérisation des films de SZY16

Il faut déterminer l'intensité nécessaire à chaque cible pour obtenir la composition souhaitée. Le tableau III.1 présente les conditions opératoires pour la synthèse des films. En raison de la faible vitesse de pulvérisation du Sr dans un plasma réactif en comparaison à celle du Zr<sub>0,84</sub>Y<sub>0,16</sub>, l'intensité maximale admissible par les magnétons est dissipée sur la cible de Sr. L'intensité sur la cible de Sr est de 1,7 A pulsée à 350 kHz et l'intensité de la cible de Zr<sub>0,84</sub>Y<sub>0,16</sub> est modifiée de 0,4 à 0,6 A, pulsée à 50 kHz.

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

Débit d'argon (sccm)	50		
Débit d'oxygène (sccm)	6,5	Intensité de la cible de Sr (A)	1,7
Pression total (Pa)	~1	Fréquence (kHz)	350
Temps de dépôt (h)	2 et 11	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	1,4
Distance de tir ( $D_{C-S}$ ) (mm)	45	Intensité de la cible de $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ (A)	0,40-0,60
Tension RF sur le substrat (V)	15	Fréquence (kHz)	50
		Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	5

Tableau III. 1 : Conditions d'élaboration des revêtements du SZY16

La composition des films est déterminée par analyse EDS. Cette technique n'est pas la plus performante pour la quantification de la composition des matériaux céramiques en raison de l'incertitude commise sur les éléments légers, l'oxygène dans notre cas. Afin de limiter l'impact de cette erreur sur la mesure nous ne déterminerons pas la composition des films, mais le rapport en éléments métalliques [at.%(Zr+Y)/at.%Sr]. La figure III.3 montre le rapport de la concentration atomique en Zr+Y sur celle du Sr dans les films en fonction de l'intensité appliquée à la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ . En tenant compte de la précision de la mesure obtenue par EDS, une intensité de 0,47 A dissipée sur la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  permet d'obtenir un rapport de 1,05, relativement proche du rapport de 1 visé pour le SZY16. Afin de vérifier les résultats, la composition des films est également mesurée à l'aide de la microsonde électronique de Castaing (figure III.3). Les résultats obtenus par Microsonde électronique de Castaing pour ces échantillons révèlent la même évolution qu'avec les mesures EDS, mais avec un décalage d'environ 15% vers des teneurs supérieures.

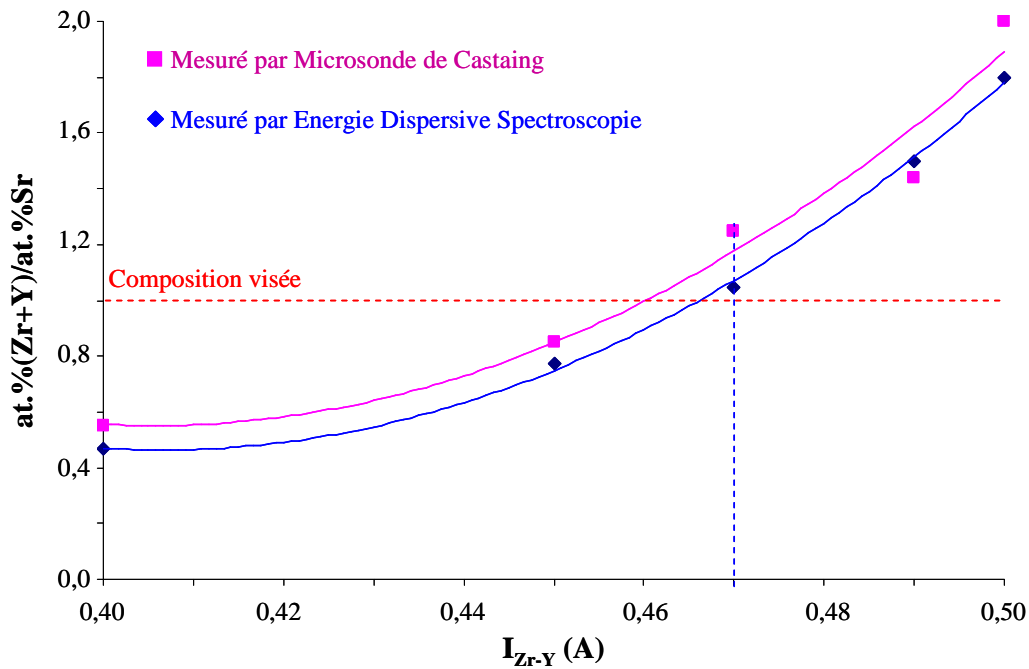


Figure III. 3 : Evolution du rapport en éléments métalliques at.%(Zr+Y)/at.%Sr en fonction de l'intensité appliquée à la cible  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  obtenu par EDS (♦) et par microsonde de casting (■).

Les films obtenus en PVD par co-pulvérisation sont généralement amorphes. Pour connaître la structure de l'ensemble des films, un recuit sous air pendant 2 heures à 773 K est réalisé (figure III.4). L'ensemble des films avec des rapports en éléments métalliques compris entre 0,77 et 1,50 cristallisent sous la structure de type pérovskite (orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma) avec quelques phases parasites. En accord avec les analyses EDS, les échantillons élaborés avec une intensité de 0,47 A appliquée sur la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  cristallisent majoritairement sous la structure de type pérovskite.

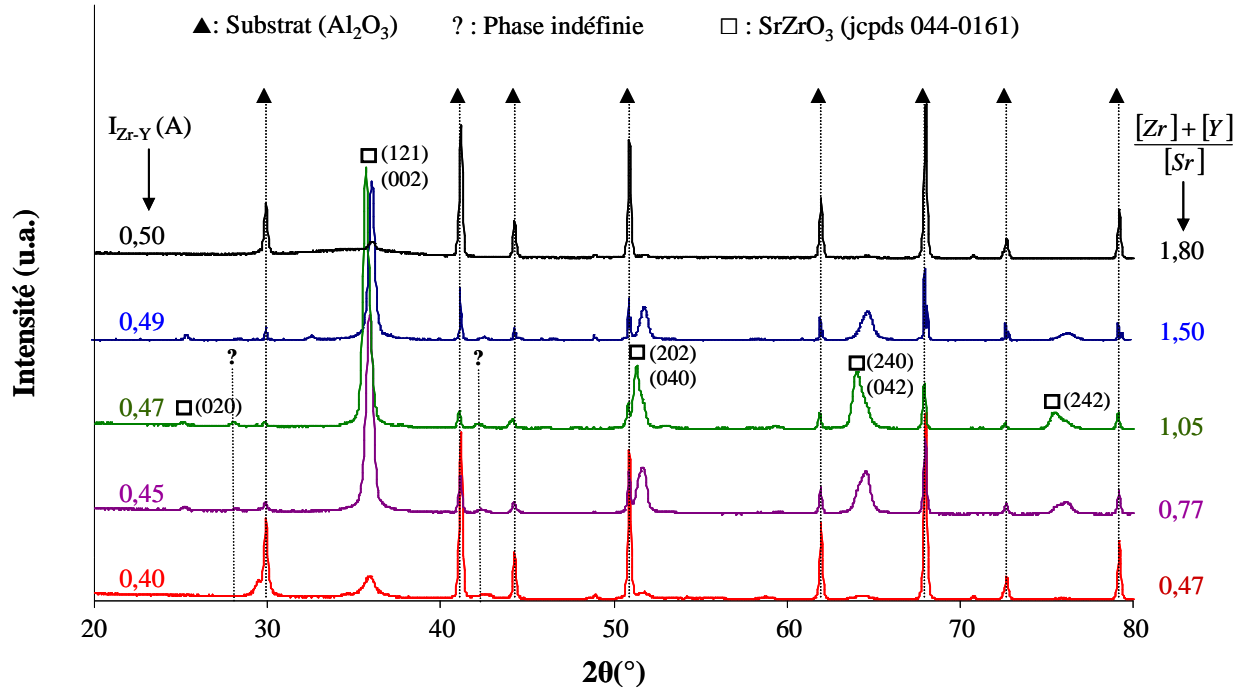


Figure III. 4 : Diffractogrammes des rayons X collectés sous un angle fixe de  $4^{\circ}$  des revêtements obtenus pour différentes intensités dissipées sur la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  après un recuit à 773 K-2 h-sous air.

Un échantillon réalisé sur un substrat en verre avec les conditions opératoires autorisant l'obtention d'un rapport en éléments métalliques de 1,05 est retenu pour vérifier l'homogénéité du film. L'homogénéité de la vitesse de dépôt et de la composition en fonction de la distance à l'axe du porte-substrat pour le film élaboré est présentée dans la figure III.5. Dans les conditions opératoires choisies, une zone homogène en composition et en épaisseur d'environ 40 mm est obtenue. Cette bonne homogénéité peut s'expliquer par la faible différence des numéros atomiques des éléments Zr, Sr et Y qui assure une distribution spatiale voisine pour l'ensemble des éléments pulvérisés [1,6-7]. La vitesse moyenne est d'environ  $680 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ , le film synthétisé présente une épaisseur moyenne de  $7,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (dans la zone homogène) pour un temps de dépôt de 11 heures.

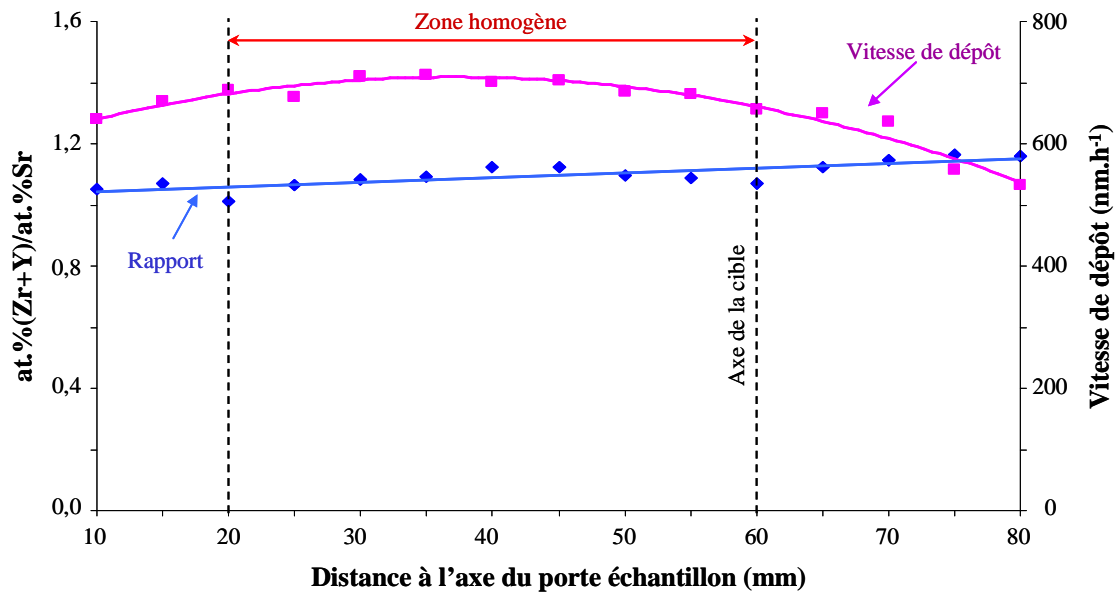


Figure III. 5 : Homogénéité de la composition et de la vitesse de dépôt pour le film SZY16 élaboré avec  $I_{Zr_{0,84}Y_{0,16}} = 0,47 A$  en fonction de la distance à l'axe du porte-substrat.

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que le film brut d'élaboration est amorphe (figure III.6). Des traitements thermiques ont été conduits sur le film possédant un rapport en éléments métalliques de 1,05 afin de déterminer la température de cristallisation (figure III.6). Le film cristallise sous la structure de type pérovskite du  $SrZrO_3$  après un traitement thermique de 2 heures sous air à 623 K et aucune phase parasite n'est décelée. La température de cristallisation est d'environ 250 K, sensiblement plus basse que celle des films de l'équipe de Chen *et al.* [8] obtenus par voie humide. La structure cristalline reste stable jusque 873 K (température maximale du domaine de fonctionnement des PCFCs).



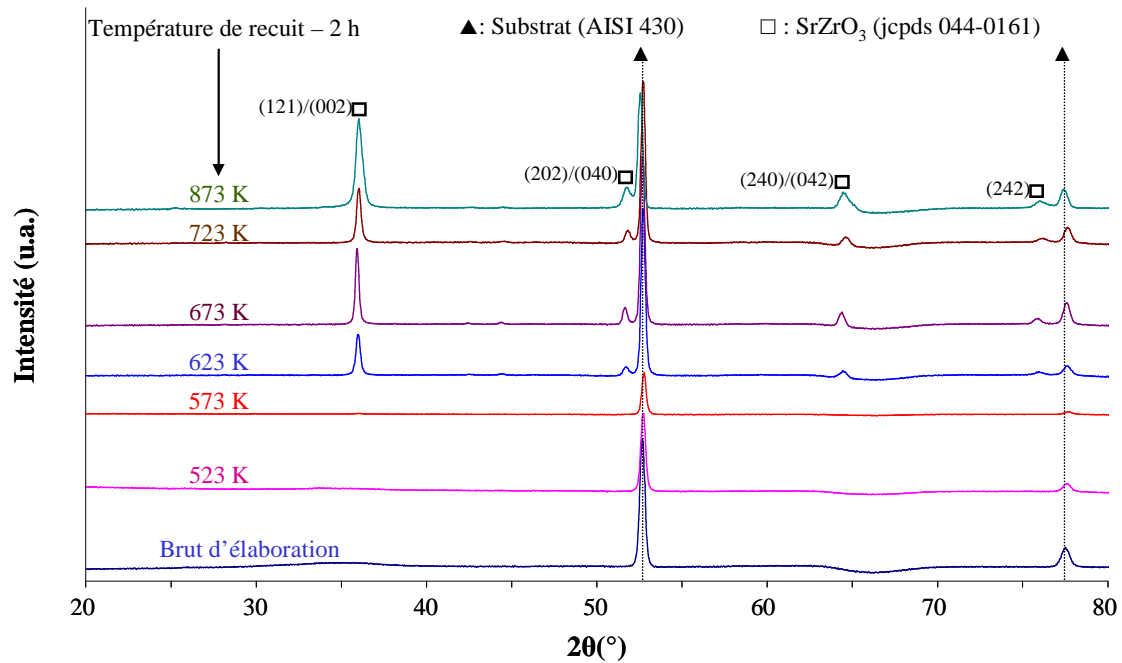


Figure III. 6 : Diffractogrammes des rayons X obtenue sous incidence fixe de  $4^\circ$  pour le film élaboré avec  $I_{Zr_{0,84}Y_{0,16}} = 0,47 \text{ \AA}$  en fonction de la température de recuit.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et du faciès de rupture du film présentant la bonne composition est présentée dans la figure III.7. La surface du film brut d'élaboration déposé sur lame de verre (figure III.7.a) et sur une pastille d'alumine poreuse (figure III.7.b) montre une morphologie similaire à celle du substrat (verre et/ou alumine). L'observation au MEB du faciès de rupture du film déposé sur lame de verre (figure III.7.d) présente un aspect dense, vitreux et compatible avec sa structure amorphe [9]. La comparaison des figures III.7 (d) et (e) met bien en évidence l'influence de la topographie du substrat sur le faciès de rupture par la présence de colonnes plus marquées sur le substrat en alumine que sur lame de verre. Le traitement thermique à 873 K pendant 2 heures sous air n'affecte pas l'adhérence du film (figure III.7.f) et aucune fissure n'est détectée (figure III.7.c) L'épaisseur du film déterminée par MEB est en accord avec les résultats obtenus par les mesures de profilométrie tactile (voir la figure III.5).

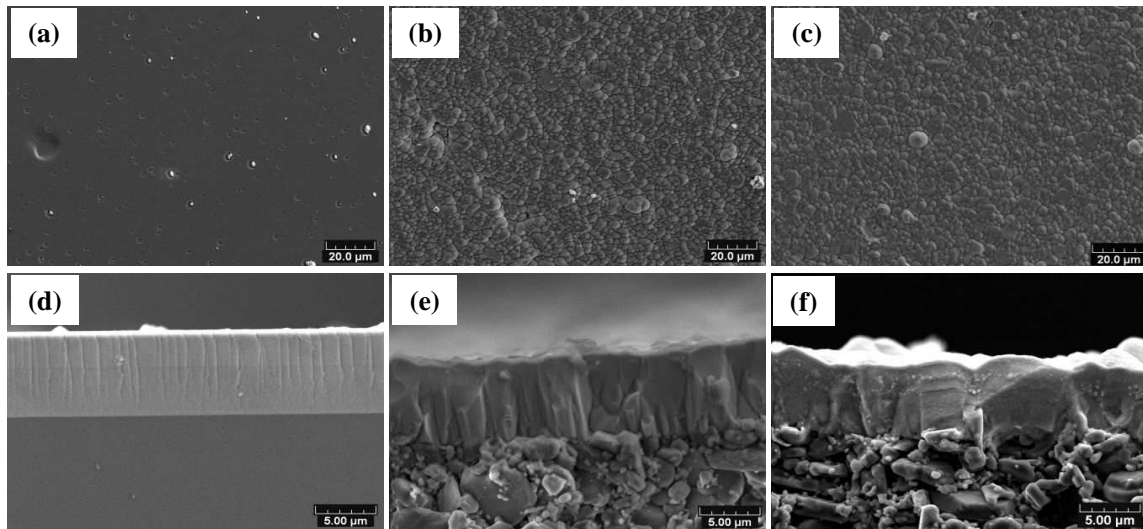


Figure III. 7 : Observation MEB du film SZY16 élaboré avec la composition souhaitée, brut d'élaboration sur lame de verre (a) et sur alumine (b) et après un recuit à 873 K pendant 2 heures sous air (c). Observation du faciès de rupture du film brut d'élaboration sur verre (d), alumine (e) et après un recuit à 873 K/2h (f).

Dans la suite, une comparaison de la structure du film déposé sur une pastille en alumine après un recuit à 873 K pendant 2 h et 48 h est conduite (figure III.8). Le film présente une bonne stabilité structurale même après un recuit de 48 h sous air. Les deux pics parasites n'évoluent pas avec le temps du traitement thermique et n'appartiennent aux oxydes simples de type SrO, ZrO<sub>2</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> habituellement rencontrés lors de la déstabilisation du zirconate de strontium.

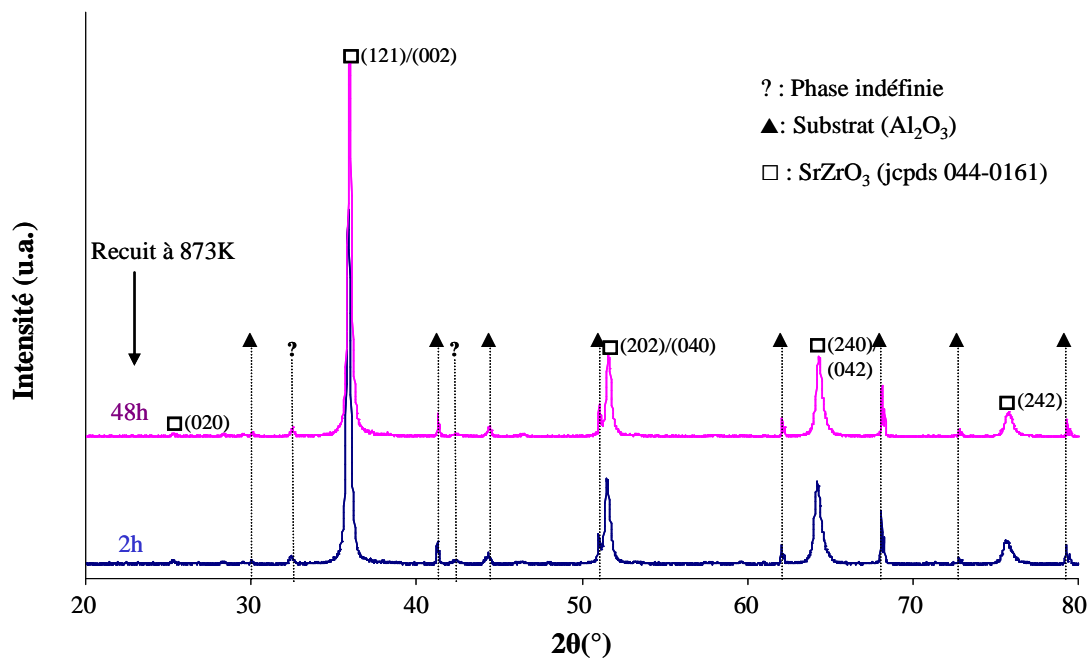


Figure III. 8 : Comparaison des diffractogrammes du film SZY16 de composition souhaitée obtenus par DRX en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) après un traitement de recuit à 873 K pendant 2 h et 48 h sous air.

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

L'observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film SZY16 après un recuit à 873 K pendant 48 h (figure III.9 a et b) révèle que le film reste parfaitement couvrant, dense, adhérent traduisant sa bonne stabilité morphologique vis-à-vis d'un traitement thermique de plus longue durée.

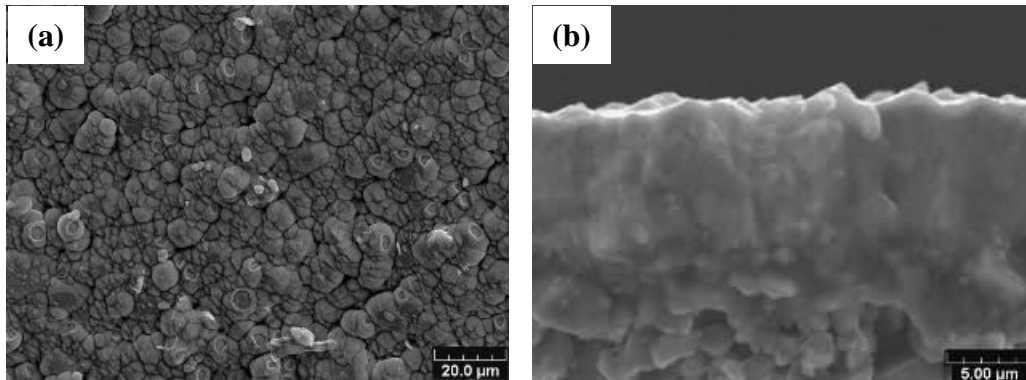


Figure III. 9 : Observation au MEB de la surface (a) et du faciès de rupture (b) du film SZY16 avec la composition souhaitée après un recuit sous air à 873 K pendant 48 h.

## III.2. Elaboration du dépôt de zirconate de baryum substitué par 16 at.% en yttrium (BZY16)

Le BaZrO<sub>3</sub> substitué par 16 at.% d'yttrium (BZY16) a été choisi comme deuxième candidat potentiel en tant qu'électrolyte dans les PCFCs en raison de sa conductivité protonique élevée par rapport à celle des autres matériaux de type pérovskite, à l'exception de la famille du BaCeO<sub>3</sub>, et de sa stabilité chimique et mécanique sous atmosphères contenant du CO<sub>2</sub> [10-13]. Dans notre étude, les revêtements de BZY16 sont synthétisés par co-pulvérisation à partir de cibles métalliques de baryum et de zirconium-yttrium (84-16 at.%, Zr<sub>0,84</sub>Y<sub>0,16</sub>) en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Dans un premier temps, les films sont déposés sur des substrats froids ( $T_{\text{Substrat}} \approx 373$  K) puis sur des substrats chauds ( $T_{\text{Substrat}} \approx 523$  K).

### III.2.1. Etude préliminaire

Avant de commencer la synthèse des films en condition réactive, il est nécessaire de vérifier la stabilité du régime de pulvérisation ainsi que la stabilité électrique du système dans les conditions opératoires employées. L'étude du système Zr<sub>0,84</sub>Y<sub>0,16</sub>-O<sub>2</sub> a été conduite dans le cadre de la synthèse des couches du SZY16. Il faut donc uniquement explorer le comportement du système Ba-O<sub>2</sub>. La cible de Ba est alimentée par un générateur de courant pulsé avec une intensité constante de 0,5 A pulsée à 220 kHz. Le débit d'argon dans l'enceinte est de 50 sccm, assurant ainsi une pression partielle de 0,95 Pa. La figure III.10 montre l'évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte. Pour des débits d'oxygène inférieurs à 1,5 sccm, la tension aux bornes de la cible est élevée, cela signifie que la cible est faiblement contaminée par l'oxygène. Le système opère alors dans le RPE. Pour des débits variant de 2 à 5 sccm, la cible est de plus en plus contaminée en oxygène, ce qui se traduit par une chute de la tension de décharge. Au-delà de 5 sccm, le système opère en RPC avec une tension de décharge relativement faible et constante avec le débit d'oxygène croissant. Ce domaine autorise l'obtention d'un film saturé en métalloïde avec une faible vitesse de dépôt. L'enthalpie libre de formation du BaO est très négative ( $\Delta H_{\text{BaO}}^{\circ} = -133,4 \text{ Kcal.g}^{-1}\text{mole}^{-1}$ ), traduisant ainsi une forte réactivité entre ces deux éléments. Il était prévisible d'avoir un système stable, mais le temps pour chaque débit n'a pas été optimisé pour désoxyder la cible et les courbes sont légèrement décalé. A la vue de ces résultats, un débit d'oxygène de 5 sccm est choisi pour élaborer les revêtements de BZY16.

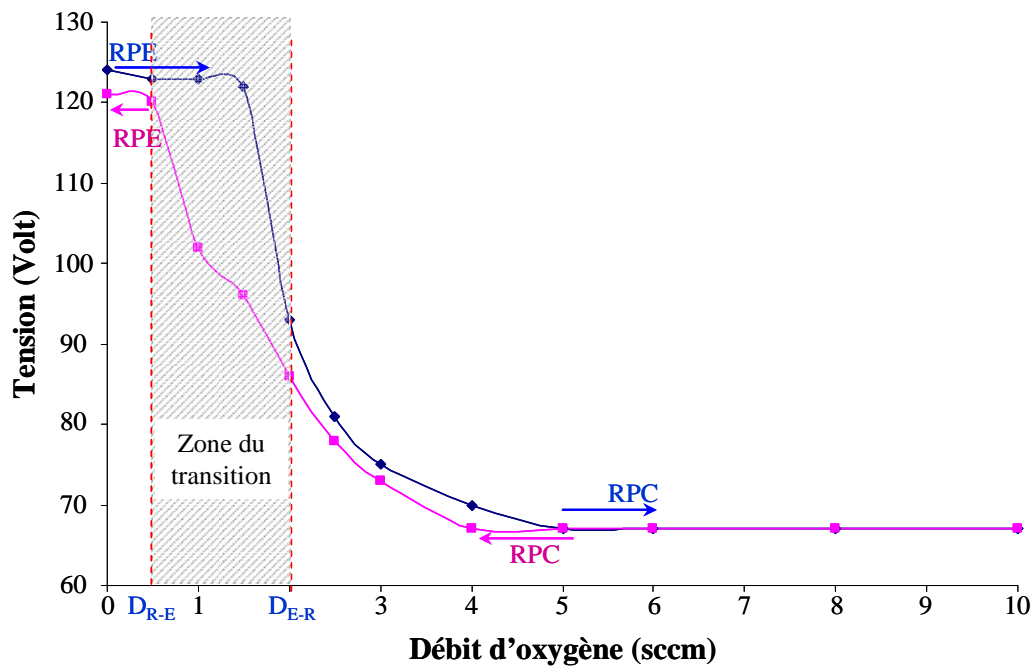


Figure III. 10 : Evolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène introduit sur la cible de Ba pour une intensité appliquée de 0,5 A / 220 kHz.

### III.2.2. Conditions d'élaborations des dépôts de BZY16

Les substrats sont disposés sur un porte-substrat rotatif avec une distance de tir fixe de 45 mm. Les conditions générales de dépôt sont présentées dans le tableau III.2. Les revêtements sont élaborés sous un débit d'argon de 50 sccm et un débit d'oxygène de 5 sccm, assurant ainsi une pression totale au sein de l'enceinte d'environ 1 Pa. Dans un premier temps, il faut déterminer les paramètres électriques optimaux à appliquer sur chaque cible pour obtenir la composition visée du BZY16. L'intensité appliquée sur la cible de Ba est fixée à 1 A, pulsée à 200 kHz et celle appliquée sur la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  est modifiée entre 0,45 et 0,6 A pulsée à 50 kHz.

Débit d'argon (sccm)	50		
Débit d'oxygène (sccm)	5	Intensité de la cible de Ba (A)	1
Pression total (Pa)	~1	Fréquence (kHz)	200
Temps de dépôt (h)	1	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu s$ )	2
Distance de tir ( $D_{C-S}$ ) (mm)	45	Intensité de la cible de $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ (A)	0,45-0,60
Tension RF sur le substrat (V)	15	Fréquence (kHz)	50
		Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu s$ )	5

Tableau III. 2 : Principaux paramètres délaboration du revêtement BZY16 par co-pulvérisation des cibles de Ba et de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ .

La composition des revêtements est estimée par mesures EDS et pour limiter des erreurs relatives à la détermination de la teneur de l'oxygène des films, le rapport en élément métallique sera mené [at.% (Zr+Y)/at.%Ba]. En effet, lorsque ce rapport sera proche de 1, des analyses structurales seront effectuées car ce genre de structure est très sensible à la stoechiométrie. La figure III.11 illustre l'évolution des rapports des teneurs en éléments métalliques [at.% (Zr+Y)/at.%Ba] au sein des films en fonction de l'intensité dissipée sur la cible  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ . Pour une intensité de 0,55 A appliquée sur la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$ , le rapport en éléments métalliques est proche du rapport 1 souhaité pour l'obtention de la structure de type pérovskite.

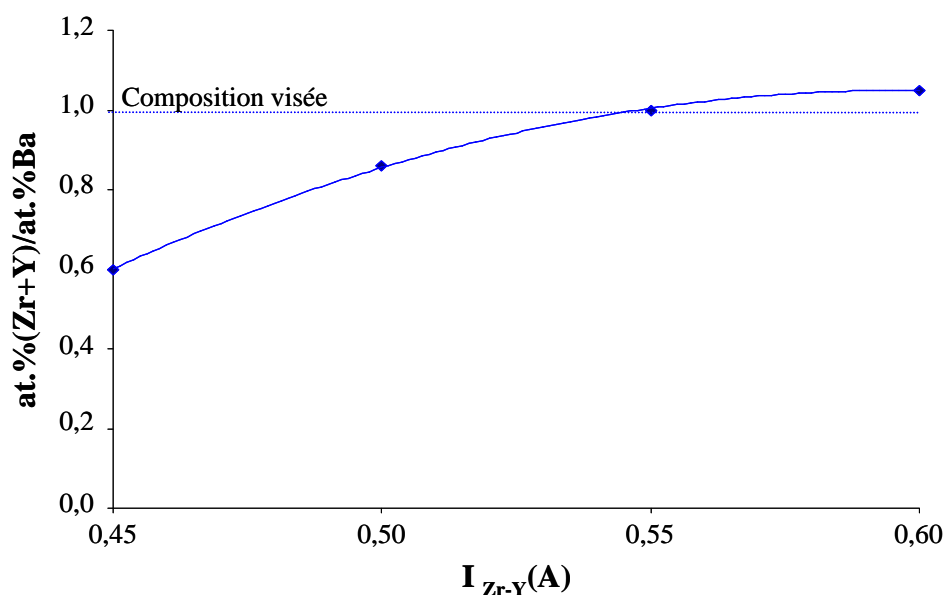


Figure III. 11 : Evolution du rapport [at.% (Zr+Y)/at.%Ba] en fonction de l'intensité appliquée à la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  pour une intensité de 1A dissipée sur la cible de Ba et une pression totale de 1 Pa.

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

A la vue de l'application visée, une surface de grande dimension homogène en composition et en épaisseur est nécessaire. Pour ce faire, une nouvelle expérience est réalisée en plaçant un substrat en verre depuis le centre de la machine jusqu'à l'extrémité du porte-échantillon. Une zone homogène en épaisseur et en composition est obtenue sur une distance allant de 20 à 65 mm depuis l'axe du porte substrat, avec des valeurs variant de  $1,01 \pm 0,02$  et de  $6,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , respectivement pour la teneur en éléments métalliques et l'épaisseur des films (figure III.12). Cette dernière est obtenue par profilométrie tactile et représente également la vitesse de dépôt car le temps de l'expérience était de 1h (cf tableau III.2).

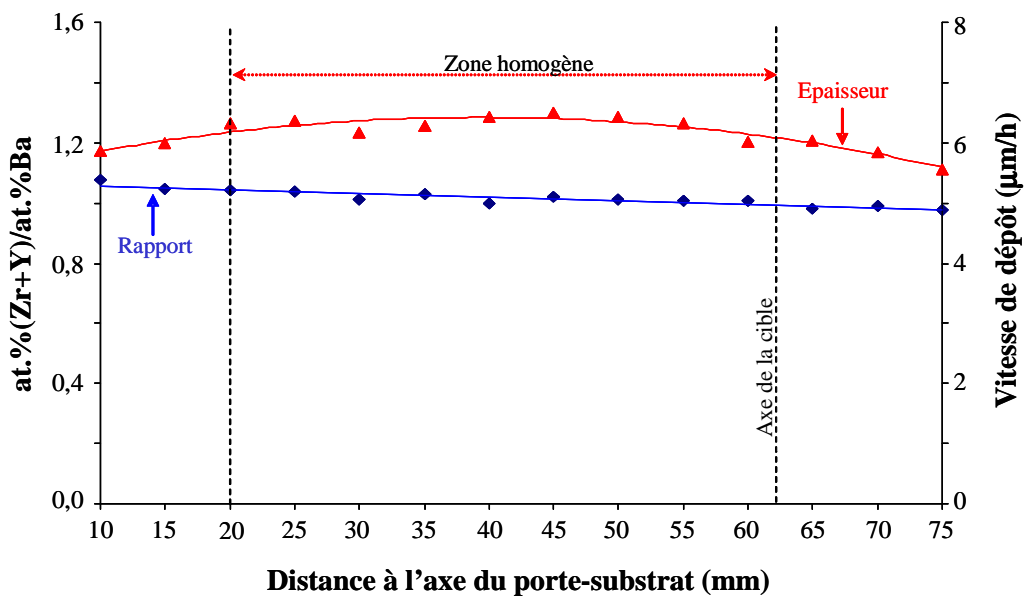


Figure III. 12 : Homogénéité de la composition et de la vitesse de dépôt pour le film BZY16 en fonction de la distance à l'axe du porte-substrat.

L'analyse par DRX du revêtement ayant la composition attendue indique qu'il est amorphe brut d'élaboration (figure III.13). L'absence des raies de diffraction du carbonate de baryum met bien en évidence que ce composé n'est pas sensible vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère [14].

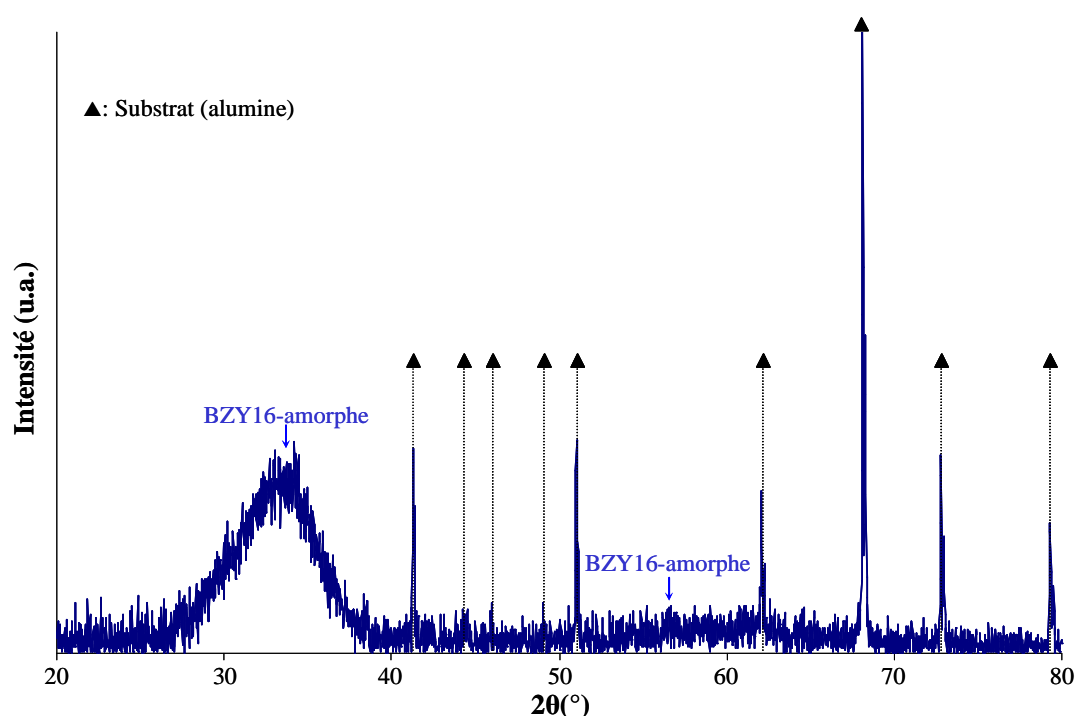


Figure III. 13 : Cliché de diffraction des rayons X collecté sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) du film BZY16 brut d'élaboration déposé avec  $I_{Zr_{0,84}Y_{0,16}} = 0,55$  A et  $I_{Ba} = 1$ A.

Dans la suite, un traitement de recuit est mené sur un domaine de température allant de 373 à 973 K, par pas de 100 K, pendant 2 h sous air pour déterminer la température de cristallisation du film. Le diagramme de diffraction après chaque traitement thermique est présenté sur la figure III.14. La cristallisation du film sous la structure cubique du  $BaZrO_3$  commence aux alentours de 423 K. Ces résultats sont en accord avec les travaux de R. B. Cervera *et al.* [15] sur des films de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$  élaborés par la méthode sol-gel. L'augmentation de la température de recuit jusqu' à 973 K permet d'accroître la cristallisation du film qui se traduit par une diminution de largeur à mi hauteur des pics de diffraction sur le cliché de diffraction des rayons X (figure III.14). De plus, sur cette plage de température qui englobe la température de fonctionnement des PCFCs, aucune phase parasite n'est rencontrée.



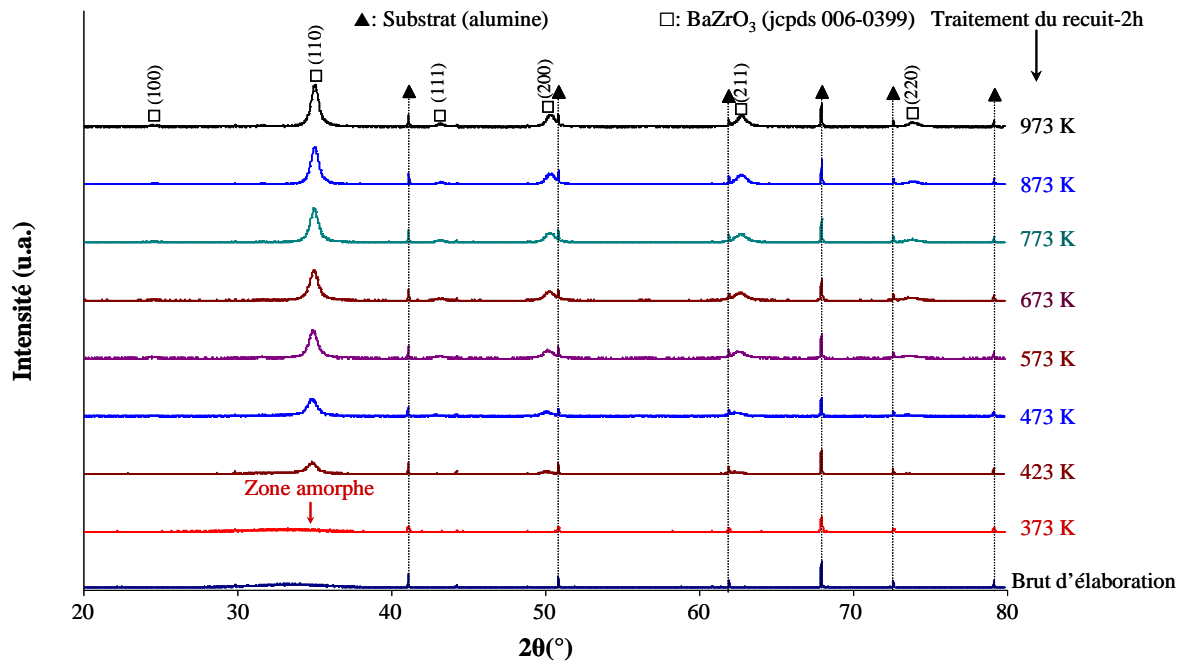


Figure III. 14 : Clichés de diffraction des rayons X enregistrés sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) en fonction de la température du traitement thermique pour le film ayant un rapport en élément métallique de 1,01.

La figure III.15 montre, sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), l'évolution de la structure des films après un recuit à 973 K pendant 2 heures sous air en fonction de la composition. Dans une gamme de rapport en éléments métalliques variant de 0,6 à 1,05, les films sont tous cristallisés sous la structure cubique du  $\text{BaZrO}_3$ . A la vue de l'analyse structurale, il est possible de conclure que les films sont chimiquement stables vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  contenu dans l'atmosphère. En effet, aucunes raies caractéristiques du carbonate de baryum n'été décelée sur les diffractogrammes des rayons X.

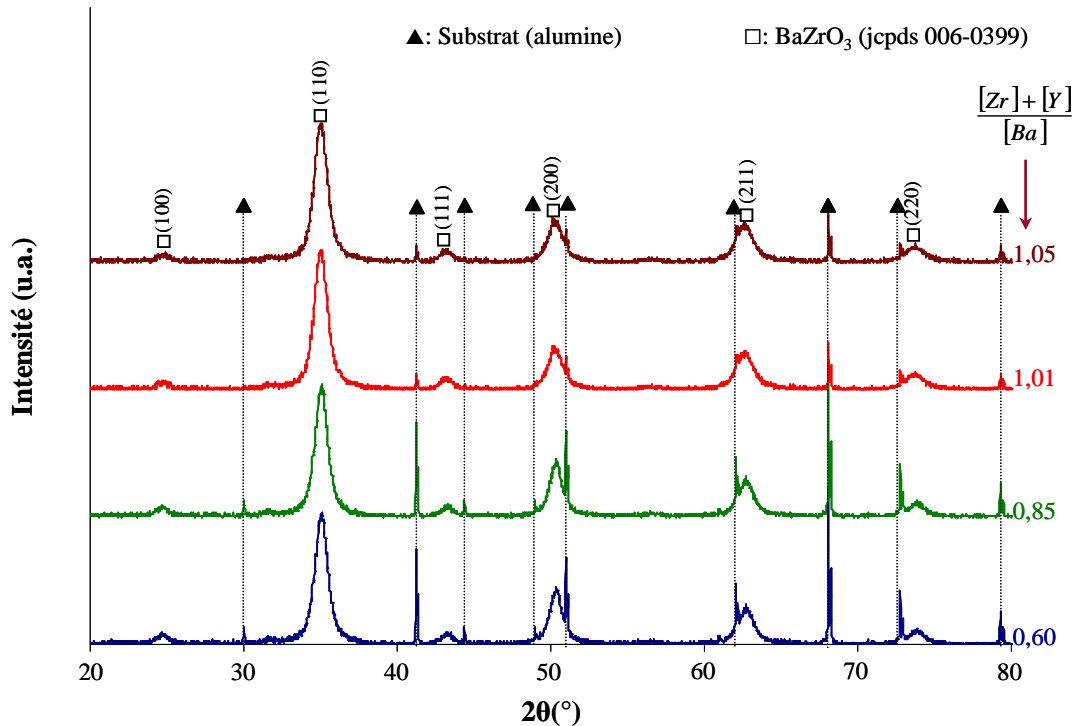


Figure III. 15 : Diffractogrammes des rayons X obtenus sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) des revêtements de BZY après un recuit à 973 K pendant 2 heures sous air pour les différents rapports en éléments métalliques.

L'observation MEB de la surface des revêtements après un recuit à 973 K pendant 2 h sous air en fonction de la composition (figure III.16) montre une forte évolution de son aspect. La surface n'est pas celle habituellement rencontrée pour des films obtenus par PVD sous une faible pression de travail. La surface révèle bien la topographie du substrat mais elle présente de nombreuses fissures, certainement induites par le traitement thermique.

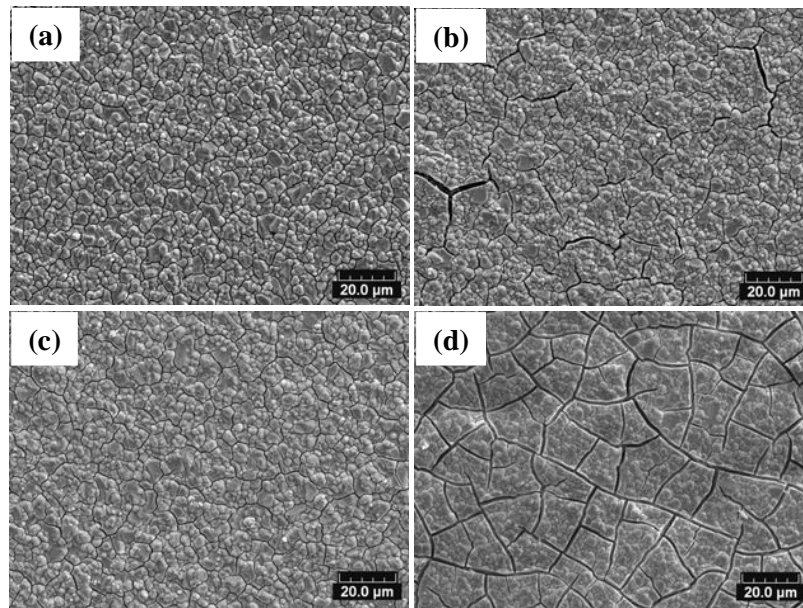


Figure III. 16 : Observation MEB de la surface des revêtements en fonction des rapports en éléments métalliques [0,60 (a), 0,85 (b), 1,01(c), 1,05 (d)] après un recuit sous air à 973 K pendant 2 h.

Une nouvelle expérience est conduite pour synthétiser les films ayant un rapport en éléments métalliques proche de 1 sur différents substrats (verre avec un état poli spéculaire et pastilles d'alumine brutes de synthèse). L'observation au MEB de la surface du film brut d'élaboration montre bien que ce dernier reproduit la topographie du substrat (figure III.17 a et b). En effet, il présente un aspect vitreux sur verre et il est caractéristique d'un matériau fritté sur alumine. Ce comportement est d'autant plus marqué sur le faciès de rupture (figure III.17.d) qui montre une morphologie assez dense, vitreuse et sans fissures, conforme à sa structure amorphe [9] et avec une bonne adhérence. L'observation au MEB du film élaboré sur le substrat en alumine après un recuit à 473 K (figure III.17.c) montre l'apparition de fissures (figure III.17.c). La présence des fissures est bien visible sur l'image du faciès de rupture (figure III.17.e). Néanmoins et malgré la fissuration, le film révèle une bonne adhérence avec le substrat et la morphologie du film cristallisé reste bien dense. L'épaisseur du film BZY16 déposé pendant une heure a été estimée à environ 6  $\mu\text{m}$  suite à l'observation MEB, cette valeur est en accord avec celle déterminée par la technique de profilométrie tactile (voir la figure III.12).

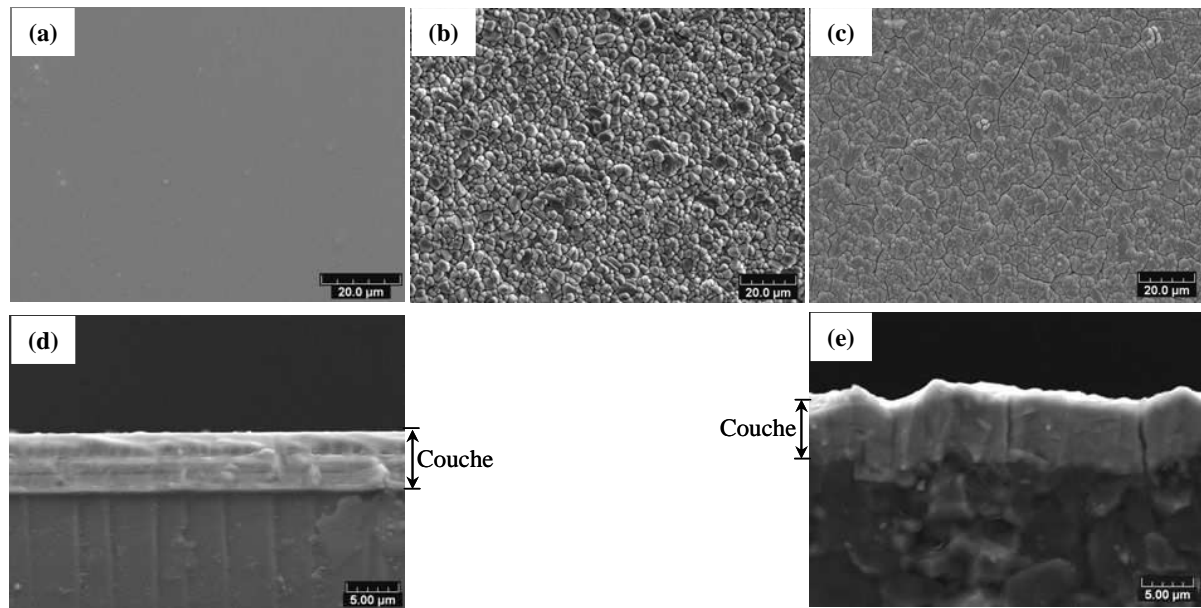


Figure III. 17 : Observation MEB de la surface et du faciès de rupture pour différents substrats des films bruts d'élaboration (verre : a,d ; alumine : b) et sur alumine du film après un traitement thermique de 2 heures à 473 K sous air (c,e).

A la vue de ces observations, le traitement thermique de cristallisation provoque la fissuration des films. Cependant, la présence de fissures ne peut pas être induite par les contraintes de dilatations thermiques générées par la différence de coefficients d'expansion thermique entre le film et le substrat (cf. tableau II.2). De plus, comme les films bruts d'élaboration ne sont pas fissurés il n'y a par conséquent aucune contrainte générée lors de la phase de dépôt. Ce phénomène de fissuration doit être lié aux contraintes de tractions induites lors de la cristallisation du revêtement [16]. Afin de confirmer le rôle de la cristallisation sur le phénomène de fissuration, le dispositif expérimental a été équipé d'une résistance électrique pour permettre le chauffage du substrat aux alentours de 523 K pendant le processus de synthèse des dépôts (figure II.13).

#### III.2.3. Synthèse sur substrat chaud

Dans le cas de l'utilisation d'un porte-substrat chauffant ( $T_{\text{Substrat}} \approx 523 \text{ K}$ ), les paramètres de la décharge ne sont pas influencés par cette modification (voir le tableau III.2). L'intensité appliquée à la cible de Ba est fixée à 1 A pulsé à 200 kHz et celle de la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  à 0,52 A pulsé à 50 kHz pour obtenir la composition attendue. Il faut noter néanmoins une légère augmentation de la pression de travail au sein de l'enceinte de 1 à 1,1

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

Pa, certainement provoquée par un phénomène de dégazage des parois (désorption des particules adsorbées).

Le rapport des teneurs en éléments métalliques mesuré par analyse EDS est légèrement supérieur que celui obtenu à température ambiante. Ils sont respectivement de 1,04 et 1,01 pour un substrat chaud et froid. La vitesse de dépôt se trouve divisée par deux lors de l'emploi d'un substrat chauffant en comparaison à l'emploi d'un substrat non-chauffé, ce qui correspond sensiblement à une vitesse de dépôt de  $3 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Ces deux phénomènes sont attribués à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène qui conduit à un plus grand empoisonnement de la surface des deux cibles et donc, à une vitesse de pulvérisation plus faible [17-18]. Ce comportement provoque une diminution du flux de Ba pulvérisé pour des conditions opératoires identiques. La cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  étant moins réactive vis-à-vis de l'oxygène, l'obtention de la composition souhaitée a été obtenue en diminuant l'intensité dissipée sur la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  de 0,55 à 0,52 A.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X du film élaboré avec la composition souhaitée (figure III.18), révèle que la couche brute d'élaboration est cristallisée sous la structure cubique du  $\text{BaZrO}_3$ . Un traitement thermique de 673 à 973 K ne montre pas d'évolution structurale, mise à part un léger grossissement de la taille de grains (figure III.18). Cependant, il faut noter l'apparition d'une orientation préférentielle selon le plan cristallographique (200). Cette orientation préférentielle dépend fortement de la température du substrat [19]. Le faible décalage des pics de diffraction peut être attribué à la relaxation des contraintes pendant le traitement de recuit.

La comparaison des films élaborés sur substrats froid et chaud après un traitement thermique montre que ce dernier possède une taille de grains plus importante. Cette augmentation de taille de grains est favorable du point de vue d'une application du zirconate de baryum comme électrolyte solide car ce matériau présente une faible conductivité intergranulaire [20-21].

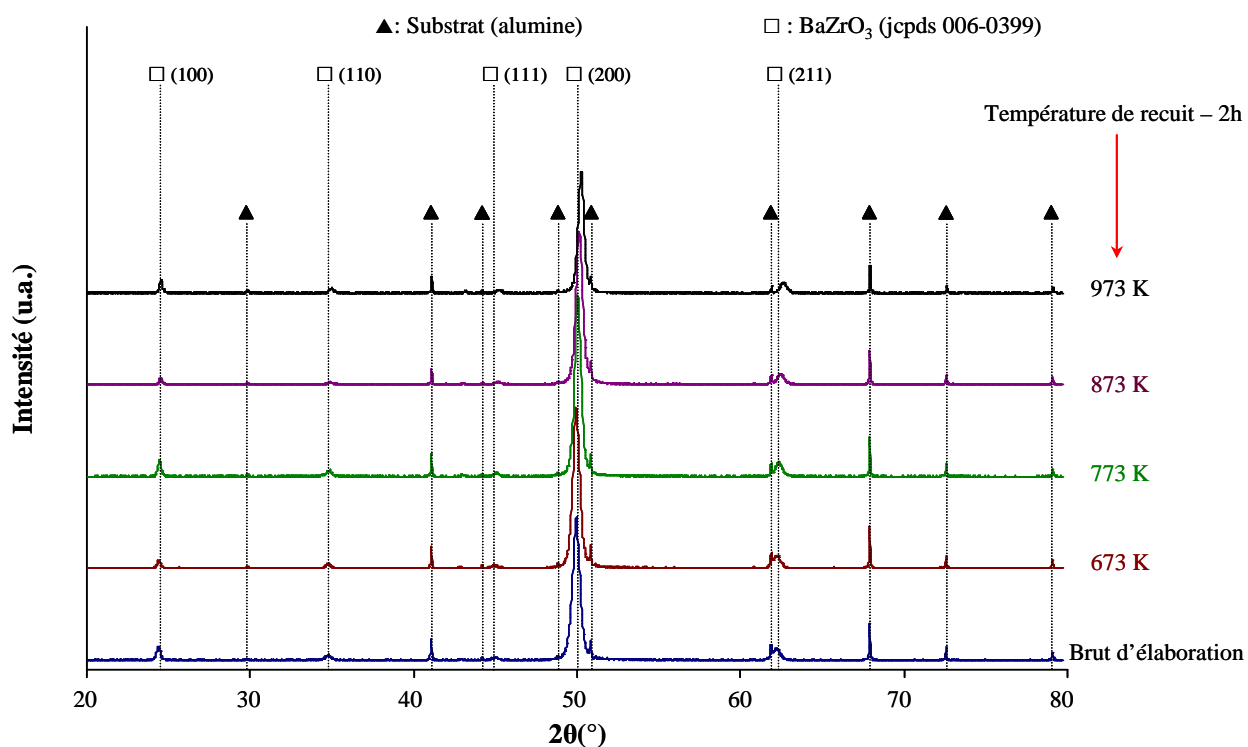


Figure III. 18 : Diffractogrammes des rayons X collectés en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) du film BZY16 ayant la composition souhaitée élaboré sur le substrat chaud, brut d'élaboration et après des recuits à différentes températures sous air.

L'observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film réalisé sur le porte-substrat chauffant est présentée dans la figure III.19. Le film brut d'élaboration (figure III.19.a) révèle parfaitement la topographie du substrat et reste stable sans fissures après un recuit à 973 K pendant 2 h (figure III.19.b). La figure III.19 (c) montre le faciès de rupture du revêtement déposé sur le porte-substrat chauffant brut d'élaboration. Un aspect dense et légèrement colonnaire est visible avec une bonne adhérence entre le film et le substrat. Après un traitement de recuit à 973 K pendant 2 heures sous air, comme le montre la figure III.19 (d), la morphologie du film n'a pas évolué de façon significative.

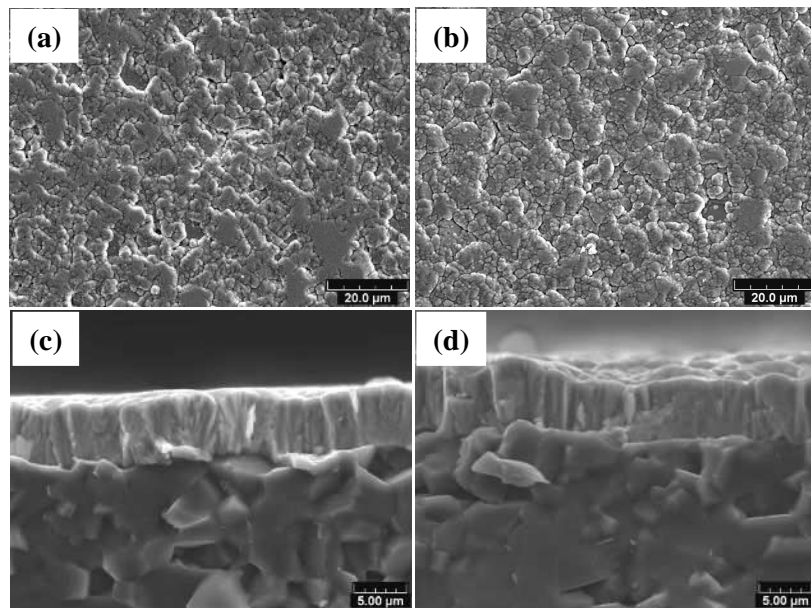


Figure III. 19 : Observation MEB de la surface du film déposé sur un substrat chaud en alumine brut d'élaboration (a), après un recuit à 973 K pendant 2 h (b). Observation du faciès de rupture du film brut d'élaboration (c) et après un recuit à 973 K pendant 2 h (d).

L'analyse structurale par DRX (figure III.20) montre la présence de la phase cubique du  $\text{BaZrO}_3$  même après un traitement de recuit de 48 h à 873 K et aucune raie caractéristique du carbonate de baryum n'est apparue. Un faible décalage des pics de diffraction vers les grands angles de Bragg suggère la relaxation des contraintes pendant le traitement de recuit.

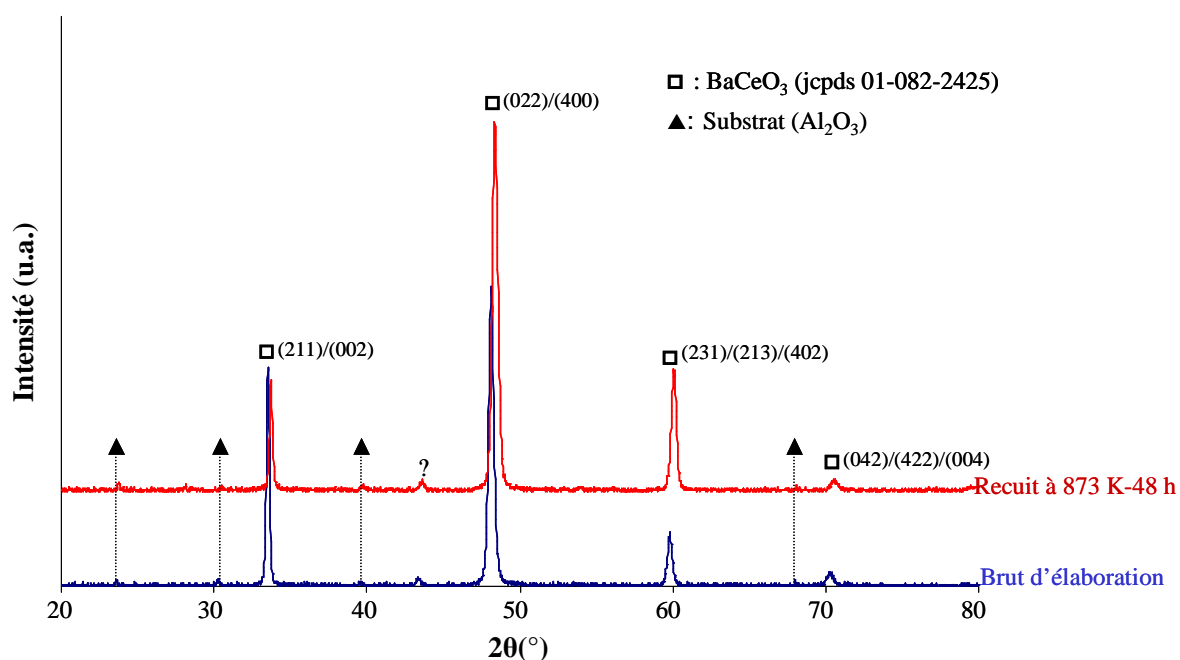


Figure III. 20 : Comparaison structurale du film avec la composition souhaitée brut d'élaboration (cristallisé in situ à 523 K) et après un traitement de recuit à 873 K pendant 48 h.

Le bon comportement morphologique du film après un recuit sous air à 873 K pendant 48 h est vérifié par une observation MEB. En regardant l'image MEB de la surface (figure III.21.a) il apparaît que le film est toujours couvrant et qu'il présente une morphologie similaire à celle du substrat. L'observation MEB du faciès de rupture (figure III.21.b) révèle un aspect légèrement colonnaire et adhérent pour le film sans aucune fissure.

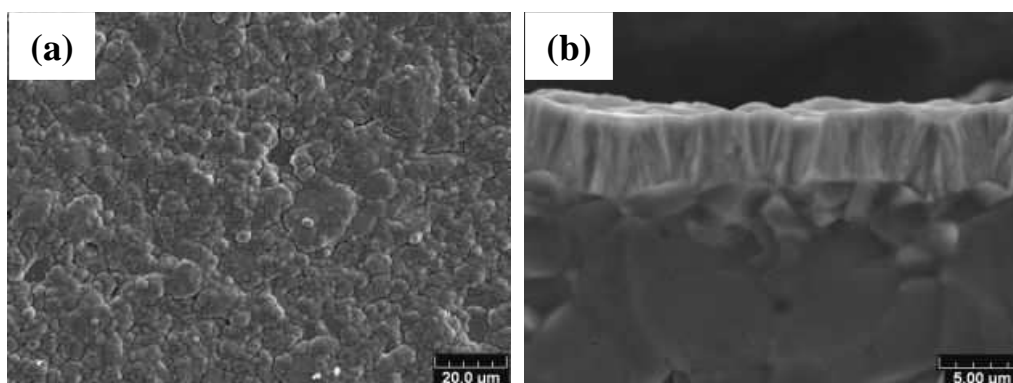


Figure III. 21 : Observation MEB de la surface (a) et du faciès de rupture (b) du film élaboré avec la composition souhaitée et cristallisé in situ à 523 K après un recuit sous air à 873 K pendant 48 h.



### III.3. Elaboration du revêtement de cérate de baryum substitué par 10 at.% en yttrium (BCY10)

A la vue de sa conductivité protonique importante, il a été montré au cours du premier chapitre que le BCY10 est un candidat potentiel pour être employé en tant qu'électrolyte solide dans les édifices des PCFCs. En 1996, T. He *et al.* [19] ont utilisé une cible d'oxyde de  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  pour synthétiser des revêtements de BCY10 par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron. L'utilisation d'un matériau céramique comme source de matière nécessite l'emploi d'un générateur radiofréquence pour pulvériser la cible. Ce mode de pulvérisation conduit à de faible vitesse de dépôt ( $600 \text{ nm.h}^{-1}$ ) et à une mauvaise maîtrise du procédé du point de vue de la reproductibilité. A la vue de ces travaux, les films de BCY10 ont été élaborés par co-pulvérisation d'une cible métallique de Ba et d'une cible alliée de cérium avec 10 at.% d'yttrium ( $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}$ ) en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène et en utilisant un générateur de courant pulsé. Avant la synthèse des films, l'étude de la stabilité de chaque système ( $\text{Ba-O}_2$  et  $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{-O}_2$ ) est nécessaire pour déterminer le débit de gaz réactif minimum en vue de l'obtention de films totalement oxydés. La stabilité du régime de pulvérisation de la cible de Ba ayant été étudiée précédemment, il suffit de vérifier la stabilité du système  $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{-O}_2$ .

#### III.3.1. Etude de la stabilité du système $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{-O}_2$

Une intensité de 1,15 A pulsée à 300 kHz est dissipée sur la cible de  $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}$  avec un débit d'argon de 50 sccm pour une pression partielle d'argon de 0,95 Pa. La figure III.22 représente l'évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène introduit. Le système présente un régime de pulvérisation stable dans les conditions opératoires choisies.

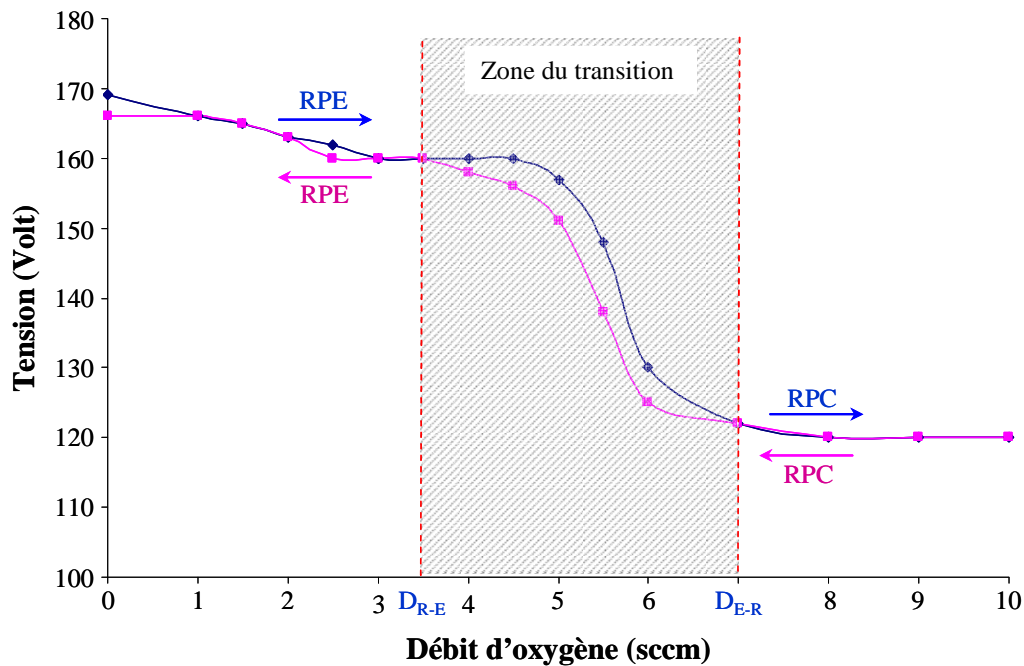


Figure III. 22 : évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène introduit pour la cible de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  alimentée avec une intensité de 1,15A/300kHz

A la vue de l'étude de la stabilité des deux systèmes, le débit d'oxygène choisi pour la synthèse des revêtements de BCY10 par co-pulvérisation des cibles de Ba et de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  est de 4 sccm.

### III.3.2. Condition et résultats de synthèse des couches de BCY10

Les paramètres expérimentaux pour la synthèse des couches minces de BCY10 sont reportés dans le tableau III.3. Ils sont choisis pour obtenir une vitesse de dépôt la plus importante possible tout en assurant une bonne homogénéité en composition et en épaisseur des couches. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les paramètres électriques à appliquer à chaque cible pour obtenir un film possédant la stoechiométrie de la structure pérovskite. Pour ce faire, l'intensité appliquée sur la cible de Ba est de 1 A pulsée à 220 kHz et celle sur la cible de  $Ce_{0,9}Y_{0,10}$  est modifiée sur un domaine allant de 1,20 à 1,33 A pulsée à 300 kHz.

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

Débit d'argon (sccm)	50		
Débit d'oxygène (sccm)	4	Intensité de la cible de Ba (A)	1
Pression total (Pa)	~1	Fréquence (kHz)	220
Temps de dépôt (h)	3	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu s$ )	2
Distance de tir ( $D_{C-S}$ ) (mm)	45	Intensité de la cible de $Ce_{0,90}Y_{0,10}$ (A)	1,20-1,33
Tension RF sur le substrat (V)	15	Fréquence (kHz)	300
		Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu s$ )	1,6

Tableau III. 3 : Conditions d'élaboration du revêtement de BCY10 par co-pulvérisation des cibles de Ba et de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$ .

L'évolution de la composition des films est mesurée par EDS en fonction de l'intensité dissipée sur la cible de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  (figure III.23). Comme le montre la figure III.23, la composition des films évolue de façon linéaire avec l'intensité appliquée à la cible en  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$ . Aux précisions de mesure près des analyses, le rapport des teneurs en éléments métalliques est proche du rapport 1 visé de la composition de la structure pérovskite lorsque l'intensité appliqué sur la cible de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  est de 1,33 A.

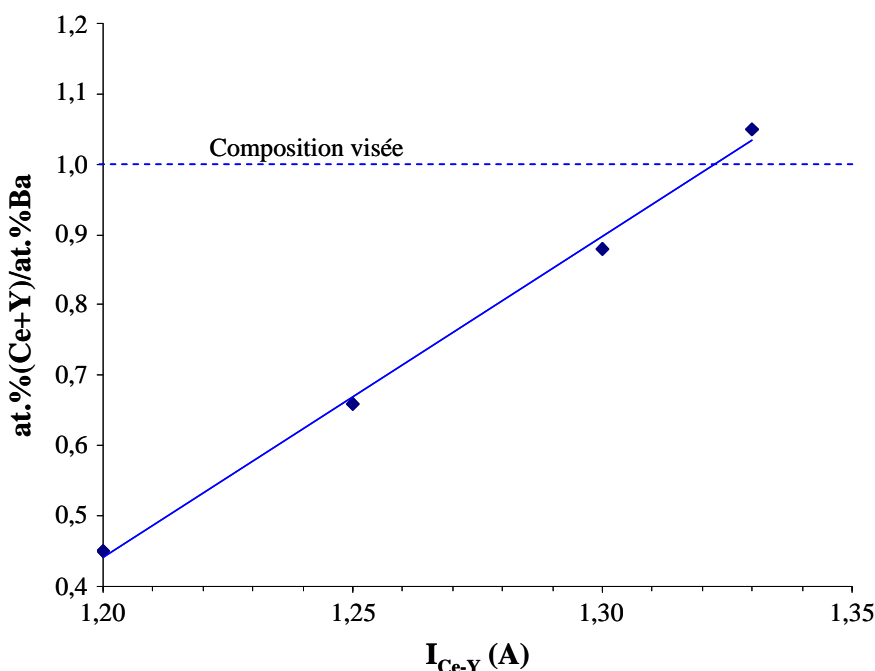


Figure III. 23 : Evolution du rapport [at.%(Ce+Y) /at.%Ba] en fonction de l'intensité appliquée à la cible de  $Ce_{0,9}Y_{0,10}$  pour une intensité fixe de 1A dissipée sur la cible de Ba

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

La figure III.24 montre la vitesse de dépôt et la composition du film en fonction de la distance depuis l'axe du porte substrat pour une intensité de 1,33 A dissipée sur la cible de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$ , les autres paramètres opératoires étant ceux reportés dans le tableau III.3. Le rapport en éléments métalliques est de  $1 \pm 0,07$  pour une épaisseur relativement constante sur un domaine allant de 30 à 60 mm depuis l'axe du porte échantillon. La vitesse de dépôt moyenne est de  $1,65 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  ; cette vitesse est 2,5 fois plus importante que celles obtenue par He *et al.* lors de la pulvérisation en mode radiofréquence d'une cible céramique [16].

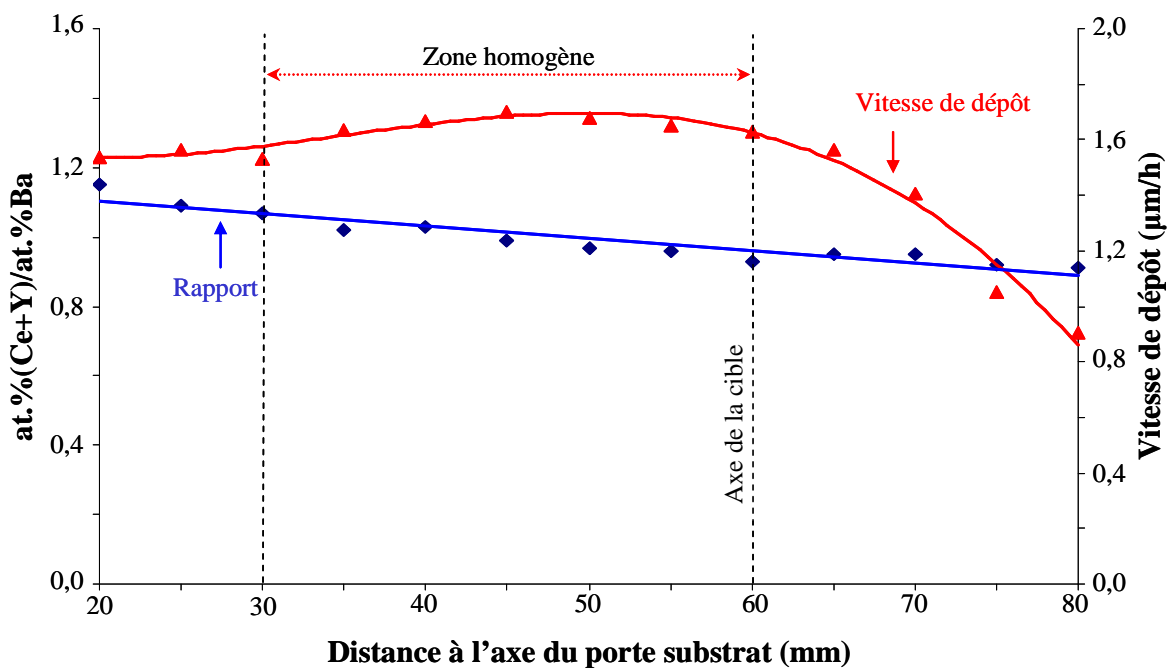


Figure III. 24 : Evolution de la composition et de la vitesse de dépôt pour le film élaboré avec une  $I_{Ce_{0,90}Y_{0,10}} = 1,33 \text{ A} / 300 \text{ kHz}$  et une  $I_{Ba} = 1 \text{ A} / 220 \text{ kHz}$  en fonction de la distance à l'axe du porte-substrat

Une observation visuelle des échantillons dès leur sortie du réacteur montre un comportement différent en fonction de leur composition. Les dépôts possédant un rapport en éléments métalliques inférieur à 1 deviennent rapidement blanchâtres. Pour celui proche de 1 il reste stable environ 1 heure. Une observation MEB de la surface des revêtements bruts d'élaboration en fonction de leur composition (figure III.25) permet de suivre les modifications du point de vue microscopique après contact à l'air pendant 1 heure. Lors d'un enrichissement en Ba (rapport inférieur à 1), la présence de craquelures est observée (figure III.25 a, b et c). En revanche, la surface du revêtement reste inchangée avec son exposition à l'air lorsque ce rapport devient supérieur à 1 (figure III.25.d).

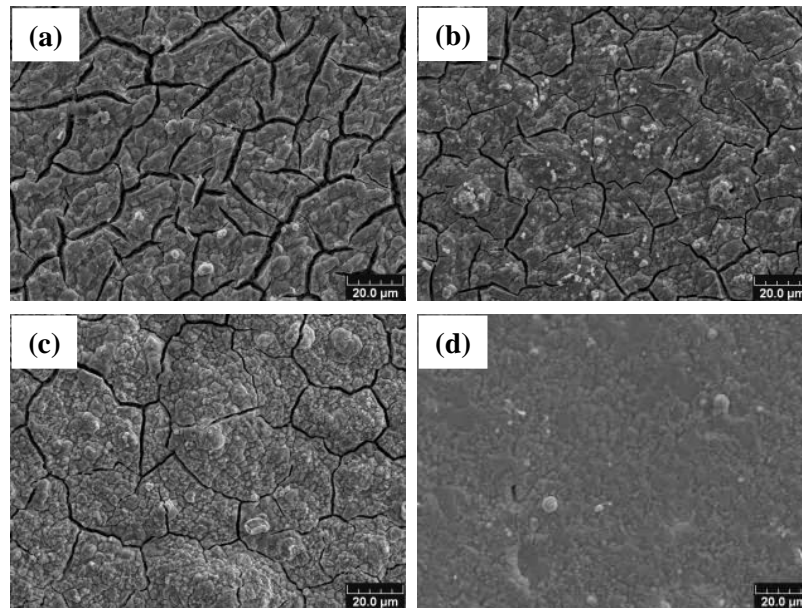


Figure III. 25 : Observation MEB de la surface des revêtements bruts d'élaboration après contact à l'air pendant 1 heure pour différents rapports en éléments métalliques [0,45 (a), 0,66 (b), 0,88(c), 1,05 (d)]

L'analyse par DRX des films possédant des compositions différentes montre que l'ensemble des films bruts d'élaboration sont amorphes, avec la seule présence de quelques raies caractéristiques du  $\text{BaCO}_3$  (figure III.26). L'intensité des pics de  $\text{BaCO}_3$  diminue de manière significative lorsque le rapport en élément métallique augmente. En effet, les revêtements sont de plus en plus carbonatés avec le taux de Ba qui augmente. Ces premières observations sont en accord avec les travaux de N. Zakowsky *et al.* [22] et la modification de l'aspect de la surface est dû à la présence ou pas du  $\text{BaCO}_3$  (figure III.25).

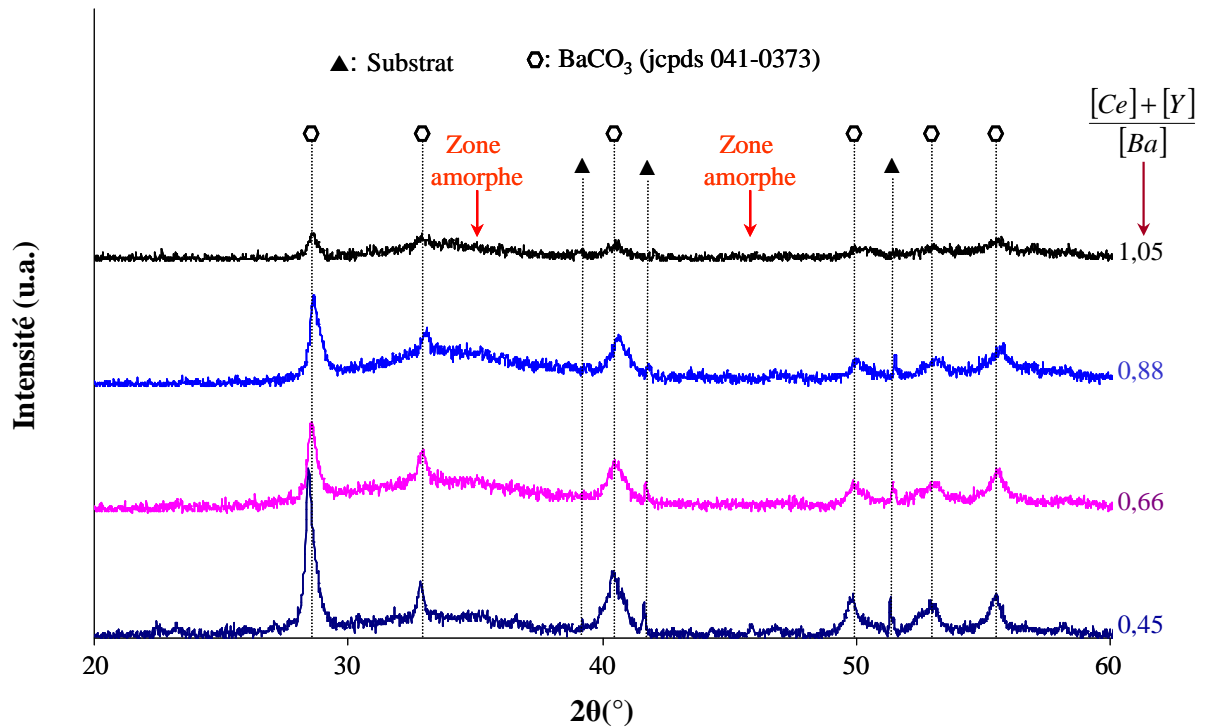


Figure III. 26 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour des revêtements présentant des compositions différentes (brut d'élaboration après contact à l'air).

Pour déterminer la température de cristallisation du film, un suivi de l'évolution de la structure du film présentant la composition souhaitée est mené après des traitements thermiques à différentes températures pendant 2 heures sous air (figure III.26). En dehors de celles du substrat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), les raies de diffractions visibles sont attribuées à la présence de  $\text{BaCO}_3$  et de  $\text{CeO}_2$ . Notons toutefois que la résolution du diffractomètre utilisé ne permet pas une bonne discrimination des raies de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{BaCeO}_3$  ; par conséquent, il est difficile d'estimer la proportion relative de chaque oxyde après un recuit à 873 K. Néanmoins, l'intensité assez forte des raies de diffraction autour des angles  $2\theta$  de  $33,4^\circ$ ,  $47,4^\circ$  et  $56,42^\circ$  sur le cliché de diffraction met en évidence la présence d'une forte quantité de  $\text{CeO}_2$  dans le revêtement. La température de cristallisation est d'environ 873 K, proche de la température imposée sur le porte substrat par He *et al.* [16] pour obtenir une cristallisation in-situ.

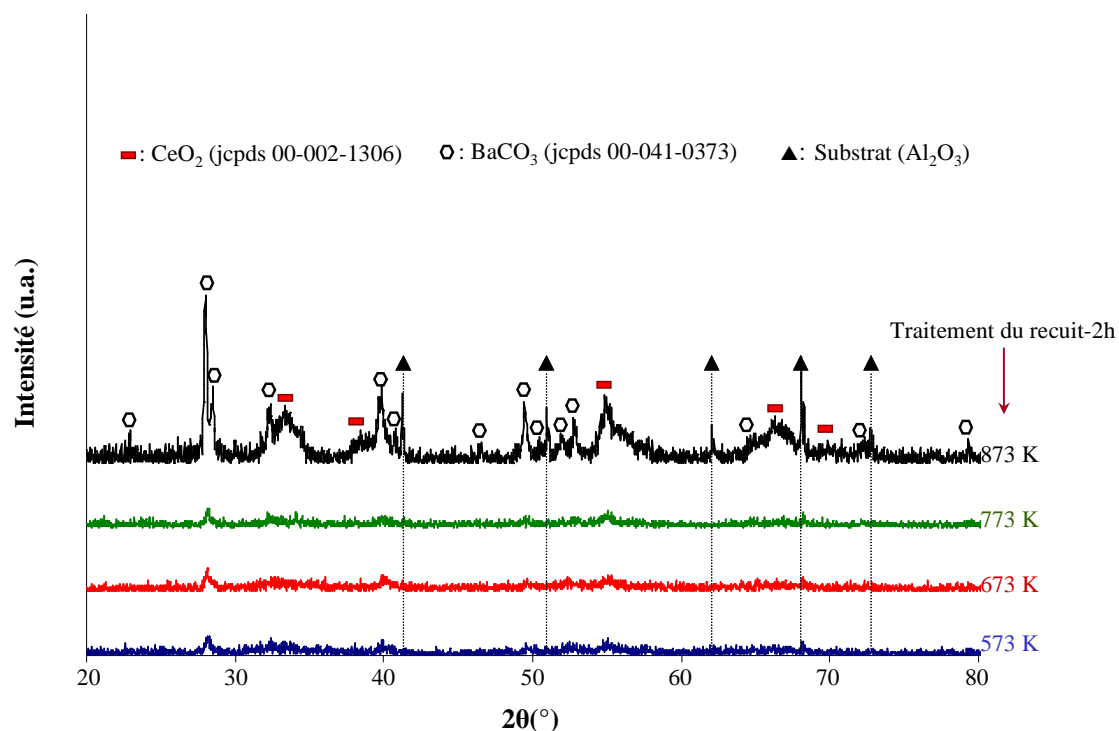


Figure III. 27 : Clichés de diffraction des rayons X enregistrés en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour le film élaboré avec le rapport en éléments métalliques de 1,05 en fonction de la température de recuit sous air.

Les structures de type pérovskite sont fortement influencées par la stœchiométrie. Une analyse de ces films par DRX a donc été menée après un recuit à 873 K pendant 2 h sous air en fonction de leur composition. Les travaux de G. Ma *et al.* ont montré par une étude DRX que la structure orthorhombique de groupe d'espace Pm3m du BCY10 est obtenue pour un rapport en éléments métalliques compris entre 0,8 et 1,1. Au-delà de ce rapport, les raies caractéristiques de  $\text{CeO}_2$  sont observées [23]. L'analyse par DRX (figure III.28) montre que l'ensemble des films cristallisent après un traitement thermique à 873 K pendant 2h. Quelque soit la composition du film, l'analyse par DRX présente la même évolution. En effet, tous les films sont décomposés majoritairement en  $\text{BaCO}_3$  et en  $\text{CeO}_2$ . Néanmoins, ces premiers résultats d'analyse structurale indiquent que l'intensité des pics de  $\text{BaCO}_3$  augmente lorsque le rapport en éléments métalliques diminue.

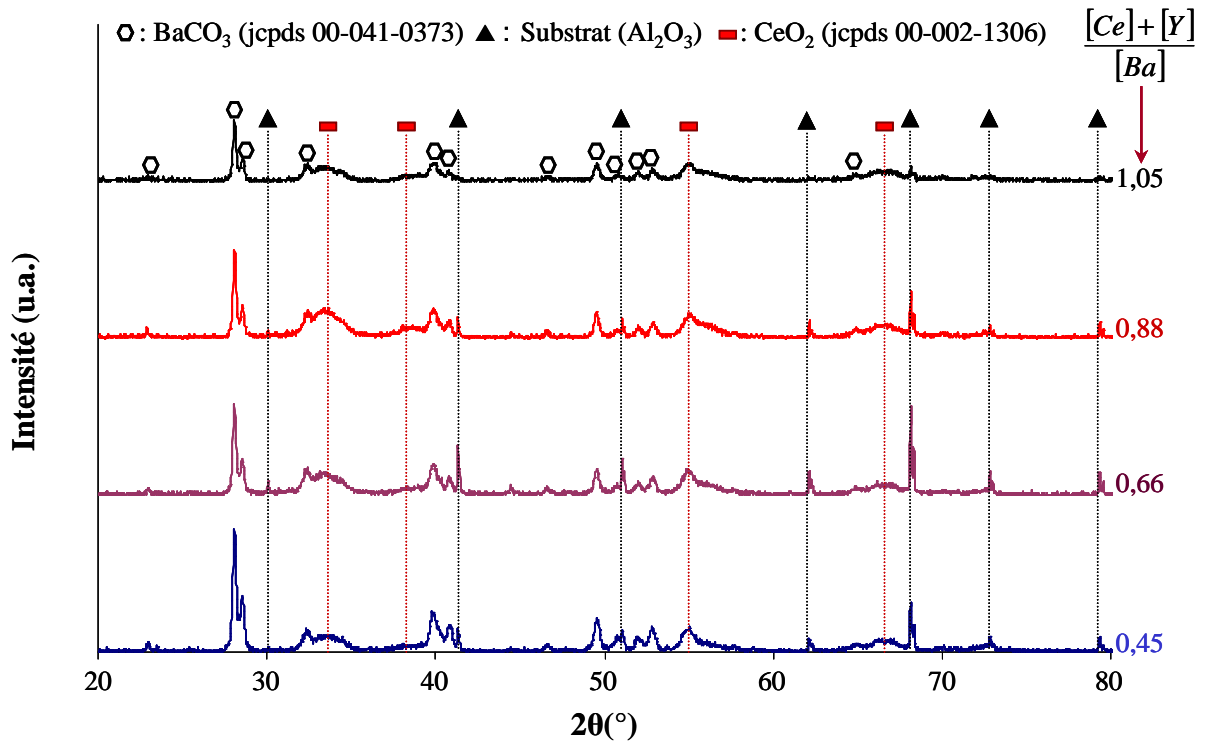


Figure III. 28 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) en fonction du rapport en éléments métalliques des films après un recuit à 873 K de 2h sous air

Enfin, pour mieux comprendre le rôle du phénomène de carbonatation sur la qualité de la couche possédant un rapport en éléments métalliques de 1,05, une observation MEB de la surface et du faciès de rupture est réalisée (figure III.29). Les micrographies de la surface et du faciès de rupture du film amorphe après un contact à l'air pendant 1 heure (figure III.29 a et d) montrent un aspect parfaitement dense, adhérent et une morphologie similaire à celle du substrat en alumine. L'épaisseur du film déterminée par MEB sur l'observation du faciès de rupture est environ 5,23  $\mu\text{m}$ , cette valeur est en accord avec les mesures déterminées par profilométrie tactile. L'observation MEB de la surface du film après un contact à l'air pendant 24 h (figure III.29.b) et après un recuit sous air à 873 K de 2 h (figure III.29.c) révèle une forte dégradation du film avec la présence de nombreuses fissures. La raison de cette évolution est bien plus visible sur l'observation du faciès de rupture du film (figure III.29 e et f). L'épaisseur du film est alors de 9,4  $\mu\text{m}$ , ce qui représente une expansion volumique de 80% en comparaison avec le film brut de sortie du réacteur. Cet accroissement est certainement provoqué par la réaction de carbonatation, conduisant à un aspect nodulaire de la surface et à sa dégradation.



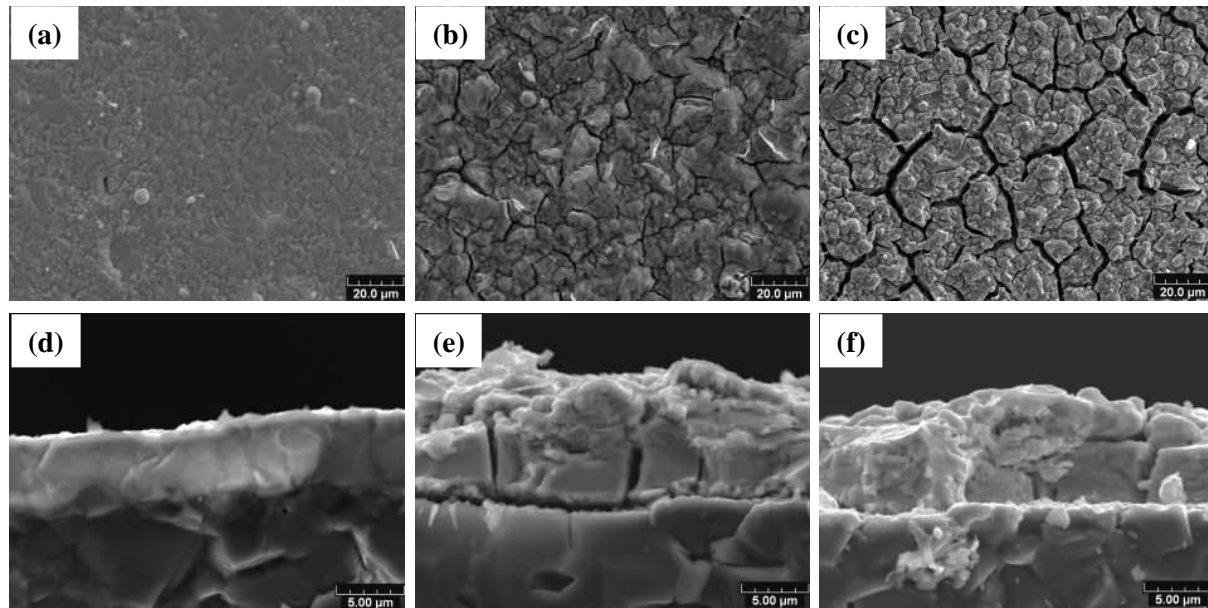


Figure III. 29 : Observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film élaboré sur le substrat en alumine avec le rapport en éléments métalliques de 1,05 brut d'élaboration [après un contact avec l'air pendant 1 h (a et d) et 24 h (b et e)] et après un recuit sous air à 873 K de 2 h (c et f) .

La littérature indique que malgré une faible stabilité thermodynamique des cérates vis-à-vis de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  égale à 1 atm. et aux températures inférieures à 1473 K [24], ces matériaux restent stable sous air (concentration en  $\text{CO}_2$  inférieure à 0,17 atm) [25]. Dans le cadre de ce travail, la qualité des revêtements de BCY10 a été rapidement altérée par la présence du  $\text{CO}_2$  de l'air. Par conséquent, ces premiers résultats mettent en évidence que le film amorphe semble plus réactif vis-à-vis de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  que dans son état cristallisé. En effet, l'analyse par DRX (voir la figure III.26) montre la présence du  $\text{BaCO}_3$  à la température ambiante après un contact avec l'air (soit pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 580 ppm). Par la suite, en raison de la forte réactivité des films amorphes vis-à-vis du contact avec l'air, un traitement de recuit au sein du réacteur de dépôt est conduit sur une nouvelle série d'expérience. La mise en place d'une résistance chauffante (voir la figure II.13) permet de réaliser des recuits sous vide.

#### III.3.3. Effet d'un traitement thermique sous vide

Les conditions générales d'élaboration employées pour la synthèse sont reportées dans le tableau III.3, alors que dans cette série d'expérience, l'intensité appliqué sur la cible Ce-Y est fixée à 1,33 A pour réaliser un film avec un rapport en éléments métalliques égal à 1,05. L'analyse EDS révèle que la composition est proche de celle souhaitée. La cristallisation du

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

film amorphe est réalisée sous un vide de  $5 \times 10^{-3}$  Pa pendant 2 heures aux alentours de 873 K au sein du réacteur de PVD.

Pour voir l'importance du traitement thermique sous vide sur la stabilité de la structure de type pérovskite, la figure III.30 montre l'analyse par DRX du film cristallisé sous vide. Cette analyse révèle la présence des raies caractéristiques de la structure pérovskite sans aucune phase parasite pour le film cristallisé sous vide (figure III.30). L'absence des raies caractéristiques de  $\text{BaCO}_3$  et de  $\text{CeO}_2$  après contact avec l'air prouve la plus grande stabilité du film BCY10 cristallisé que dans son état amorphe vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  présent dans l'air [26].

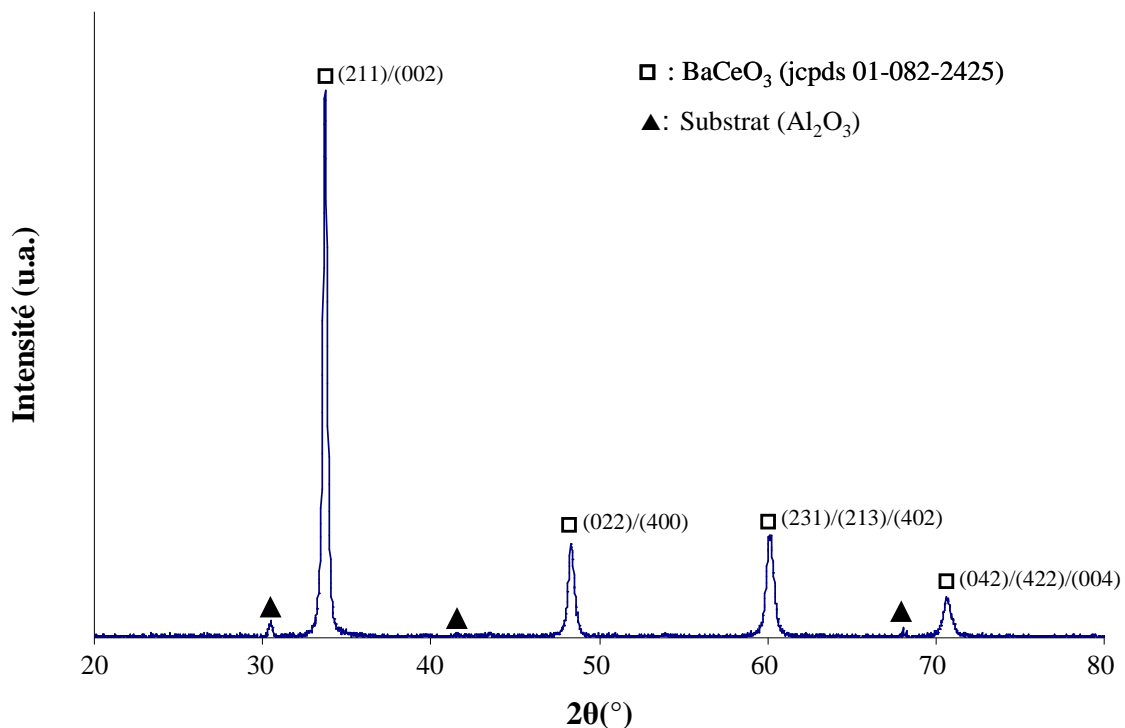


Figure III. 30 : Cliché de diffraction des rayons X collecté en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) du film élaboré sur un substrat en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un rapport en éléments métalliques  $(\text{Ce}+\text{Y})/\text{Ba}$  de 1,05 après un recuit à 873 K de 2 h sous un vide de  $5 \times 10^{-3}$  Pa.

L'effet du traitement thermique sous vide sur la qualité morphologique du revêtement de type pérovskite est conforté par l'observation MEB (figure III.31). Pour le film possédant un rapport en éléments métalliques de 1,05, l'observation MEB de la surface brute d'élaboration (figure III.31.a) et après un recuit sous vide à 873 K pendant 2 heures (figure III.31.b) indique que la couche reste couvrante après le recuit et que la topographie du film transcrit celle du substrat avec la présence de microfissures. L'observation du faciès de rupture du film brut d'élaboration (figure III.31.c) et après cristallisation sous vide (figure III.31.d) montre un aspect dense avec une épaisseur identique, de 5,20  $\mu\text{m}$  pour les deux

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

couches, au contraire de celle du film cristallisé à 873 K pendant 2 h sous air (voir la figure III.29) qui présentait une importante expansion volumique.

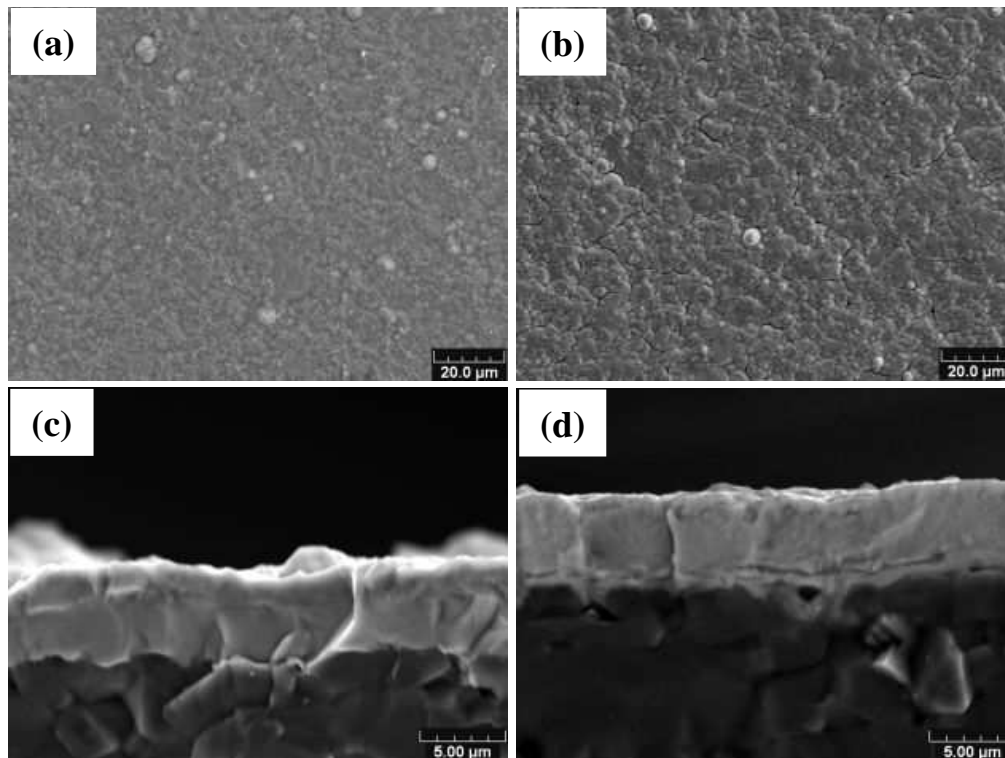


Figure III. 31 : Observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film élaboré sur un substrat en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un rapport en éléments métalliques  $[(\text{Ce}+\text{Y})/\text{Ba}] \approx 1,05$  après un recuit à 873 K de 2 h sous air [(a),(c)] et sous un vide de  $5 \times 10^{-3}$  Pa [(b),(d)].

Il apparaît évident que le film cristallisé sous vide n'est plus sensible à la réaction de carbonatation et que sa fissuration peut être provoquée par des contraintes thermiques. Ces contraintes sont généralement générées par la différence de coefficients d'expansion thermique du film et du substrat (voir le tableau II.2). Pour pallier ce problème, la mise en place d'un porte substrat chauffant autorise la réalisation d'un film cristallisé in situ aux alentours de 873 K.

#### III.3.4. Synthèse sur substrat chaud ( $T_{\text{substrat}} \approx 873$ K)

Les paramètres électriques pour obtenir le revêtement avec la composition souhaitée avec un porte substrat chauffant sont reportés dans le tableau III.4. La composition du film mesurée par EDS met en évidence que le film élaboré avec  $I_{\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}} = 1,33$  A donne un rapport en éléments métalliques de 0,77 au lieu de 1 obtenu lors de la synthèse sur substrat froid. Par conséquent, il faut augmenter l'intensité sur la cible de  $\text{Ce}_{0,90}\text{-Y}_{0,10}$  pour obtenir le

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

rapport en élément métallique de 1. Une intensité de 1,42 A dissipée sur la cible autorise l'obtention d'un rapport de 1,01 de teneur en éléments métalliques.

Débit d'argon (sccm)	50		
Débit d'oxygène (sccm)	4	Intensité de la cible de Ba (A)	1
Pression total (Pa)	~1,1	Fréquence (kHz)	220
Temps de dépôt (h)	3	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	2
Distance de tir ( $D_{C-S}$ ) (mm)	45	Intensité de la cible de $Ce_{0,90}Y_{0,10}$ (A)	1,33 et 1,42
Tension RF sur le substrat (V)	15	Fréquence (kHz)	300
		Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	1,6

Tableau III. 4 : Conditions d'élaborations des revêtements de BCY10 par co-pulvérisation des cibles métalliques de Ba et de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  sur les substrats chaud ( $T \approx 873$  K).

L'analyse structurale par DRX du film possédant la composition souhaitée, brut d'élaboration et après un recuit sous air à 873 K pendant 48 heures est reportée dans la figure III.32. Le film brut d'élaboration est cristallisé sous la structure de type pérovskite du  $BaCeO_3$  avec une orientation préférentielle selon les plans cristallographiques (022) et (400). Lors de la réalisation d'un traitement de recuit de 48 h sous air à 873 K, la structure du film reste stable et aucune raie caractéristique du  $BaCO_3$  et /ou de la  $CeO_2$  n'est observé. Le décalage des pics de diffraction vers les petits angles indique une relaxation des contraintes pendant le traitement de recuit à 873 K pendant 48 h et l'augmentation de la cristallisation avec le temps de recuit.

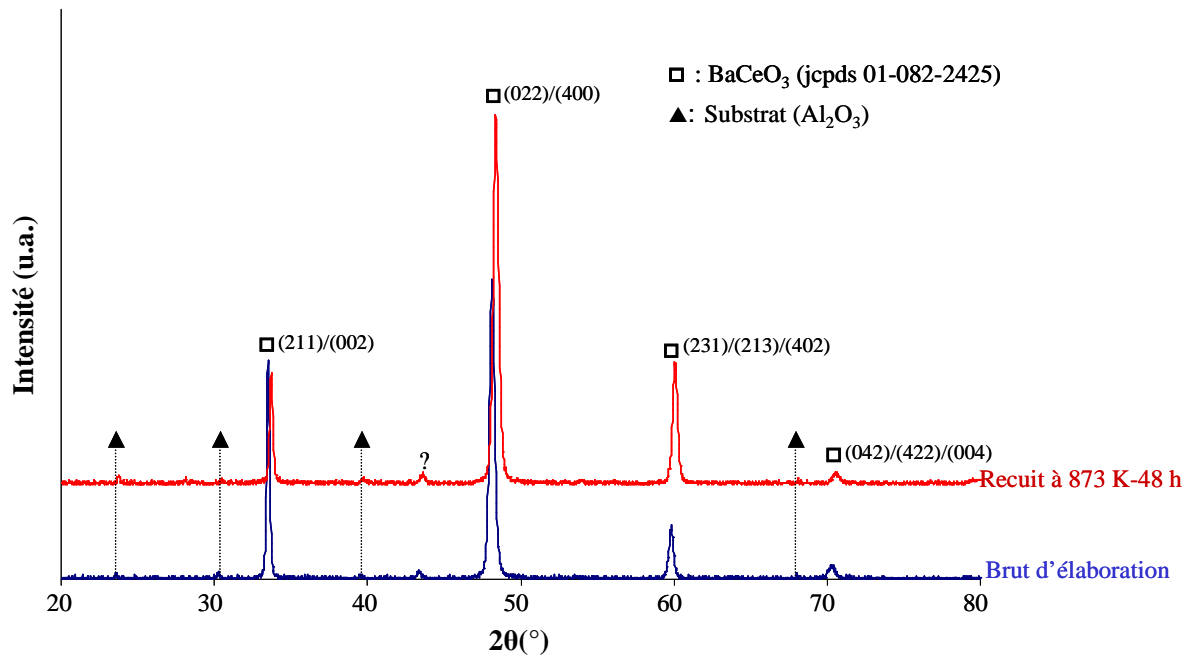


Figure III. 32 : Comparaison structurale du film ayant la composition souhaitée élaboré à l'aide d'un porte substrat chaud, brut d'élaboration et après un traitement de recuit ex-situ sous air à 873 K pendant 48 h.

L'observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film brut d'élaboration (figure III.33 a et c) et après un recuit à 873 K pendant 48 h (figure III.33 b et d) montre la présence d'un film dense, adhérent et couvrant. Le traitement thermique n'altère pas la qualité du film. L'épaisseur du film brut d'élaboration (figure III.33.c) et après le recuit (figure III.33.d) reste identique. Cette dernière est de 5,1µm, ce qui correspond à une vitesse de dépôt d'environ 1,70 µm.h<sup>-1</sup>.

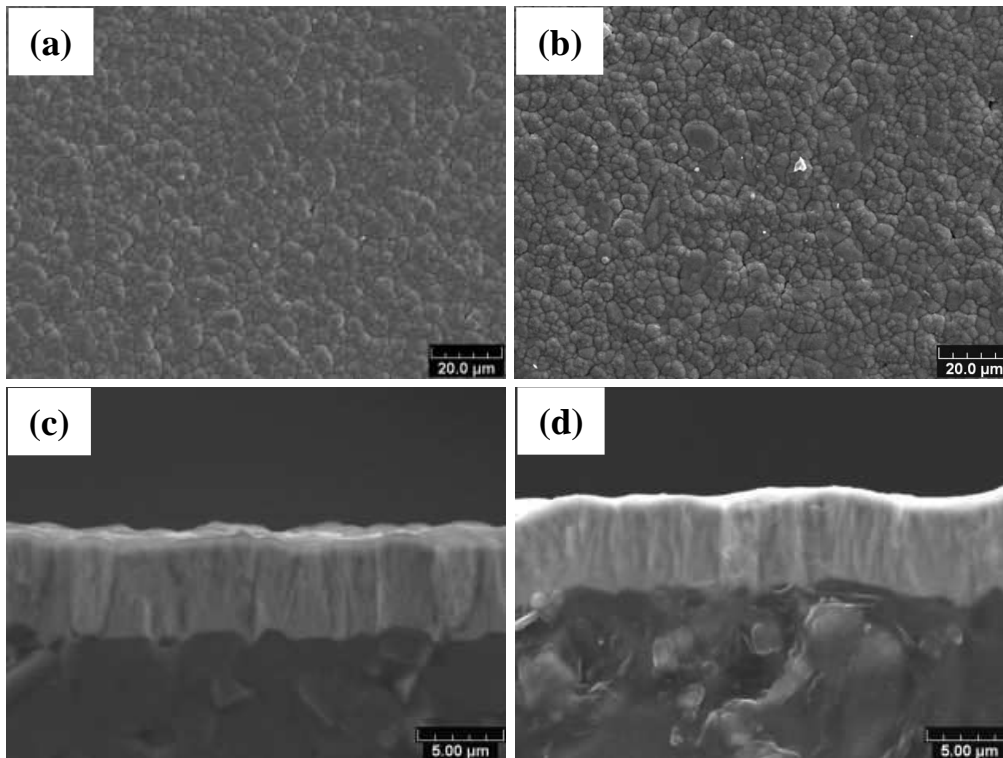


Figure III. 33 : Observation MEB de la surface et du faciès de rupture du film possédant la composition souhaitée déposé sur un substrat en alumine chauffé : brut d'élaboration [(a) et (c)] et après un recuit sous air à 873 K pendant 48 h [(b) et (d)].

### III.4. Conclusion

Des revêtements conducteurs protoniques de SZY16, de BZY16 et de BCY10 ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles métalliques de Sr, de Ba, de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  et de  $Ce_{0,90}Y_{0,10}$  en présence d'une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. Pour l'ensemble des films, les paramètres électriques ont été optimisés pour atteindre la composition souhaitée. L'ensemble des revêtements déposés sur substrat non chauffée sont amorphes bruts d'élaboration.

Les revêtements de SZY16 cristallisent sous la structure de type pérovskite après un recuit de 2 heures à 623 K sous air. L'observation de la surface et du faciès de rupture du film montre un aspect dense, adhérent et sans fissure.

Les couches de BZY16 cristallisent sous la structure cubique après un traitement de recuit de 2 heures à 423 K sous air, mais de nombreuses fissures engendrées par les contraintes de cristallisation apparaissent. Le phénomène de fissuration augmente avec la température de recuit. La mise en place d'un porte substrat chauffant ( $T_{\text{substrat}} \approx 523$  K) permet l'obtention d'un film cristallisé brut d'élaboration et sans fissuration malgré les différents traitements thermique ex-situ.

### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

Les revêtements de BCY10 nécessitent un traitement de cristallisation sous vide en raison de la forte réactivité du film amorphe avec le CO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère. Un traitement de recuit à 873 K pendant 2 h sous un vide de  $5 \times 10^{-3}$  Pa dans le réacteur a permis la cristallisation du dépôt sous la structure de type pérovskite. L'inconvénient d'un tel traitement thermique sous vide est la fissuration des films en raison des contraintes de dilatation thermiques générées par la différence de coefficient d'expansion thermique du film et du substrat. La mise en place d'un porte substrat chauffant ( $T_{\text{substrat}} \approx 873$  K) et la modification des paramètres électriques ont rendu possible la synthèse d'un dépôt de BCY10 sans fissures et stable vis-à-vis de l'atmosphère du laboratoire.

### III.5. Références

- [1] E. Aubry, M.N. Ghazzal, V. Demange, N. Chaoui, D. Robert, A. Billard, "Poisoning prevention of TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiN<sub>x</sub> diffusion barriers", *Surface and Coatings Technology*, **201** 18 (2007), 7706-7712.
- [2] P. Briois, A. Billard, "A comparison of electrical properties of sputter-deposited electrolyte coatings dedicated to intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Surface and Coating Technology*, **201** 3-4 (2006), 1328.
- [3] A. Billard, F. Perry, "Pulvérisation cathodique magnétron", *Techniques de l'Ingénieur*, M 1654 1- 17.
- [4] C.R. Aita, A.J. Purdes, R.J. Lad, P.D. Funkenbusch, "The effect of O<sub>2</sub> on reactively sputtered zinc oxide", *Journal of Applied Physics* **51** (1980), 5533-5536.
- [5] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, *Revêtements et traitements de surface*, ISBN 2-88074-405-9, (1998), 355-379.
- [6] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, ISBN 0-471-07828-X, (1980), 178-270.
- [7] D. Horwat, A. Billard, "Sodium superionic conductor sputter-deposited coatings", *Ionics* **11** 1-2 (2005), 120-125.
- [8] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, X. Yao, "Preparation of metal-organic decomposition-derived strontium zirconate dielectric thin films", *Applied Surface Science* **12** (2003), 244-249.
- [9] F. Sanchette, A. Billard, C. Frantz, "Mechanically reinforced and corrosion-resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings", *Surface and Coatings Technology* **98** (1998), 1162-1168.
- [10] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, "Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>", *Solid State Ionics* **138** (2000), 91-98.
- [11] N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, "Operating properties of solid oxide fuel cells using BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society* **143** 6 (1996), 1886-1890.
- [12] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, "Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates", *Solid State Ionics* **61** (1993), 65-69.
- [13] R.C.T. Slade, S.D. Flinta, N. Singh, "Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates", *Solid State Ionics* **82** (1995), 135-141.
- [14] K.D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications", *Solid State Ionics*, **97** 1-4 (1997), 1-15.
- [15] R.B. Cervera, Y. Oyama, S. Yamaguchi, "Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> by sol-gel method", *Solid State Ionics* **178** (2007), 569-574.
- [16] E. Aubry, P. Miska, L. Gicleux, A. Mézin, V. Demange, A. Billard, "Microstructural and photocatalytic properties distribution of TiO<sub>2</sub> coatings reactively sputtered as a function of the



### Chapitre III. Synthèse des revêtements conducteurs protoniques

substrate position relatively to the Ti target”, *Surface and Coating Technology* **202** (2008), 4980-4985.

[17] A. Billard, C. Frantz, “Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by D.C. reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coating Technology* **59** (1993), 41-47.

[18] A. Billard, F. Perry, C. Frantz, “Stable and unstable conditions of the sputtering mode by modulating at low frequency the current of a magnetron discharge”, *Surface and Coating Technology* **94/95** (1997), 345-351.

[19] T. He, C.L. Jia, P. Ehrhart, P. Meuffels, “On the preparation and microstructure of Y-doped BaCeO<sub>3</sub> perovskite thin films”, *Solid State Ionics* **89** (1996), 9-12.

[20] S. Tao, J.T.S. Irvine, “Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C”, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007), 3493-3503.

[210] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurai, H. Yugami, “The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> proton conductor”, *Solid State Ionics* **177** (2006), 2381-2384.

[22] N. Zakowsky, S. Williamson, J.T.S. Irvine, “Elaboration of CO<sub>2</sub> tolerance limits of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolytes for fuel cells and other applications”, *Solid State Ionics* **176** (2005), 3019-3026.

[23] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, “Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.90</sub>Y<sub>0.10</sub>O<sub>3-α</sub>”, *Solid State Ionics* **110** (1998), 103-110.

[24] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C.V. Miltenburg, H.A.J. Oonk, “Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide”, *Solid State Ionics* **61** (1993) 83-91.

[25] F. Chen, O.T. Sørensen, G. Meng, D. Peng, “Chemical stability study of BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> high-temperature proton-conducting ceramic”, *Materials Science* **7** (1997), 481-485.

[26] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C.V. Miltenburg, H.A.J. Oonk, “Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide”, *Solid State Ionics* **61** (1993), 83-91.

*Quatrième chapitre ...*



# Quatrième chapitre :

## Propriétés électriques

<b>IV.1. Détermination de la cellule test .....</b>	<b>102</b>
<b>IV.1.1. Quel type de configuration choisir pour les mesures :</b>	
<b>mode transversal ou co-planaire ? .....</b>	<b>102</b>
<b>IV.1.2. Optimisation des collecteurs de courant .....</b>	<b>109</b>
<b>IV.2. Propriétés de conduction du SZY16.....</b>	<b>117</b>
<b>IV.2.1. Etude du comportement électrique du film sous air.....</b>	<b>117</b>
<b>IV.2.2. Comparaison des propriétés du film avec une pastille frittée .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.2.3. Influence de l'atmosphère sur la conduction au sein du film.....</b>	<b>124</b>
<b>IV.3. Analyse du BZY16 .....</b>	<b>125</b>
<b>IV.3.1. Mesure de la conductivité sous air du film de BZY16 .....</b>	<b>125</b>
<b>IV.3.2. Synthèse et caractérisation de pastilles frittées de BZY16 :</b>	
<b>influence du taux de ZnO .....</b>	<b>127</b>
<b>IV.3.3. Comparaison des propriétés du film avec la pastille</b>	
<b>frittée contenant 1 pds.% de ZnO .....</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.4. Effet de l'atmosphère sur la conduction au sein du film .....</b>	<b>141</b>
<b>IV.4. Comparaison des films de SZY16 et de BZY16 .....</b>	<b>142</b>
<b>IV.5. Conclusion .....</b>	<b>145</b>
<b>IV.6. Références.....</b>	<b>147</b>



## Chapitre IV. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe (SIC). Dans un premier temps, il faut définir la configuration optimale de la cellule de test pour mener les caractérisations. Une fois la cellule expérimentale déterminée, les différents films synthétisés au cours du chapitre III seront étudiés du point de vue de leur conduction.

### IV.1. Détermination de la cellule test

#### IV.1.1. Quel type de configuration choisir pour les mesures : mode transversal ou co-planaire ?

Il est possible de caractériser les propriétés de conduction électrique d'un film en utilisant une cellule en configuration coplanaire (figure IV.1.a) ou en mode transverse (figure IV.1.b). La préparation de la cellule transversale nécessite trois étapes : dans un premier temps, la synthèse d'un collecteur de courant sur l'ensemble de la surface du support (environ 200 nm d'épaisseur), puis le matériau à caractériser et enfin un autre collecteur de courant (épaisseur aux alentours de 200 nm et de surface 1 mm<sup>2</sup>). Au contraire, la cellule coplanaire ne fait appel qu'à deux étapes : la synthèse du conducteur protonique et les deux collecteurs de courant (épaisseurs d'environ 200 nm).

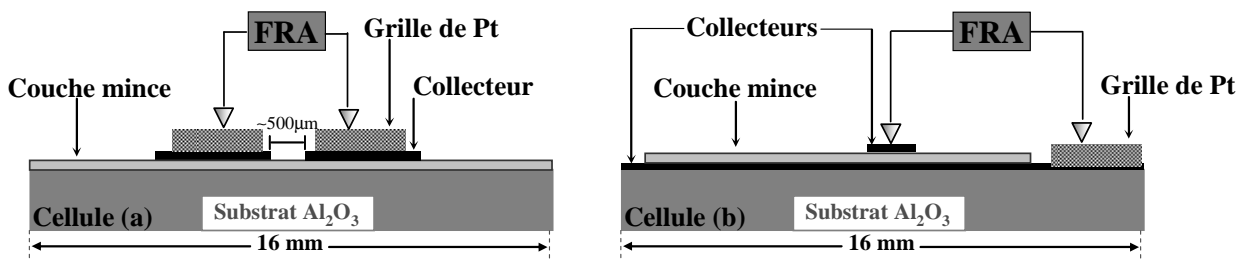


Figure IV. 1 : Schéma représentatif des cellules expérimentales : configuration planaire(a) et configuration transversale (b)

Au vu de ses propriétés catalytiques et chimiques, le Pt présente un avantage certain pour être employé dans les dispositifs électrochimiques dont font partie les piles à combustible [1-2]. Dans une première partie, les collecteurs de courant en Pt sont choisis et sont déposés par pulvérisation cathodique à partir d'une cible métallique de Pt. Les conditions de décharge sont les suivantes : un débit d'argon ( $D_{Ar}$ ) de 25 sccm peut assurer une pression de 0,5 Pa. L'intensité appliquée à la cible est de 0,5 A pulsée à 100 kHz ( $T_{off} = 2 \mu s$ ) pendant 20 minutes. Le conducteur protonique est le film de SZY16 dont les paramètres de dépôts

## Chapitre IV. Propriétés électriques

sont : un débit d'argon de 50 sccm et un débit d'oxygène de 6,5 sccm qui peuvent assurer une pression de travail d'environ 1 Pa. L'intensité dissipée sur la cible de Sr est de 1,7 A pulsée à 350 kHz ( $T_{\text{off}} = 1,4 \mu\text{s}$ ) et celle de la cible de  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}$  vaut 0,47 A pulsée à 50 kHz ( $T_{\text{off}} = 5 \mu\text{s}$ ). Les films de  $7,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur possédant une composition proche de celle souhaitée sont déposés pendant 11 h sur des pastilles en alumine recouvertes ou pas d'un collecteur en Pt. Les échantillons ont subi un traitement thermique de recuit à 773 K pendant 2 h afin de cristalliser le revêtement à caractériser.

Les mesures d'impédance sont conduites sous de l'air statique et sur une gamme de température allant de 426 à 881 K. Une mesure des propriétés électriques est effectuée tous les 35 K avec une attente de mise à l'équilibre thermique de 20 minutes pour chaque température. L'amplitude du signal alternatif imposé est de 50 mV avec une gamme de fréquence variant de 13 MHz à 5 Hz. La représentation dans un diagramme de Nyquist (figure IV.2) révèle une seule contribution relative au film dans le domaine des hautes fréquences. Ce comportement diffère de celui des matériaux céramiques qui présentent généralement deux contributions, l'une relative au grain et l'autre au joint de grain [3]. Cette modification est souvent attribuée à la présence de grains nanométriques et/ou à la faible épaisseur du matériau [4,5]. La détermination des grandeurs électriques est réalisée par l'ajustement des points expérimentaux avec un circuit électrique équivalent sous le logiciel Zview. Le modèle théorique employé est un circuit R//CPE suivi d'un Warburg monté en série (figure IV.2).

La figure IV.3 montre la comparaison de la conductance du film de SZY16 dans un plan d'Arrhenius, déterminée en appliquant les configurations planaire et transversale. Le film étudié selon la configuration planaire présente une énergie d'activation plus faible que celle du film caractérisé avec la configuration transversale (figure IV.3). Néanmoins, du point de vue des propriétés électriques, le film est très résistant lors de l'emploi de la configuration planaire pour la caractérisation. Le film cristallisé de façon ex-situ est testé avec la configuration transverse (figure IV.3) et possède une énergie d'activation de 0,73 eV. Cette valeur est en accord avec les mesures rapportées par Gharbage *et al.*:  $0,7 \leq E_a \text{ (eV)} \leq 0,8$  [6].

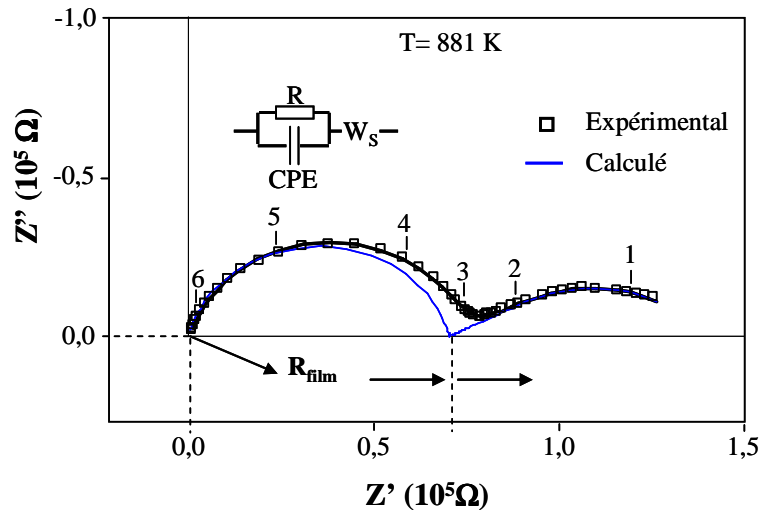


Figure IV. 2 : Diagramme de Nyquist enregistré à 881 K pour le film de SZY16 déposé sur un substrat en alumine poli miroir avec la cellule (b) (après cristallisation ex-situ à 773 K pendant 2 h). Le logarithme de la fréquence imposé est reporté sur le graphique.

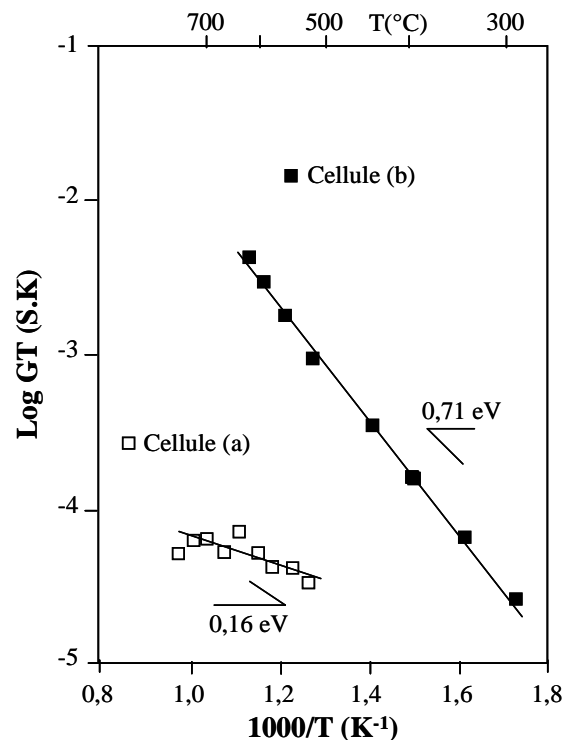


Figure IV. 3 : Comparaison de la conductance du film de SZY16 en fonction du type de cellule employée (cellule co-planaire (a) et cellule transversale (b)).

Les valeurs de la conductance obtenue sont plus faibles dans le cas de la configuration planaire que transverse ( $G = 4,6 \times 10^{-6}$  S pour la configuration transverse et  $G = 9 \times 10^{-9}$  S pour la configuration planaire à 881 K). A la vue de ces résultats, il apparaît qu'une caractérisation des films en mode transverse est préférable. En considérant le facteur géométrique pour une cellule symétrique, avec des collecteurs de  $1 \text{ mm}^2$  de surface et une épaisseur du conducteur protonique de  $7,5 \text{ }\mu\text{m}$ , la conductivité est d'environ  $3,5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à 881 K.



## Chapitre IV. Propriétés électriques

De plus, il est important de vérifier l'influence de la topographie du substrat sur la réponse électrique des films. Pour ce faire, une nouvelle série d'échantillons est réalisée avec la configuration transverse sur des substrats en alumine rugueux et poli miroir. Les mesures d'impédance sont conduites selon le même mode opératoire que précédemment. Les films sont amorphes et lors de leur caractérisation, il apparaît un certain nombre de "cassures" dans le diagramme d'Arrhenius (figure IV.4), au contraire de la caractérisation d'un film préalablement cristallisé à 773 K pendant 2 heures (figure IV.3 cellule b). Cette observation est la conséquence de la cristallisation du film au cours de la caractérisation électrique. Le film déposé sur un substrat rugueux présente des propriétés de conductance légèrement supérieures mais de façon à peine significative.

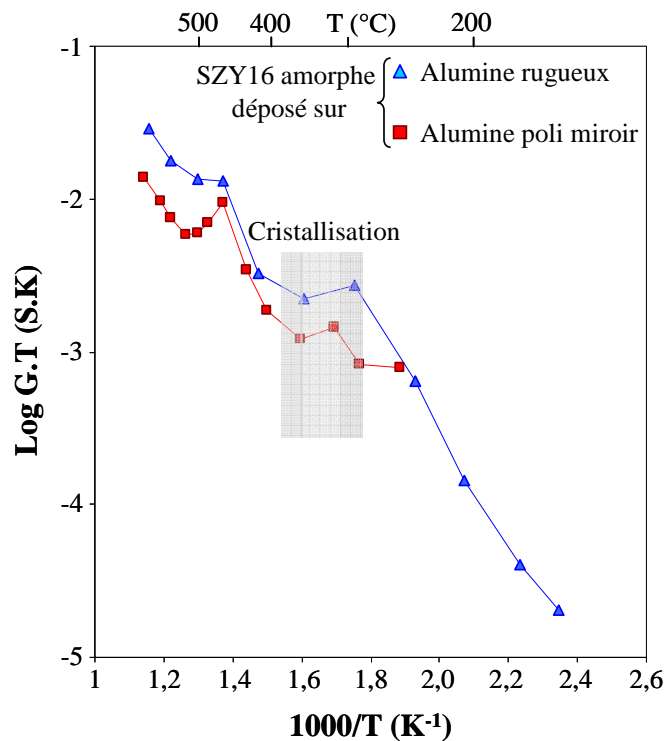


Figure IV. 4 : Diagramme d'Arrhenius de la conductance du film de SZY16 enregistré sous air sec pour les films amorphes déposés sur différents substrats en alumine.

Une étude par thermodiffraction sur le film de SZY16 déposé sur le substrat en alumine avec le rapport en éléments métalliques de 1,05 a été réalisé en collaboration avec le Dr. Gwenaël Corbel du Laboratoire des Oxydes et des Fluorure du Mans (figure IV.5). Cette dernière montre bien l'évolution cristallographique avec la température. Une série de 76 diffractogrammes est enregistrée de 573 à 1323 K avec une acquisition tous les 10 K. Il apparaît que la cristallisation commence vers 583-593 K. De 673 à 1023 K, le pic principal de  $\text{SrZrO}_3$  ne varie pratiquement pas alors que les pics associés à des phases parasites ont leur

## Chapitre IV. Propriétés électriques

intensité qui augmente avant de diminuer au-delà de 1023 K. Il semblerait que la diminution de l'intensité de ces pics soit corrélée à la cristallisation importante de  $\text{SrZrO}_3$  au-delà de 1023 K. Les phases parasites ne sont pas a priori constituées d'oxydes élémentaires de type  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La diminution de la conductance observée sur la figure IV.4 au dessous de  $10^3/T = 1,4$  est probablement liée à l'apparition de ces phases parasites. A 1323 K, la phase majoritaire est de type  $\text{SrZrO}_3$  mais il subsiste toujours une phase inconnue qui n'apparaît qu'au-delà de 1213 K.

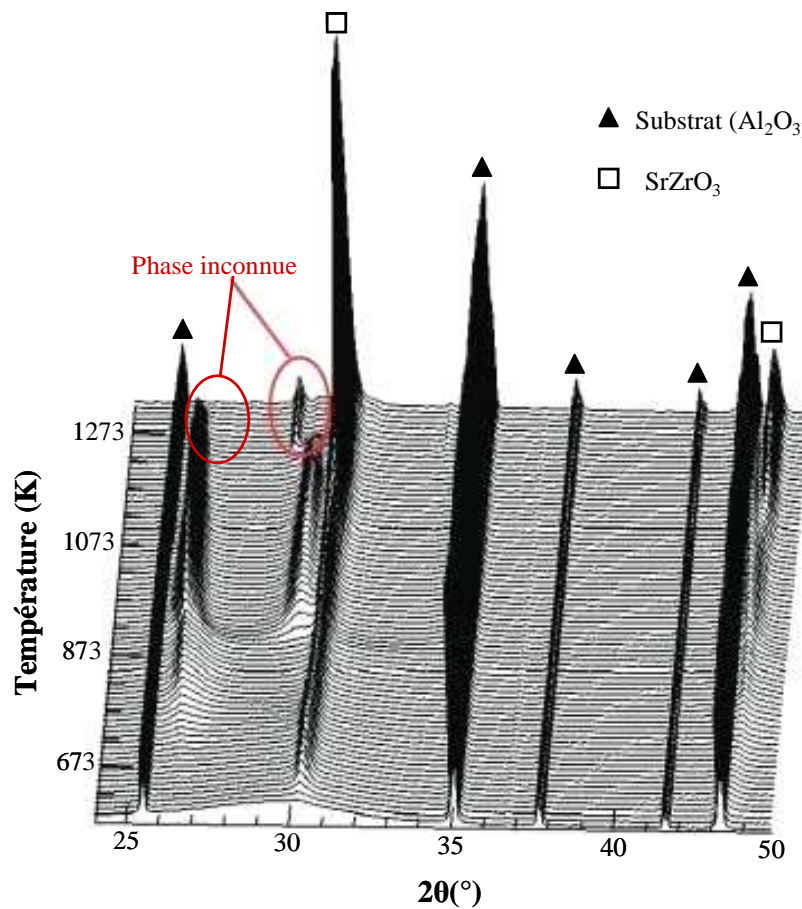


Figure IV. 5 : Diffractogramme des rayons X réalisés en température sur le film de SZY16 sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta/\theta$ ) avec une anticathode en cuivre

Enfin, Les mesures d'impédance sont menées dans les mêmes conditions que précédemment mais sous différentes atmosphères (air statique, argon, air humide avec 0,1 atm. d' $\text{H}_2\text{O}$ ). La figure IV.6 montre l'évolution des spectres d'impédance en représentation de Nyquist enregistrés à 881 K en fonction de l'atmosphère. Le film est déposé sur un substrat en alumine poli miroir et cristallisé à 673 K pendant 2 heures avant le test électrochimique. Au-dessus de 673 K, les spectres d'impédance présentent deux demi-cercles bien distincts. Le

## Chapitre IV. Propriétés électriques

demi-cercle relatif au domaine des hautes fréquences correspond à la réponse de l'électrolyte avec un décentrage par rapport à l'axe réel d'environ  $20^\circ$  et pour le domaine des basses fréquences (inférieure à 1000 Hz), la réponse est attribuée aux phénomènes aux électrodes. L'impédance du film est similaire pour les milieux gazeux composés d'argon ou d'air. En revanche, la présence d'eau fait fortement diminuer cette dernière (i.e augmentation de la conduction ionique).

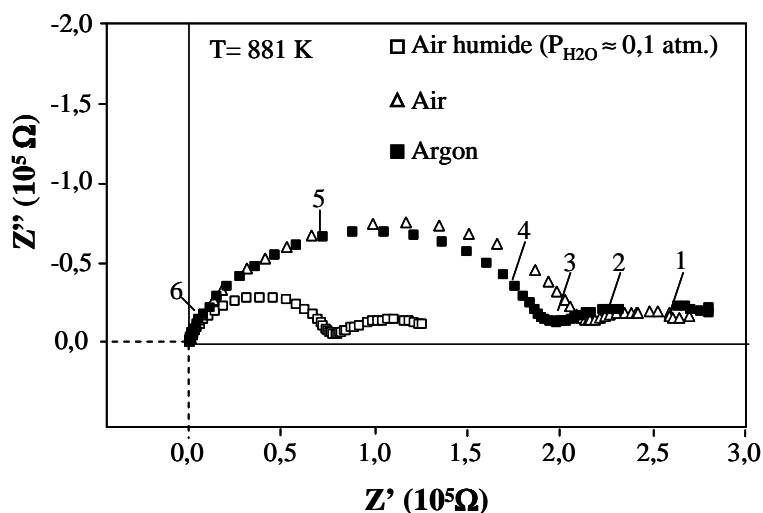


Figure IV. 6 : Diagrammes de Nyquist enregistrés à 881K pour un film déposé sur un substrat en alumine poli miroir et cristallisé de façon ex-situ à 773 K pendant 2h en fonction de l'atmosphère

La figure IV.7 montre la représentation dans le plan d'Arrhenius des mesures électriques obtenues sous air, sous argon et sous air humide avec une pression partielle d'eau de 0,1 atm. En raison de la cristallisation ex-situ des films avant la phase de test, la conductance évolue de manière linéaire, avec une énergie d'activation de 0,73 eV sous air et sous argon. Par contre, la présence de deux domaines est rencontrée sous air humide. Dans la région des basses températures ( $T < 773$  K), la conductance du film est légèrement plus faible sous air humide que sous air et sous argon. L'énergie d'activation similaire dans des atmosphères humide ou non indique le même type de mécanisme de conduction à basse température. Au-dessus de 773 K, la pente de la courbe est modifiée, traduisant un changement de la nature et/ou de la concentration des charges transportées [7]. Ce comportement a été déjà observé pour les céramiques de  $\text{SrZrO}_3$  substituées par de l'yttrium [8] et/ou de l'indium [9]. Au sein de la littérature, la conductivité à basse température est attribuée à la mobilité des protons interstitiels et la conductivité pour des températures supérieures à 973 K est celle de la conduction des trous [8-9]. La conductivité dans la gamme de la température comprise entre 773 et 973 K, peut être due à la contribution des lacunes d'oxygène, des trous et/ou des protons interstitiels en fonction de la nature de l'atmosphère.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

Par conséquent, pour les basses températures ( $T < 773$  K), le film est essentiellement un conducteur de proton avec une énergie d'activation de 0,71-0,73 eV. Cependant, en présence de vapeur d'eau, l'augmentation de l'énergie d'activation et la diminution de la conductance traduit une plus faible conduction qui n'est pas en accord avec la représentation dans le plan de Nyquist (figure IV.6). Ce comportement peut s'expliquer par une modification du collecteur de courant. Les énergies d'activation obtenues dans les différentes conditions sont reportées dans le tableau IV.1.

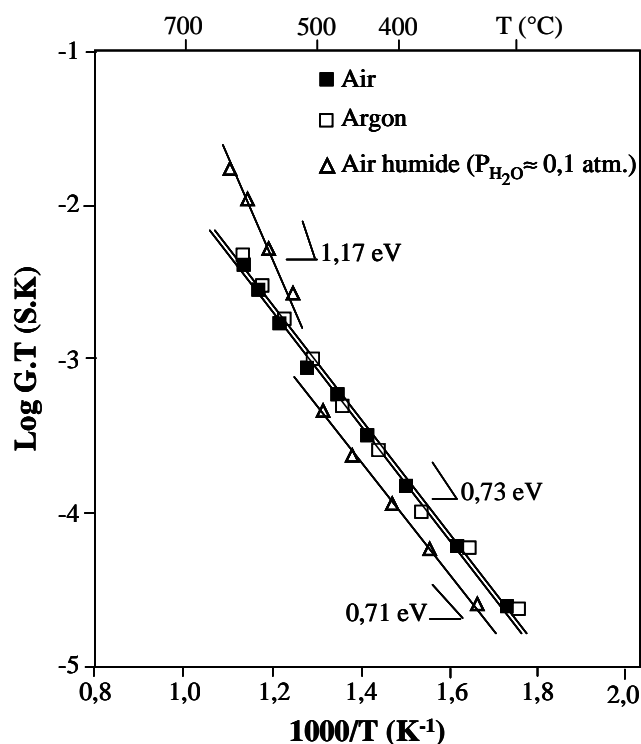


Figure IV. 7 : Diagramme d'Arrhenius de la conductance enregistrée sous différentes atmosphères pour le film déposé sur le substrat en alumine poli miroir et cristallisé ex-situ à 773K pendant 2h.

<i>état cristallin</i>	<i>substrat</i> ( $Al_2O_3$ )	<i>atmosphère</i>	<i>énergie d'activation (eV)</i>
Film cristallisé	Poli miroir	Air	0,73
		Argon	0,73
		air/H <sub>2</sub> O ( $T < 773$ K)	0,71
		air/H <sub>2</sub> O ( $773 < T < 973$ K)	1,17
Film amorphe	Poli miroir	Air	0,35 (valeur moyenne)
	Rugueux	Air	0,45 (valeur moyenne)

Tableau IV. 1 : Valeurs des énergies d'activation calculées à partir des données d'impédance en fonction de l'état cristallin du film, de la topographie du substrat et de l'atmosphère.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

A la vue de ces premiers résultats, il semble nécessaire "d'éduquer" les matériaux en termes de stabilité vis-à-vis de la température avant de mener le test électrochimique. La cellule expérimentale pouvant convenir à la caractérisation des films minces obtenus par pulvérisation cathodique magnétron est en configuration transverse. Il reste néanmoins à optimiser le collectage du courant et ce dernier point sera traité dans le prochain paragraphe.

### IV.1.2. Optimisation des collecteurs de courants

Malgré les bonnes propriétés catalytiques et chimiques du Pt, de nombreuses études sont menées sur son remplacement en raison de son coût, mais également pour des problèmes de stabilité sous certaines conditions [10-11]. En effet, ce matériau présente une évolution microstructurale importante lors d'un emploi de longue durée à des températures élevées (dès 773 K) lié à un processus de coalescence des grains, connu sous le nom de mécanisme d'Ostwald-Ripening [12]. Les matériaux proposés au sein de la littérature sont des alliages bimétalliques (Pt-X avec X= Ni, Co, Ti, Zn, Cu, W, Fe ... [12-17] présentant au moins un composé intermétallique stable sur une grande plage de température. Parmi les différentes possibilités proposées dans la littérature, il semble que les alliages de Pt-Ti offrent un bon compromis entre la stabilité chimique et l'activité catalytique. Ces alliages possèdent une bonne stabilité chimique due à des liaisons chimiques fortes entre les atomes de Pt et de Ti ( $\Delta H_{\text{formation}} < 0$ ), une activité catalytique quatre fois plus importante que le Pt pur vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène, et un bon comportement vis-à-vis de la corrosion en milieu acide [15, 18-20].

La figure IV.8 représente le diagramme de phases de l'alliage binaire Pt-Ti [21]. Ce diagramme montre que ce système possède plusieurs composés intermétalliques stables dans le domaine d'application des piles à combustible de type PCFCs-SOFCs. Le composé d'Engel-Brewer, de composition chimique  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ , offre des propriétés électroniques, catalytiques et structurales intéressantes [19]. De plus, la phase gamma ( $\gamma$ ) est une phase dérivant de l'intermétallique d'Engel-Brewer avec des teneurs en Pt pouvant atteindre 81 at.%. Cette dernière présente également des propriétés intéressantes en vue d'un emploi en tant qu'électrode. Cette phase cristallise sous une structure de type  $\text{AuCu}_3$  (cubique à faces centrées) pour une composition chimique  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  avec les atomes de Ti placés aux sommets du cube et le Pt au centre des faces. Pour un excès de Pt, les atomes de Pt se substituent aux atomes de Ti [22].

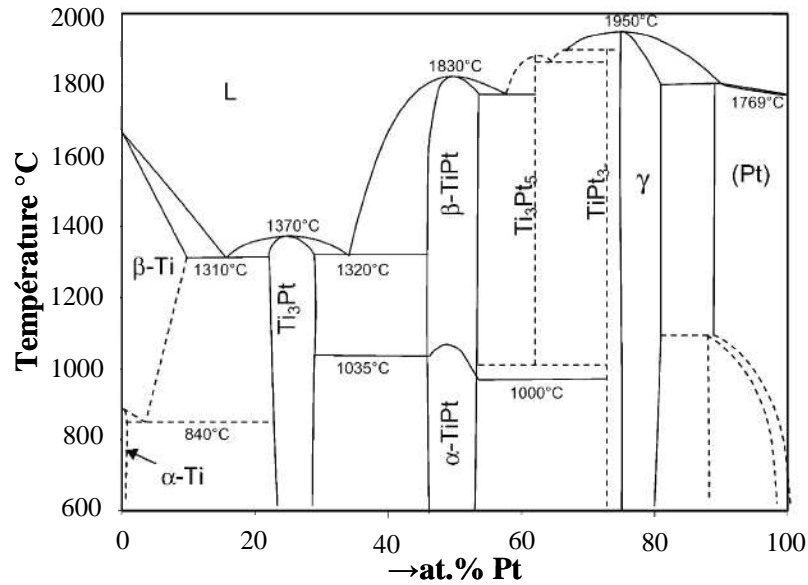


Figure IV. 8 : Diagramme de phases de l'alliage binaire Pt-Ti [21]

Dans la suite de cette partie, les propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de  $Pt_{1-x}Ti_x$  ( $0 \leq x \leq 0,47$ ) déposés par pulvérisation cathodique magnétron sont décrites avec une attention particulière portée sur l'effet de la température. Les revêtements de  $Pt_{1-x}Ti_x$  sont élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron de cibles métalliques de Pt et de Ti au sein d'une atmosphère neutre d'argon. Les revêtements sont déposés sur des substrats en alumine et sur des lames de verre. Le tableau IV.2 présente les conditions de synthèse des films. Le débit d'argon est fixé à 25 sccm, assurant ainsi une pression totale de 0,5 Pa au sein de l'enceinte. Afin d'obtenir la composition de l'intermétallique, il faut ajuster le rapport de flux de vapeurs métalliques des cibles de Ti et de Pt en modifiant l'intensité de chaque cible. En raison du fort taux de pulvérisation du Pt vis-à-vis de celui du Ti, l'intensité sur la cible de Pt est constante avec une valeur de 0,2 A pulsée à 100 kHz et l'intensité appliquée à la cible de Ti est modifiée sur un domaine allant de 0 à 1 A pulsée à 150 kHz.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

Débit d'argon (sccm)	25		
Pression total (Pa)	0,5	Intensité de la cible de Pt (A)	0,2
		Fréquence (kHz)	100
Temps de dépôt (min)	10	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	2
Distance de tir ( $D_{C-S}$ ) (mm)	45	Intensité de la cible de Ti (A)	0-1
		Fréquence (kHz)	150
Tension RF sur le substrat (V)	15	Temps mort ( $T_{off}$ ) ( $\mu$ s)	3,3

Tableau IV. 2 : Conditions d'élaborations des revêtements de  $Pt_{1-x}Ti_x$

La figure IV.9 montre l'évolution du pourcentage atomique de Ti obtenu par l'analyse EDS dans la composition des films en fonction de l'intensité appliquée à la cible de Ti. Dans une atmosphère neutre, le flux de particules est directement relié à l'intensité appliquée à la cible. Par conséquent, la teneur en Ti dans le film augmente linéairement avec l'intensité appliquée sur la cible de Ti pour une intensité fixe de la cible de Pt égale à 0,2 A.

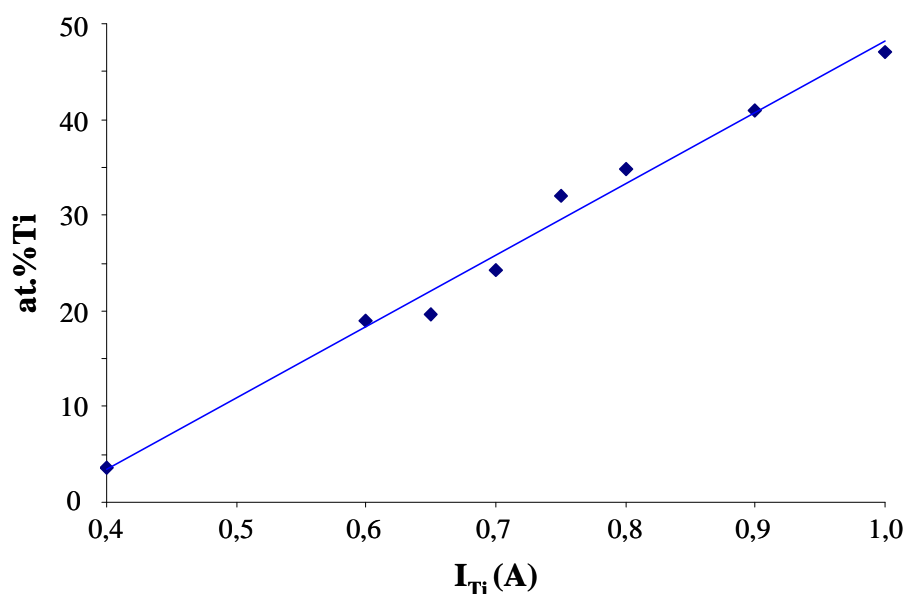


Figure IV. 9 : Evolution du pourcentage atomique en Ti dans la composition des films de  $Pt_{1-x}Ti_x$  en fonction de l'intensité appliquée sur la cible de Ti pour une intensité fixe de 0,2 A / 100 kHz dissipée sur la cible de Pt.

L'analyse par DRX (figure IV.10) montre que les films bruts d'élaboration sont amorphes et des traitements thermiques d'une durée de 2 heures dans le domaine d'utilisation des PCFCs et/ou des SOFCs sont alors conduits pour déterminer la structure et la température de cristallisation (673 et 1173 K). La température de début de cristallisation des films dépend de la concentration en Ti ; elle s'étend sur une plage allant de 673 à 873 K, respectivement

## Chapitre IV. Propriétés électriques

pour le Pt pur et le Pt avec 47 at. % de Ti. Dans le cas du Pt pur et du Pt avec 4 at.% de Ti, les films sont cristallisés brut d'élaboration sous la structure cubique à faces centrées. Pour les films contenant de 19 à 47 at.% de Ti, la cristallisation débute à partir de 873 K. Pour une substitution allant de 19 à 25 at.% de Ti, la structure cristalline est identique à celle de l'alliage AuCu<sub>3</sub> (cfc) [22]. Cette observation est en accord avec les prédictions du diagramme de phases Pt-Ti (figure IV.8). En effet, pour ces compositions, le matériau se trouve dans le domaine d'existence de la phase gamma du diagramme de phases. Les raies de diffraction sont légèrement décalées vers la droite sur la gamme allant de 4 à 24 at.% Ti (figure IV.11) traduisant une diminution du paramètre de maille de la structure cristalline. Cependant, les atomes de Pt (rayon atomique = 0,139 nm) sont plus petits que les atomes de Ti (rayon atomique = 0,147 nm). Par conséquent, le paramètre de maille devrait croître avec l'enrichissement en Ti. Cette évolution inverse est due à la liaison interatomique Pt-Ti, plus courte que celle de Pt-Pt [22] en raison de la forte attraction entre le Pt et le Ti. Pour les films avec une teneur en Ti supérieure à 24 at.%, la structure correspond à la phase intermétallique Pt<sub>3</sub>Ti. Les autres composés intermétalliques (Pt<sub>5</sub>Ti et PtTi) ne sont pas observés, laissant ainsi présager que l'excès de titane est certainement libre dans la structure du Pt<sub>3</sub>Ti. En effet, pour des teneurs en Ti supérieures à 32 at. %, il y a apparition du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) lors du recuit (figure IV.12). Ces observations sont en accord avec les travaux de Spencer *et al.* [22] qui ont montré qu'il est possible de substituer les atomes de Pt par des atomes de Ti jusqu'à une concentration de 25% et que pour des teneurs plus importantes, les atomes de Ti sont libres dans la maille cristalline.



## Chapitre IV. Propriétés électriques

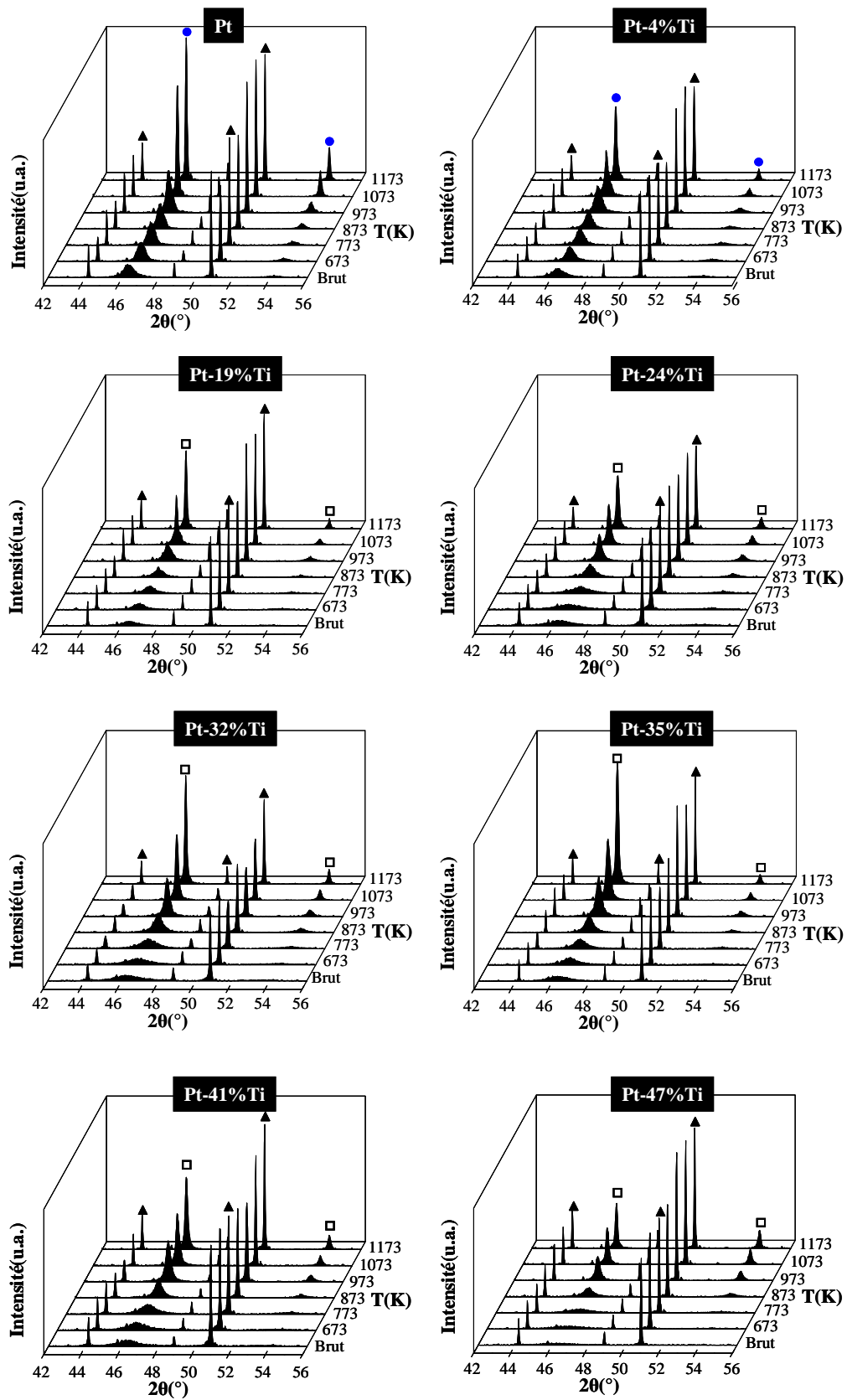


Figure IV. 10 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en configuration  $\theta$ - $2\theta$  des films de Pt-Ti en fonction de la température de recuit pendant 2h sous air et de la teneur en Ti [(● : Pt), (■ :  $Pt_3Ti$ ), (▲ : Alumine)].

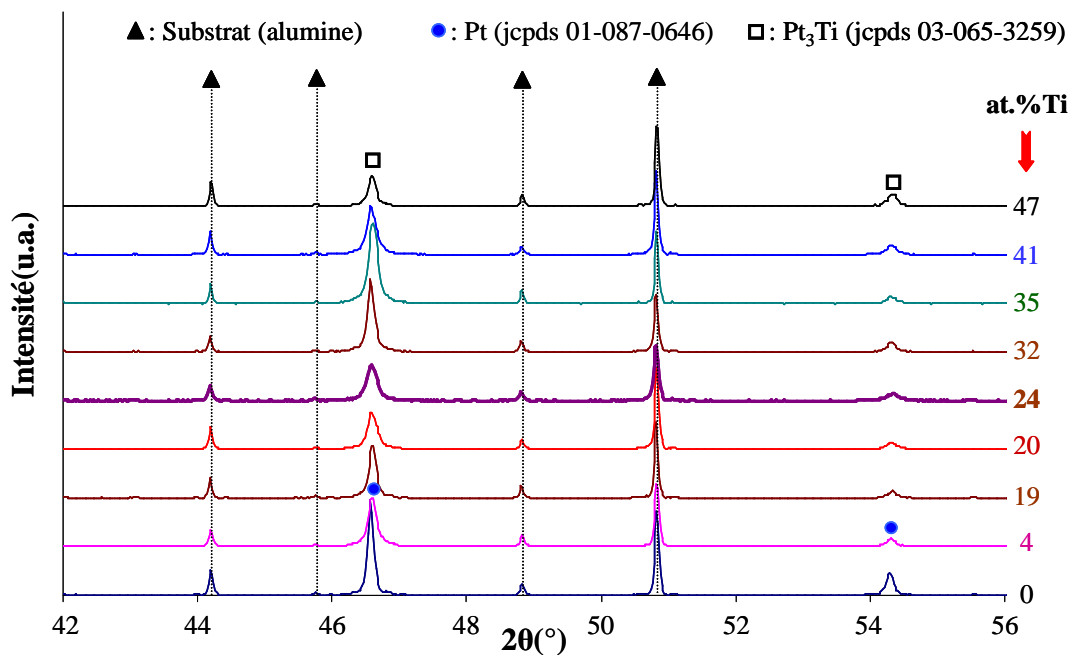


Figure IV. 11 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en configuration  $\theta$ - $2\theta$  pour les films Pt-Ti après un recuit à 1173 K pendant 2 heures sous air.

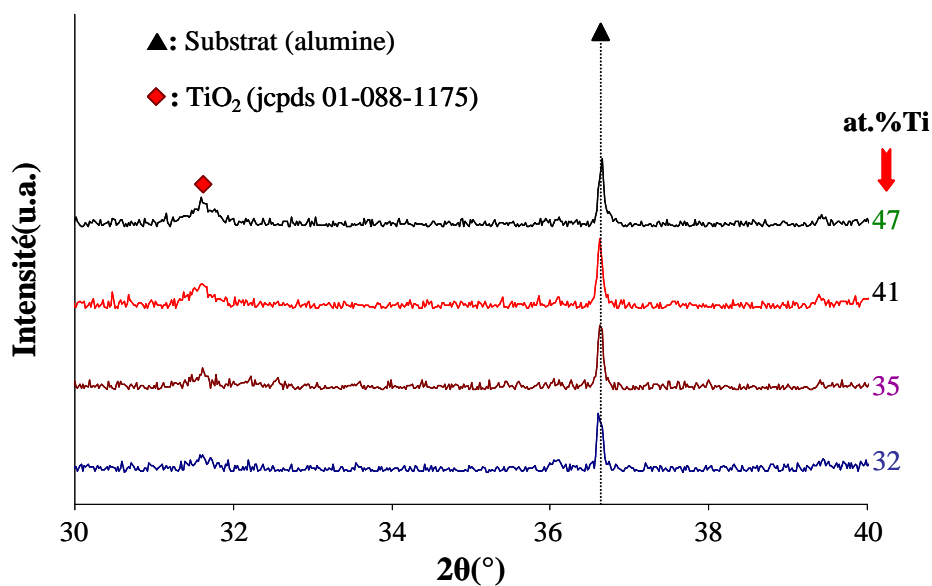


Figure IV. 12 : Diffractogrammes des rayons X collectés en configuration  $\theta$ - $2\theta$  pour les alliages de Pt-Ti présentant une concentration atomique en Ti supérieure à 32 at.% après un traitement de recuit à 1173 K pendant 2 h sous air.

L'observation MEB de la surface des films de Pt pur, Pt avec 24 at.% et avec 47 at.% de Ti en fonction de la température de recuit sont reportés sur la figure IV.13. Les dépôts bruts d'élaboration sont tous couvrants et révèlent la morphologie rugueuse du substrat en

## Chapitre IV. Propriétés électriques

alumine. L'ensemble des films restent continus pour des températures inférieures ou égales à 873 K. Pour le Pt pur, le film n'est plus continu avec une coalescence importante des grains dès 973 K et le phénomène s'accroît avec la température de recuit, conduisant à la rupture de la continuité du film sous forme de petits îlots. Ce mécanisme est connu pour les composés de Pt et il est appelé mécanisme d'Oswald-Ripening [12]. Le film avec une teneur de 24 at% Ti, composition de l'intermétallique, reste continu quelque soit la température de recuit. Par contre, pour des teneurs plus importantes, la formation d'îlot apparaît à nouveau et de manière significative. Cette modification de la surface peut s'expliquer par l'apparition des îlots isolants de  $\text{TiO}_2$  [23].

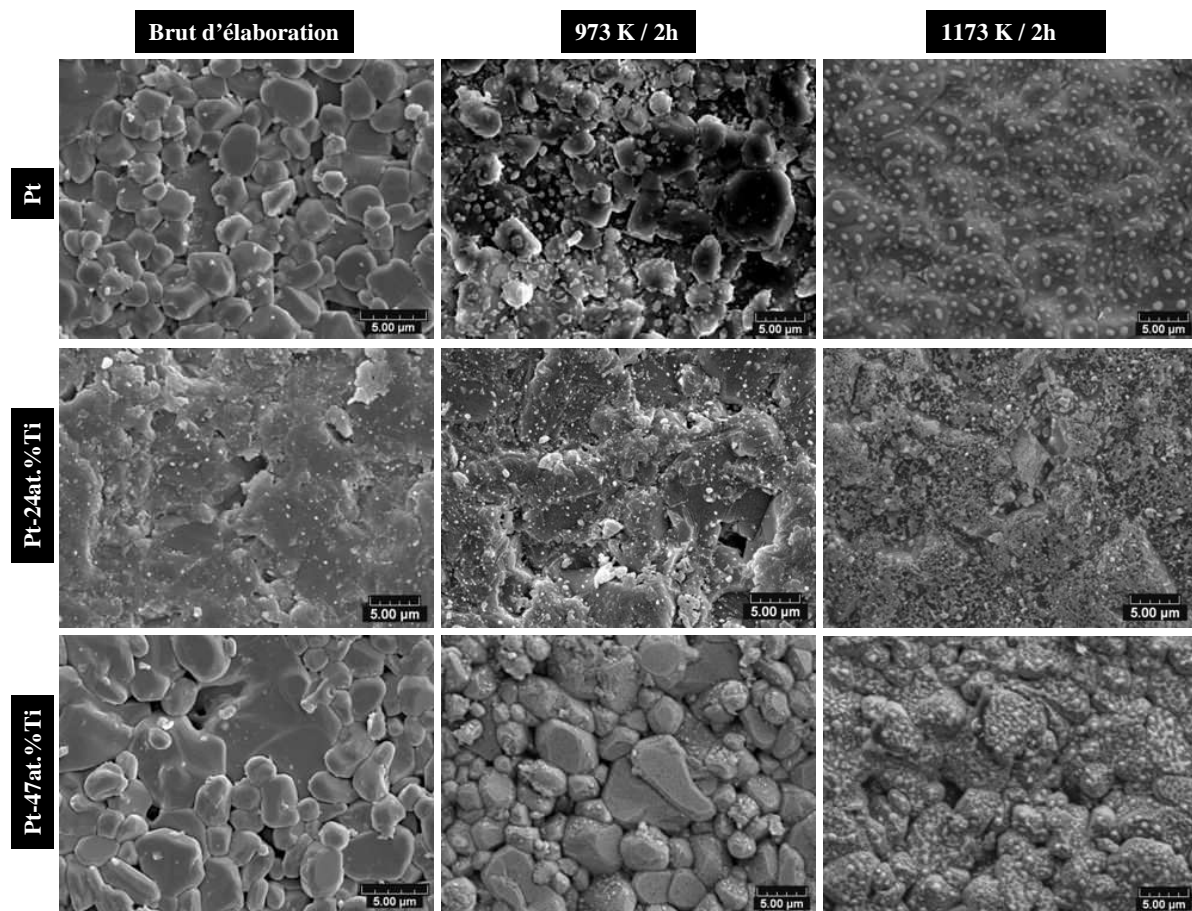


Figure IV. 13 : Observation MEB de la surface des films de Pt-Ti pour trois compositions dans leurs états amorphe, recuit à 973 K et à 1173 K pendant 2 h sous air.

Un point important à prendre en considération en plus de l'évolution morphologique et structurale, est le comportement électrique du film. En effet, ce dernier doit rester conducteur pour pouvoir être employé en tant que collecteur de courant dans la cellule de test. La résistance des films est estimée à l'aide d'un multimètre après chaque étape de recuit. La figure IV.14 montre l'évolution de la résistance des films en fonction des teneurs en Ti,

## Chapitre IV. Propriétés électriques

variant de 0 à 47 at.%. A la température ambiante, la résistance électrique des films amorphes augmente avec la concentration en Ti, mais reste inférieure à 200  $\Omega$ . Dès 873 K, le revêtement contenant 47 at.% Ti devient isolant en raison de la formation de  $\text{TiO}_2$  sur la surface du film (voir figure IV.13). Au-delà de 973 K, l'ensemble des films sont isolants à l'exception de ceux ayant une teneur en Ti comprise entre 20 et 35 at.%. Ce comportement est certainement provoqué soit par la discontinuité du film et/ou par la formation d'une couche isolante de  $\text{TiO}_2$  sur la surface (voir figure IV.13). Le film présentant une teneur en Ti de 24 at.% est toujours conducteur même après un recuit à 1173 K. En effet, ce dernier reste couvrant et stable morphologiquement avec la température.

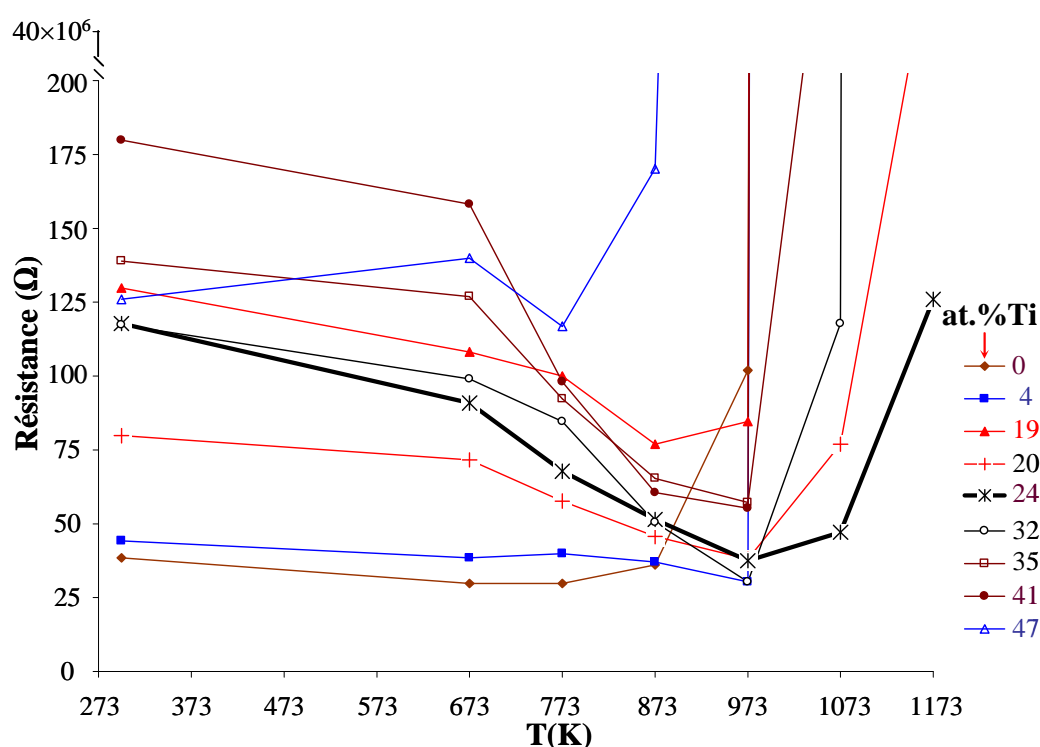


Figure IV. 14 : Evolution de la résistance des films de Pt-Ti en fonction de la température de recuit.

En conclusion, les tests électrochimiques sur les films seront effectués avec une configuration transversale (cellule b, figure IV.1) et en utilisant un alliage Pt-24at%Ti comme collecteur de courant.

## IV.2. Propriétés de conduction du SZY16

### IV.2.1. Etude du comportement électrique du film sous air

La figure IV.11 montre un exemple de spectre d'impédance dans le plan de Nyquist. Le spectre est enregistré à 619 K, sous air, avec une amplitude de 50 mV et sur une gamme de fréquence allant de 13 MHz à 5 Hz. Le spectre présente deux contributions distinctes : une seule contribution dans le domaine des hautes fréquences relative à la couche et le domaine des basses fréquences traduisant les phénomènes aux électrodes [3, 6].

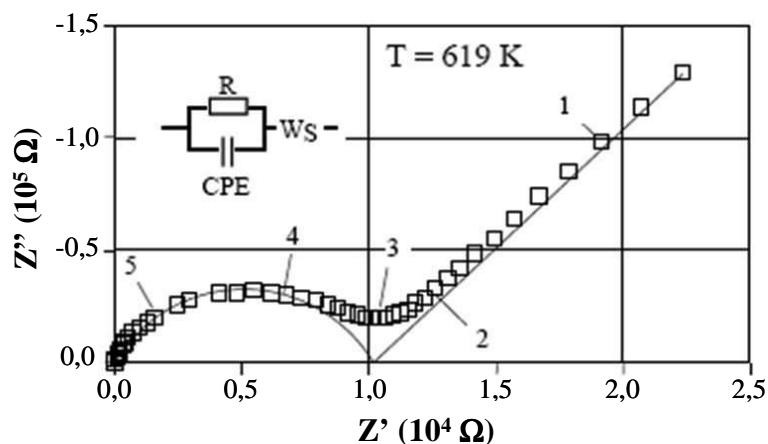


Figure IV. 15 : Diagramme de Nyquist de la cellule  $\text{Pt}_3\text{Ti/SZY16/Pt}_3\text{Ti}$  obtenu sous air, avec une amplitude de 50 mV à 619 K. Le logarithme de la fréquence imposée et le schéma électrique équivalent sont reportés sur le diagramme (points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes)).

La figure IV.16 représente le logarithme du produit  $\sigma.T$  en fonction de l'inverse de la température. La linéarité des points expérimentaux signifie que le mécanisme de conduction est thermiquement activé et qu'il suit une loi de type Arrhenius, avec une énergie d'activation de 0,77 eV lors de la première montée. Cependant, au-delà de 700 K (i.e.  $10^3/T = 1,4$ ), une "cassure" est observée. Cette dernière est certainement provoquée par l'apparition de phase parasite dans la structure du film (figure IV.5). Lors de la descente en température, l'énergie d'activation est de 0,65 eV avec une légère chute de la conductivité. Cette différence d'énergie d'activation peut s'expliquer par la présence d'un film amorphe au début du test qui cristallise en cours de manipulation. Par conséquent, l'énergie d'activation lors de la montée est une énergie d'activation apparente, traduisant le mécanisme de conduction et le processus de cristallisation. Par contre, lors d'une seconde montée il apparaît une énergie d'activation

## Chapitre IV. Propriétés électriques

identique à celle de la descente. Pour la suite de l'étude, il faut noter le caractère important de l'historique thermique du film pour mener les caractérisations électriques.

Malgré des énergies d'activation très proches pour les deux types de collecteurs (0,73 eV pour la cellule avec du Pt et 0,65 eV pour celle du Pt<sub>3</sub>Ti), le revêtement SZY16 dans la cellule avec des collecteurs en Pt<sub>3</sub>Ti est au moins 1000 fois plus conducteur que celui de la cellule utilisant un collecteur de Pt pur. A la vue des résultats, l'optimisation du collecteur de courant est un point important pour la détermination des propriétés intrinsèque de la couche.

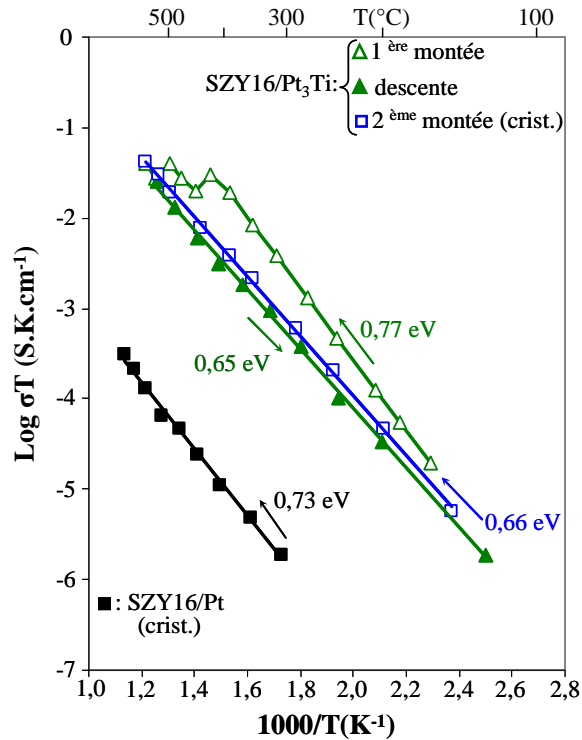


Figure IV. 16 : Evolution du logarithme du produit  $\sigma.T$  en fonction de l'inverse de la température pour le film de SZY16 pour deux collecteurs de courant différents.

L'énergie d'activation du film est légèrement plus élevée que celles rapportée par Shin *et al.* [24] et Huang *et al.* [25] ( $E_a=0,45$  eV) pour des monocristaux de  $\text{SrZr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ . Gharbage *et al.* [6] ont obtenu une valeur comprise entre 0,7 et 0,8 eV pour un échantillon massif de  $\text{SrZrO}_3$  substitué par 10 at.% de Dy. Par la suite, pour pouvoir déterminer la nature de la contribution du revêtement de SZY16, une comparaison avec un échantillon massif sera menée. Des mesures avec le même dispositif expérimental sont effectuées sur une pastille frittée fournie par le Dr A.L. Shaula de ICEMS (Institute of Science and Engineering Materials and Surfaces, Portugal). Cette dernière possède la même composition que le film et est réalisée par réaction à l'état solide.

### IV.2.2. Comparaison des propriétés du film avec une pastille frittée

La préparation de la pastille de  $\text{SrZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\varnothing=12$  mm, épaisseur =1,9 mm) se passe en deux grandes étapes que sont la synthèse de la poudre suivie de son frittage. La poudre de  $\text{SrZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$  est synthétisée par le processus de glycine-nitrate. Au cours de ce processus, la glycine est ajoutée à la solution aqueuse contenant des nitrates de cations métalliques [ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ] en proportion stœchiométrique. Le taux molaire de glycine/nitrate est deux fois plus important que le taux stœchiométrique en supposant que les seuls produits gazeux de la réaction sont  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Après l'évaporation par un chauffage sur une plaque électrique, la mousse subit un traitement de recuit à  $1073 \pm 5$  K pendant 2 h afin d'éliminer les résidus organiques et ensuite, un broyage de la poudre à l'aide d'un broyeur planétaire contenant des billes en zircone est mené durant 5h. Enfin, les poudres sont frittées à  $1973 \pm 5$  K pendant 5h sous air et sous une pression uniaxiale de 125-150 MPa.

La composition de la pastille, déterminée par EDS, possède un rapport en éléments métalliques [ $\text{at.}\%(\text{Zr}+\text{Y})/\text{at.}\%\text{Sr}$ ] de 1,07, relativement proche de la valeur souhaitée de 1. La figure IV.17 présente une comparaison des diffractogrammes des rayons X sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour l'échantillon massif et pour le revêtement cristallisé à 873 K pendant 2h. Les deux échantillons sont bien cristallisés sous la structure de type pérovskite du  $\text{SrZrO}_3$  et, dans le cas du film mince, les pics de diffractions du substrat en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du collecteur de courant en  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  sont également visibles (figure IV.17). En appliquant la loi de Laue-Scherrer, la taille de grains est respectivement de 45 et de 80 nm pour le film cristallisé à 873 K et pour la pastille frittée.

La figure IV.18 montre l'observation MEB de la surface et du faciès de rupture pour les deux échantillons. La surface du film cristallisé à 873 K pendant 2h (figure IV.18. a) montre une morphologie similaire à celle du substrat (l'alumine recouvert avec Pt-24at.%Ti) et le film est couvrant. Le faciès de rupture du film (figure IV.18.c) présente un aspect dense et vitreux. Le traitement thermique de 873 K, pendant 2 heures sous air, n'affecte pas l'adhérence du film et aucune fissure n'est rencontrée. A la vue du faciès de rupture de l'échantillon massif (figure IV.18.d), ce dernier montre un aspect moins dense que le film mince. Il faut également noter l'absence de fissuration de la surface (figure IV.18.b) malgré le traitement de frittage à relativement haute température (1973 K-5h).

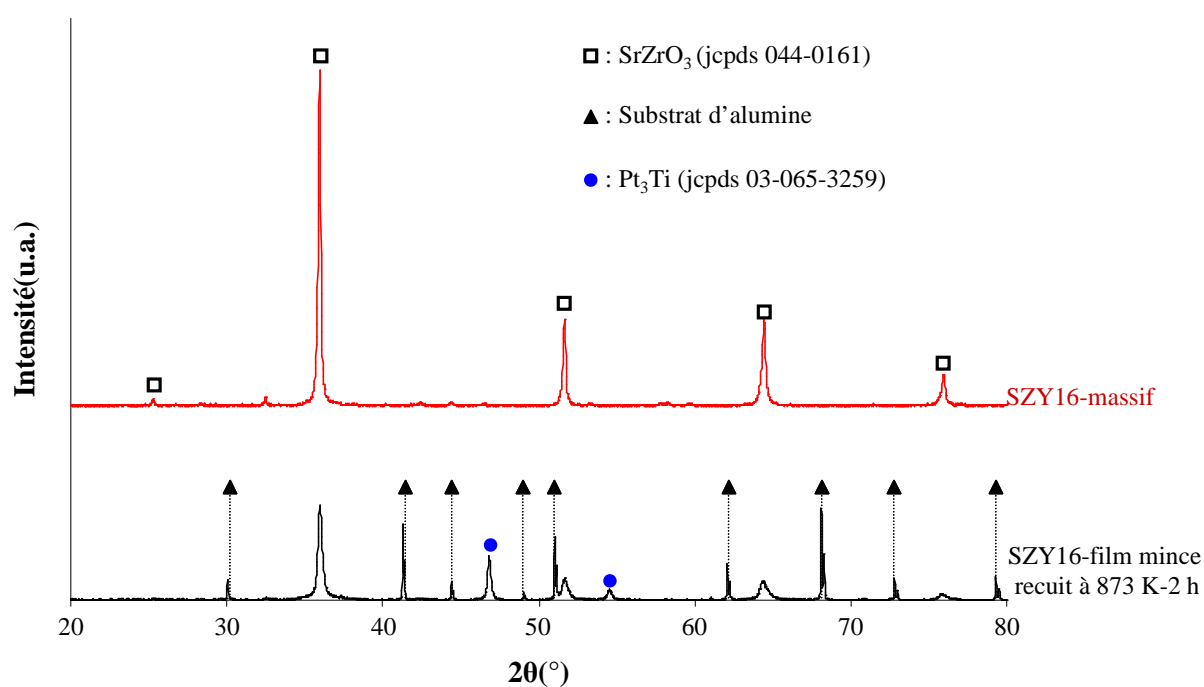


Figure IV. 17 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en configuration  $\theta$ -2 $\theta$  pour le film et la pastille frittée de SZY16.

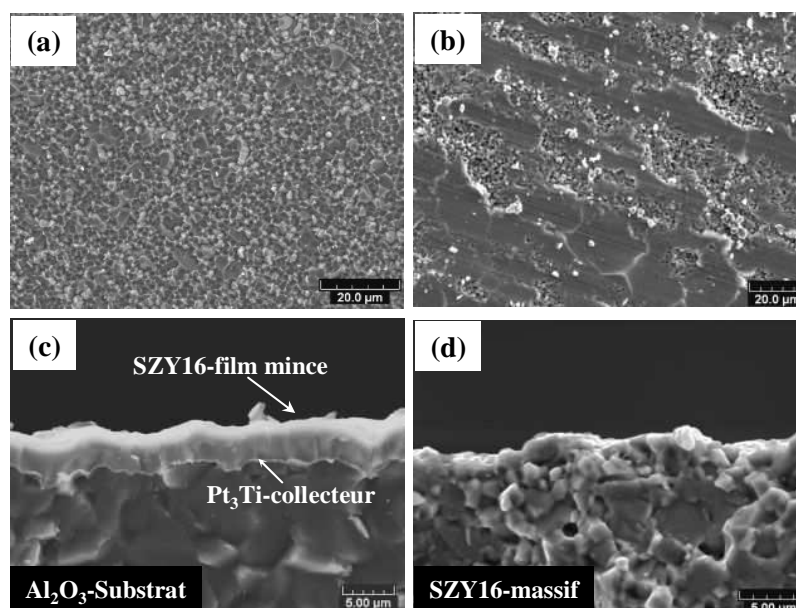


Figure IV. 18 : Micrographies MEB de la surface et du faciès de rupture respectivement pour le film mince (a,c) et pour la pastille frittée (b, d).

Les spectres d'impédance obtenus sous air pour les deux échantillons à environ 523 K sont représentés par la figure IV.19. La détermination des grandeurs électriques pour les deux spectres est réalisée par l'ajustement des points expérimentaux avec un circuit électrique équivalent (présenté par la figure IV.19).  $R_1$ ,  $R_2$  et  $CPE_1$ ,  $CPE_2$  sont respectivement les résistances et les éléments à phase constante. Le spectre attribué au film à 523 K est constitué



## Chapitre IV. Propriétés électriques

d'un seul demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences. Pour les fréquences inférieures à 100 Hz, la réponse de polarisation de l'électrode est visible. La valeur de la capacité du circuit R//CPE est d'environ  $10^{-9}$  F. Cette grandeur est bien en accord avec la valeur calculée à partir de l'élément à phase constante (CPE) en appliquant l'équation (II.15). Cette valeur est habituellement attribuée à la réponse inter-granulaire (joint de grain). Le processus de conduction est relativement hétérogène en raison de la valeur importante de l'angle de dépression ( $\beta$ ) du demi-cercle du circuit R//CPE relative à la couche. Les spectres obtenus pour l'échantillon massif représentent deux contributions bien distinctes dans le domaine des hautes fréquences et, pour les fréquences inférieures à 100 Hz, la dernière contribution traduit les phénomènes de polarisation à l'électrode. Les capacités calculées de  $2,9 \times 10^{-11}$  F et de  $3,5 \times 10^{-9}$  F attribuées respectivement aux arcs à hautes et à basses fréquences indiquent que ces contributions sont issues des grains et des joints de grain. Les valeurs des angles de dépression sont respectivement de  $15,5^\circ$  et de  $20,4^\circ$  pour le domaine des hautes et basses fréquences.

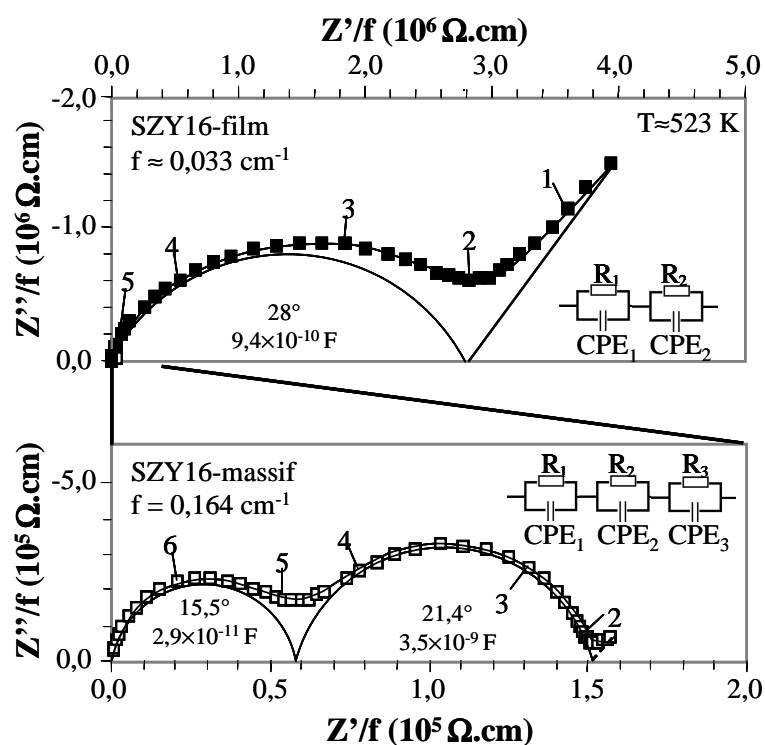


Figure IV. 19 : Diagrammes de Nyquist obtenus à environ 523 K dans l'air pour le SZY16 en film mince et l'échantillon massif ; points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes). Le logarithme de la fréquence imposée et le circuit électrique équivalent sont reportés sur la figure.

La représentation des résultats par le plan de Bode (figure IV.20) permet une analyse plus détaillée de la nature de chaque phénomène observé dans la représentation de Nyquist

## Chapitre IV. Propriétés électriques

(figure IV.19). Les données calculées et expérimentales pour les rapports ( $Z''/Z''_{\max}$ ) sont tracées en fonction du logarithme de la fréquence imposée. La figure IV.20 illustre que la fréquence de relaxation dans le cas du film est proche de celle observée pour les joints de grain de l'échantillon massif. Par identification, il apparaît donc que la conduction au niveau du film est majoritairement contrôlée par un effet de blocage (joint de grain). La résistivité du film est environ 20 fois plus élevée que celle de l'échantillon massif (figure IV.19).

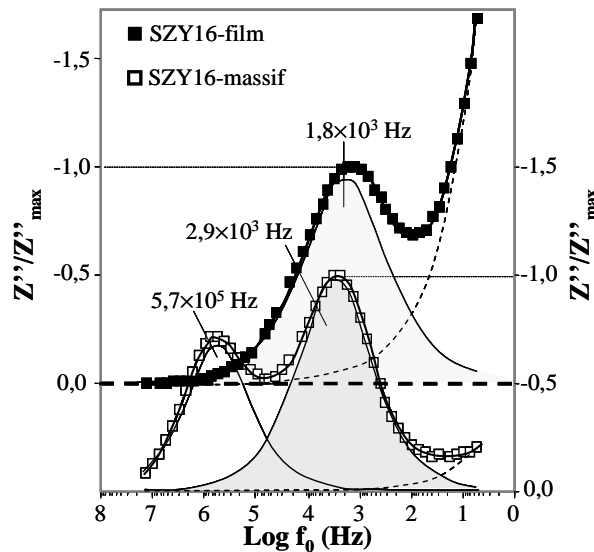


Figure IV. 20 : Diagrammes de Bode obtenus à environ 523 K sous air pour le SZY16 en film mince et pour l'échantillon massif ; Les points expérimentaux (symboles) et les points calculés (lignes). Les lignes en pointillés représentent la réponse de l'électrode et la fréquence de relaxation de chaque contribution est indiquée.

La représentation dans un diagramme de Shouler de la réponse de chaque contribution (figure IV.21) permet de mettre en évidence deux zones bien distinctes pour l'échantillon massif et une seule pour le film. Cette grandeur présente l'avantage de ne pas dépendre du facteur géométrique. Au niveau de la pastille, le premier domaine relatif aux hautes fréquences est caractéristique de la contribution des grains, et le second domaine relatif aux faibles fréquences traduit la réponse des joints de grain, avec des énergies d'activation respectivement d'environ 0,53 eV et 0,82 eV. Pour le film, la courbe obtenue est proche de la zone des joints de grain de l'échantillon massif avec une énergie d'activation plus faible ( $E_a=0,67$  eV). La figure IV.22 montre le diagramme d'Arrhenius pour les deux échantillons. La conductivité totale du film est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle de la pastille mais les énergies d'activation sont identiques avec une valeur de 0,68 eV. Les énergies d'activation et les conductivités totales sont compatibles avec les données de la littérature [6].

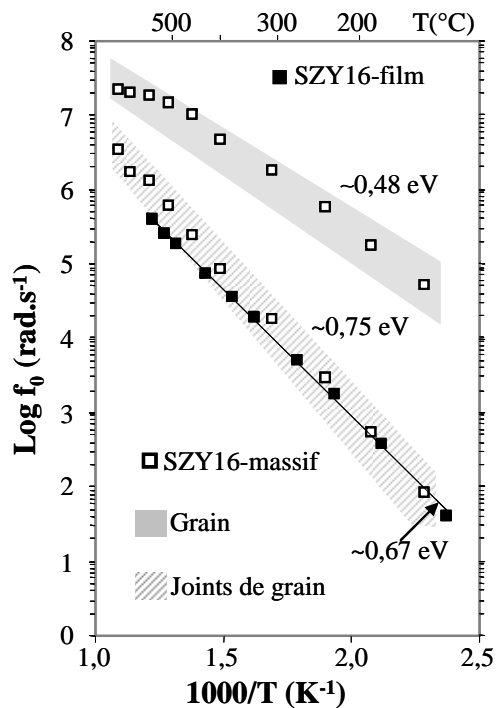


Figure IV. 21 : Diagramme de Shouler du film et de la pastille de SZY16

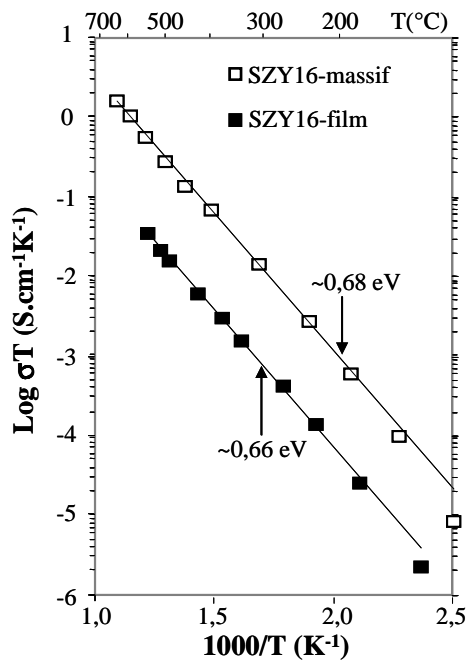


Figure IV. 22 : Logarithme de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température pour le film et la pastille de SZY16

### IV.2.3. Influence de l'atmosphère sur la conduction au sein du film

Pour pouvoir identifier la contribution de la conduction protonique sur la conductivité totale, une comparaison entre des tests sous air et sous air humide ( $P_{H_2O}=0,1 \text{ atm.}$ ) est réalisée (figure IV.23). Ces résultats indiquent que durant la montée sous air humide, l'énergie d'activation du film de SZY16 est de 0,68 eV. Cette valeur correspond sensiblement à l'énergie d'activation de 0,66 eV obtenue sous air. De plus, la conductivité est légèrement supérieure sous air humide que sous air sec. En accord avec la littérature, il paraît évident que la conduction électrique à basse température ( $T < 823 \text{ K}$ ) est principalement dûe à la conduction des protons interstitiels [6-7,24-25]. Malgré ces résultats encourageants, une augmentation de l'énergie d'activation est observée lors de la descente, mais également une chute de la conductivité. Ce phénomène peut être provoqué par un manque de stabilité des collecteurs en  $Pt_3Ti$  vis-à-vis du traitement thermique sous air humide.

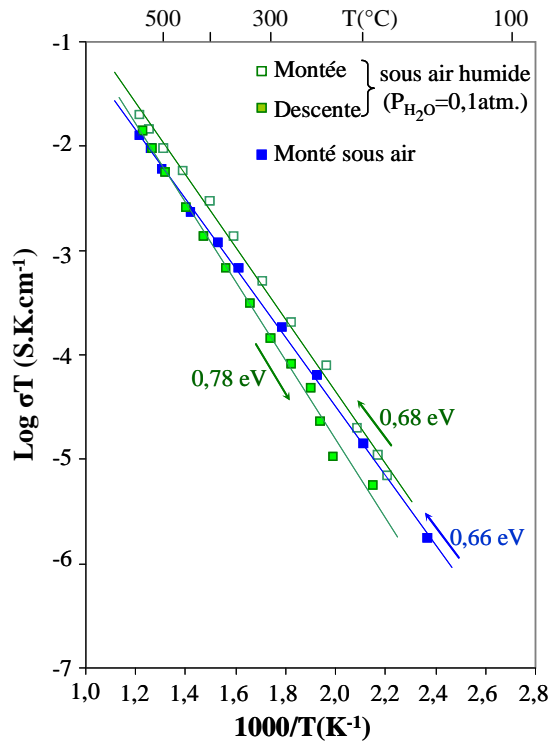


Figure IV. 23 : Diagramme d'Arrhenius du film cristallisé de SZY16 réalisé sous air et sous air humide.

### IV.3. Analyse du BZY16

Les mesures électriques sur le film de BZY16 sont conduites en quatre grandes parties. Dans un premier temps, la mesure de la conductivité du film est réalisée sous air, puis une étude sur des pastilles de BZY est effectuée avec une attention particulière portée à l'influence du taux de ZnO. Ensuite, une étude comparative est dressée entre le film et la meilleure pastille et, pour terminer, une observation de l'effet de l'atmosphère sur la conduction du film est établie.

#### IV.3.1. Mesure de la conductivité sous air du film de BZY16

La caractérisation électrique du film de BZY16 est menée dans les mêmes conditions que pour le revêtement de SZY16. Pour ce matériau, les films sont déposés sur des substrats chauds et les conditions de dépôt sont les suivantes : un débit d'argon de 50 sccm et un débit d'oxygène de 5 sccm qui peuvent assurer une pression de travail d'environ 1,1 Pa. L'intensité appliquée à la cible de Ba est fixée à 1 A pulsée à 200 kHz et celle de la cible de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  à 0,52 A pulsée à 50 kHz pour obtenir la composition attendue. Le film de 6,06  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est élaboré sur un substrat chaud ( $T_{\text{Substrat}} \approx 523 \text{ K}$ ) autorisant ainsi l'obtention d'un film cristallisé brut de synthèse.

La figure IV.24 montre la représentation dans un plan de Nyquist d'un spectre d'impédance typique enregistré sous air à 619 K. Le comportement est similaire à celui rencontré dans l'étude du film de SZY16. En effet, une seule contribution observée aux hautes fréquences est due à la couche de BZY16 et la réponse des électrodes intervient pour les basses fréquences. Le circuit électrique utilisé pour l'ajustement des courbes expérimentales avec les modèles théoriques sous Zview est un circuit R//CPE suivi d'un Warburg en série (figure IV.24).

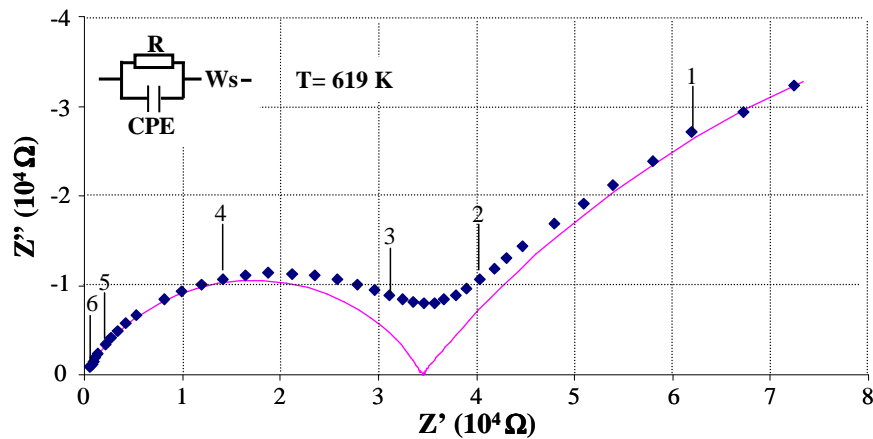


Figure IV. 24 : Diagramme de Nyquist du film de BZY16 enregistré à 619 K sous air ; points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes). Le logarithme de la fréquence imposée et le schéma électrique équivalent sont reportés.

La figure IV.25 montre l'évolution du logarithme du produit  $\sigma.T$  en fonction de l'inverse de la température pour le film de BZY16. En raison de l'obtention d'un film cristallisé brut d'élaboration, les tests électrochimiques ont été conduits sur des échantillons sans traitement thermique ex-situ au préalable. Pour l'ensemble des films, le mécanisme de conduction est thermiquement activé avec une énergie d'activation de 0,9 eV, 0,87 eV et 0,71 eV respectivement pour la première, la seconde et la troisième mesure. L'échantillon a subi un maintien en température de 10 heures à 1073 K entre la deuxième et la troisième mesure. En raison de la réversibilité de la montée et de la descente des mesures lors du troisième cycle, il semble nécessaire de conduire un cyclage thermique de mise à l'équilibre comme pour le film de SZY16 malgré l'état cristallisé du film atteint lors de la synthèse. D'un point de vue de l'énergie d'activation, la valeur de 0,71 eV mesurée lors du troisième cycle est en accord avec la valeur de 0,66 eV obtenue par Tao *et al.* [26] sur les échantillons massifs de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$  analysés sous air. Nomura *et al.* [27] ont rapporté que pour les échantillons massifs de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$ , l'énergie d'activation pour la conduction des protons interstitiels dans la gamme de température comprise entre 723 et 873 K est de l'ordre de 0,38 eV et cette dernière augmente à 0,75 eV lors de la conduction des lacunes d'oxygène. Par conséquent, il semble que la nature de la conduction observée pour le film de BZY16 sous air soit essentiellement provoquée par le déplacement des lacunes d'oxygène.

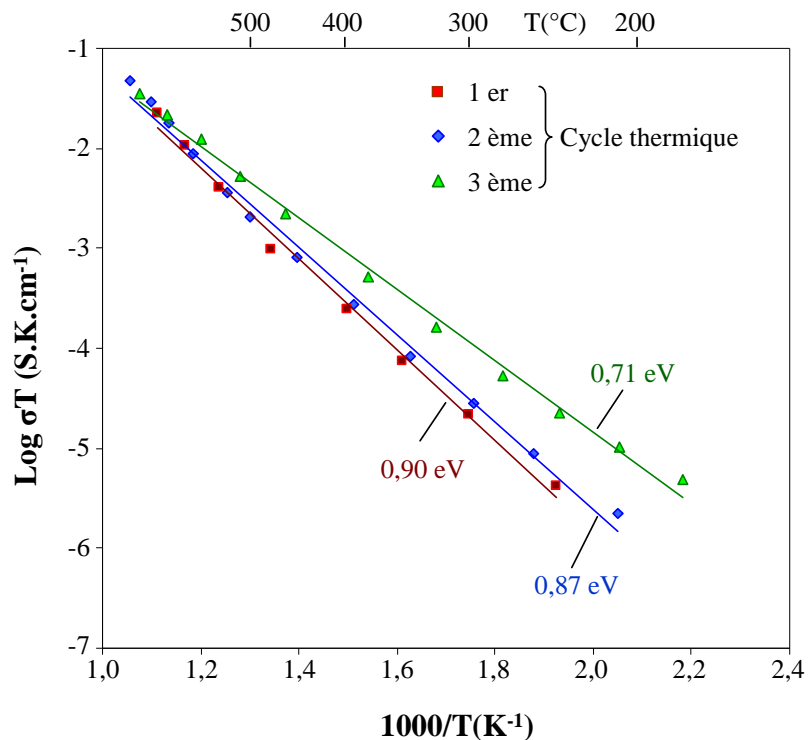


Figure IV. 25 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité du film de BZY16 pour les différents cycles thermiques réalisés sous air.

### IV.3.2. Synthèse et caractérisation de pastilles frittées de BZY16 : influence du taux de ZnO

En accord avec l'étude bibliographique menée dans le chapitre I, l'inconvénient connu de la synthèse des composés de  $\text{BaZrO}_3$  par les méthodes conventionnelles réside dans les hautes températures de frittage en vue d'obtenir des matériaux denses [26, 28-31]. L'ajout de certains oxydes comme le  $\text{ZnO}$  [32-33], l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [34] ou encore le  $\text{B}_2\text{O}_3$  [35] est souvent proposé au sein de la littérature pour améliorer les conditions d'élaboration du  $\text{BaZrO}_3$ . En effet, ces oxydes permettent une augmentation de la densification à plus basse température et un meilleur contrôle de la croissance des grains durant le processus de frittage. Cependant, l'ajout de certains composés peut perturber les caractéristiques du BZY. Par la suite, il est important d'étudier l'influence du  $\text{ZnO}$  sur les morphologies et les propriétés électriques des pastilles frittées de BZY pour des teneurs variant de 0 à 5 pds.%. Cette étude est réalisée en collaboration avec le Dr A.L. Shaula, ICEMS, Portugal.

La poudre de BZY est synthétisée par le processus de glycine-nitrate. Au cours de ce processus, la glycine est ajoutée à une solution aqueuse contenant des nitrates de cations métalliques [ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] en proportion stœchiométrique.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

Le taux molaire de glycine/nitrate est deux fois plus important que le taux stœchiométrique en émettant l'hypothèse que les seuls produits gazeux de la réaction sont  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . Après l'évaporation des solvants lors d'un chauffage sur une plaque électrique, la mousse est recuite à  $1073 \pm 5$  K pendant 2 h afin d'éliminer les résidus organiques. Puis, la poudre obtenue est broyée à l'aide d'un broyeur planétaire durant 5 h avec des billes en zircone. Enfin, la poudre obtenue est mélangée à une poudre de ZnO dans des proportions différentes (0, 0,5, 1, 2 et 5 pds.%). Le mélange final est alors fritté à  $1973 \pm 5$  K pendant 5h sous air sous une pression uniaxiale de 125-150 MPa.

La composition des cinq échantillons, déterminée par EDS, présente des rapports en éléments métalliques (at.%(Zr+Y)/at.%Ba) compris entre 0,86 et 1,02. Ces valeurs sont relativement proches du rapport 1 visé pour BZY16. Lors de la détermination de la composition des échantillons, aucune trace de ZnO n'est détectée car ce dernier est en trop faible quantité à la vue de la technique employée pour réaliser la mesure ( $< 1$  mol.%). Dans la suite de l'étude, les échantillons massifs sont différenciés par le taux nominal de ZnO présent dans la poudre avant la phase de frittage

Avant de conduire la caractérisation électrique, la mesure de la densité relative des échantillons massifs élaborés est réalisée en effectuant une comparaison entre la densité expérimentale et la densité théorique calculée en utilisant le paramètre de maille. Le paramètre de maille de la structure est obtenu par un affinement du diffractogramme de rayon X avec le logiciel Full Prof. La teneur en ZnO n'a pas été prise en compte dans ce calcul. L'ensemble des diffractogrammes confirme la pureté et l'obtention de la structure cubique du BZY dans les échantillons massifs. La figure IV.26.a présente le diffractogramme des rayons X enregistré à la température ambiante ainsi que le résultat de l'affinement effectué en considérant le groupe d'espace  $Pm3m$  pour l'échantillon massif de BZY16 réalisés avec 1 pds.% de ZnO. Le paramètre de maille du BZY16 est de 0,4224(1) nm et la présence de ZnO n'est pas décelée sur le diffractogramme des rayons X. L'évolution de la densité relative en fonction de la teneur en ZnO est présentée par la figure IV.26(b). La densité augmente avec la proportion de ZnO introduite initialement dans le mélange de poudres pour atteindre un optimum de 98% pour une teneur de 2 pds.% de ZnO. Pour des proportions de ZnO supérieures, la densité chute et atteint 52 % pour une teneur de 5 pds.% de ZnO.



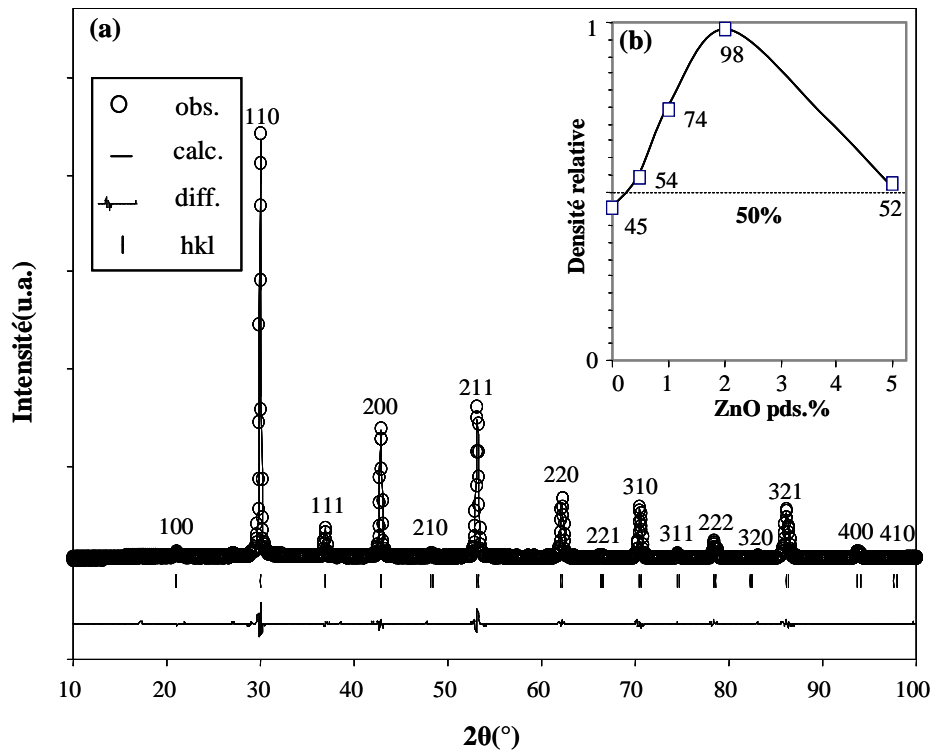


Figure IV. 26 : Affinement du diffractogramme de rayon X pour l'échantillon massif de BZY16 avec 1 pds.% ZnO (a); Evolution de la densité relative des pastilles frittées en fonction de la teneur en ZnO introduite (b).

La figure IV.27 montre les diffractogrammes des rayons X pour les échantillons massifs en fonction de la concentration en ZnO introduite. Les pastilles cristallisent sous la structure de type pérovskite du  $\text{BaZrO}_3$  de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . La pastille frittée de BZY16 avec 2 pds.% de ZnO révèle une légère phase parasite attribuée aux raies caractéristiques de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les observations MEB du faciès de rupture révèlent une augmentation de la densité avec la teneur de ZnO jusqu'à 2 pds.% (figure IV.28). Cette observation est en accord avec la densité relative calculée à l'aide des grandeurs cristallographiques (figure IV.26.b). Les pastilles présentent une morphologie caractéristique des matériaux frittés, sans aucune fissure visible.

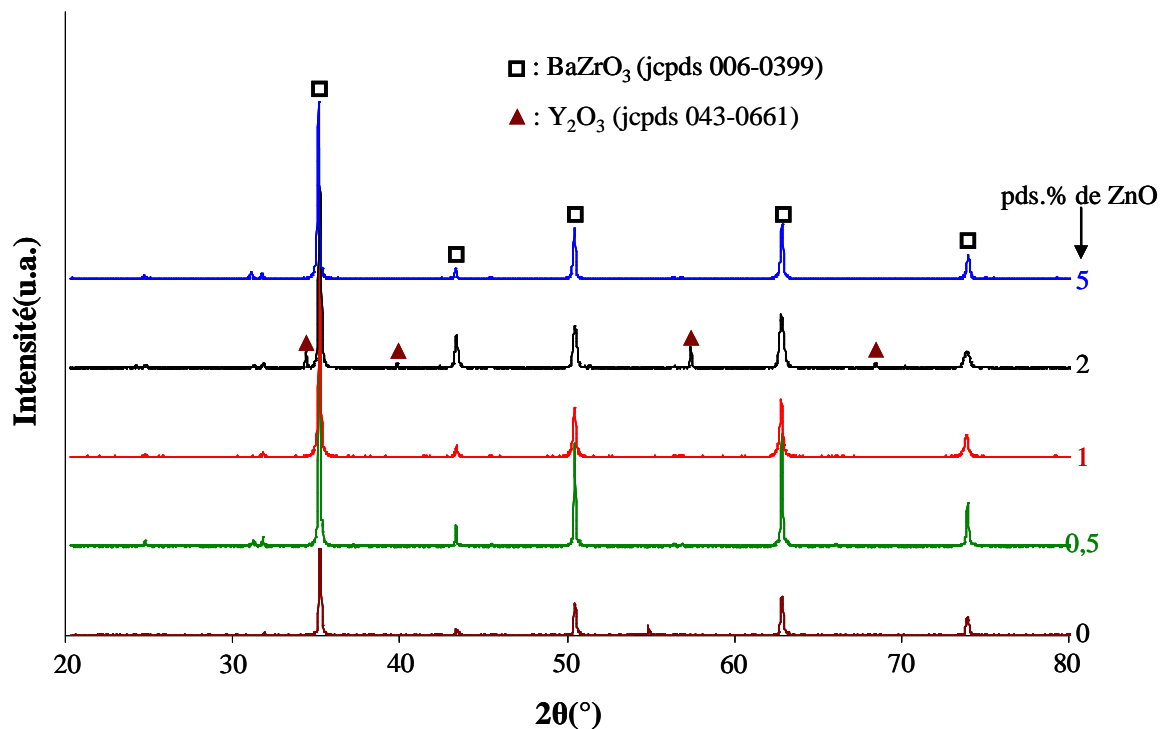


Figure IV. 27 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en configuration Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) en fonction de la teneur en ZnO.

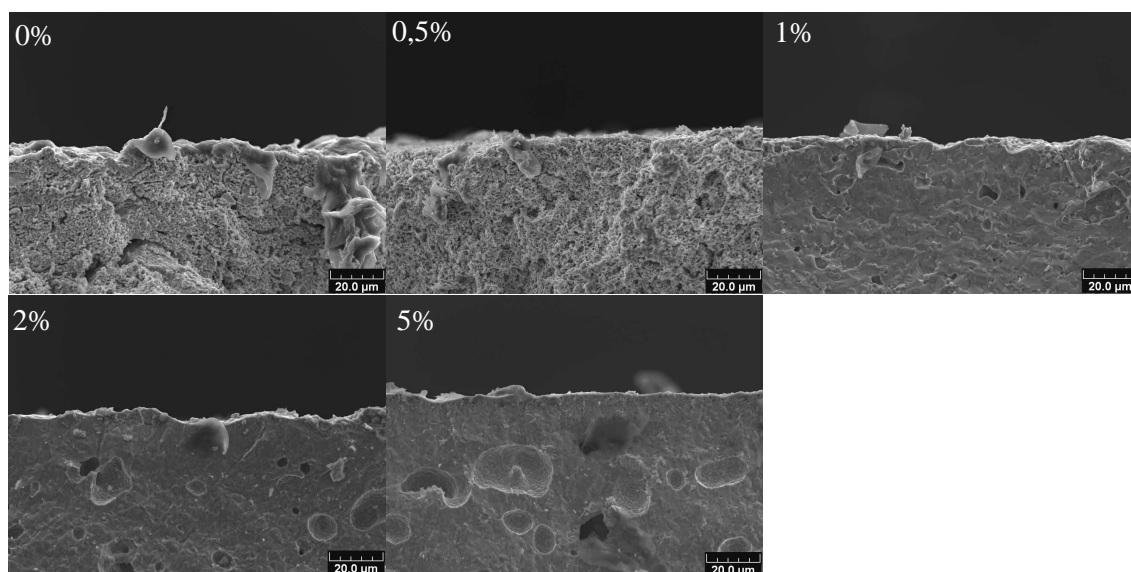


Figure IV. 28 : Observations MEB du faciès de rupture des pastilles frittées de BZY16 en fonction de la teneur en ZnO.

Après le dépôt des électrodes, les propriétés électriques des échantillons ont été étudiées par SIC. Les mesures réalisées à basse température présentent la contribution des grains, des joints de grain et des électrodes en fonction de la fréquence imposée. Pour des températures plus importantes, le matériau étant un "bon conducteur", sa réponse est masquée

## Chapitre IV. Propriétés électriques

par les phénomènes inductifs des instruments. La figure IV.29 présente les spectres d'impédance enregistrés à 399 K pour les échantillons massifs sous air, dans un plan de Nyquist en fonction de la concentration en ZnO. Les spectres sont constitués d'un ou plusieurs demi-cercles. Le circuit électrique équivalent R//CPE est appliqué pour réaliser l'affinement des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques. Le phénomène de polarisation de l'électrode se produit à basse fréquence. Les valeurs exactes des capacités et des angles de dépression pour chaque demi-cercle sont reportés sur la figure IV.29. L'évolution des spectres dans la figure IV.29 dépend à la fois de l'augmentation de la concentration de ZnO et de l'évolution de la densité relative des pastilles. L'analyse des propriétés électriques est influencée par l'ajout de ZnO et l'explication de tous les phénomènes reste relativement délicate à conduire à ce jour. En raison des faibles quantités de ZnO (0,5 à 5 pds.%) introduit dans le cadre de cette étude, il est possible d'émettre l'hypothèse qu'il n'y a pas de particules de ZnO agglomérées dans les échantillons. Cette hypothèse est fortement supportée par l'absence de raies caractéristiques du ZnO sur le cliché de DRX (figure IV.27) et de Zn sur une cartographie X obtenue par EDS (figure IV.30). Les propriétés volumiques du ZnO ne sont donc pas considérées dans ce cas. Néanmoins, il serait judicieux de mener une étude plus fine de la composition et de la localisation du ZnO pour mettre en évidence ou pas de l'influence de ce dernier sur les mesures électriques.

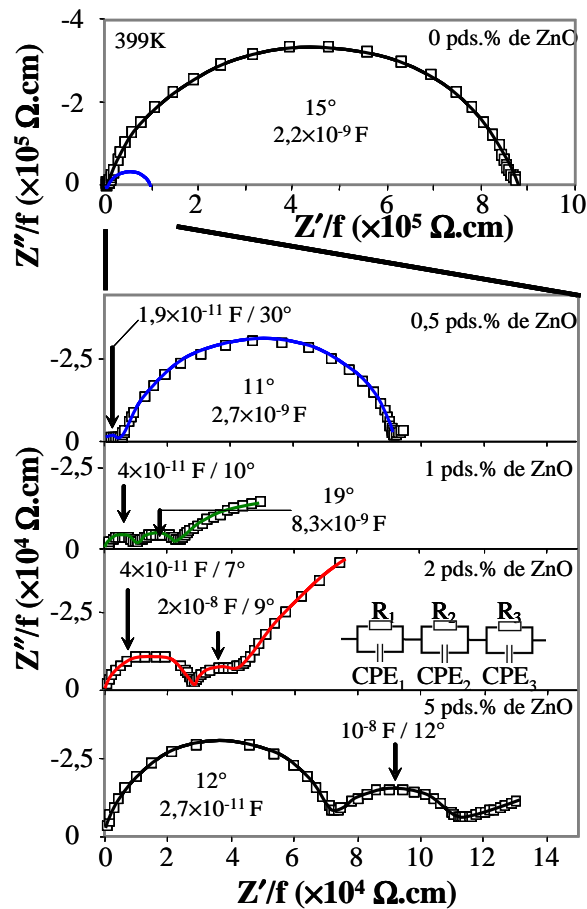


Figure IV. 29: Diagrammes de Nyquist des pastilles de BZY16 enregistrés à 399 K sous air en fonction de la teneur en ZnO ; points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes).

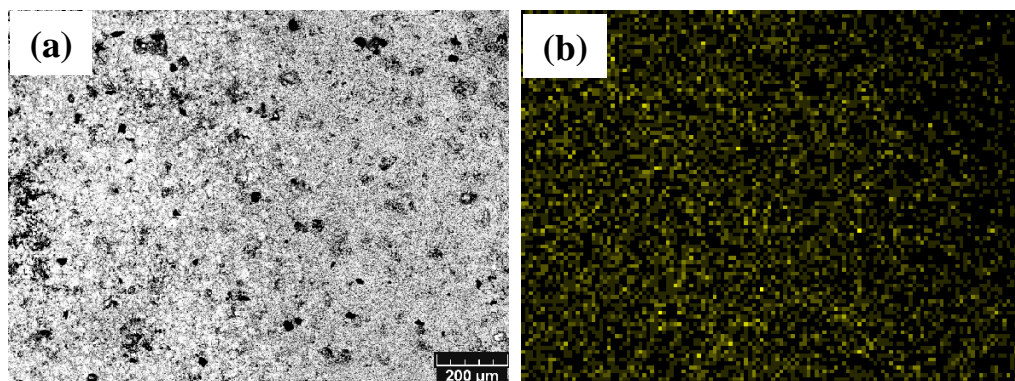


Figure IV. 30 : Cartographie X obtenu par EDS pour la pastille frittée de BZY16 avec 5 pds.% de ZnO ; (a) l'image électro retro diffuse et (b) cartographie d'élément Zn

La représentation des résultats dans un plan de Bode (figure IV.31) permet d'analyser profondément les informations sur les fréquences spécifiques de chaque contribution. Cette figure met en évidence trois domaines de fréquence correspondant à trois types de processus.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

Pour chaque domaine de fréquence et chaque contribution, des décalages de la fréquence et de la résistivité sont observés en fonction des proportions de ZnO (pds.%) introduite avant la phase de frittage.

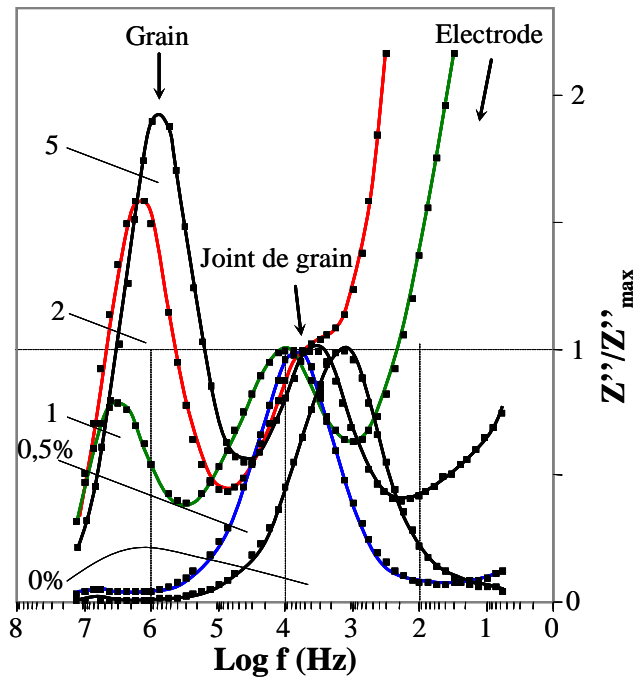


Figure IV. 31 : Diagrammes de Bode obtenus à environ 399 K sous air pour les échantillons massifs de BZY16 en fonction des proportions massiques de ZnO (pds.%); Les points expérimentaux (symboles) et les points calculés (lignes).

Les fréquences et les résistivités des échantillons sont tracées en fonction de leurs proportions massiques de ZnO pour trois températures (figure IV.32). La figure IV.32 (a) indique une évolution linéaire de la résistivité en fonction de la proportion massique de ZnO pour la contribution dans le domaine des hautes fréquences. Au niveau de la contribution dans le domaine des fréquences intermédiaires (figure IV.32 b et c), l'évolution des paramètres électriques et le pourcentage de porosité pour les trois températures en fonction de la proportion massique de ZnO sont identiques. Selon la littérature, la contribution aux hautes fréquences est attribuée à la réponse des grains et la contribution aux fréquences intermédiaires aux joints de grain [3]. Par conséquent, un fort effet du ZnO est observé sur la résistivité intergranulaire car cette dernière augmente de façon significative, même avec une faible proportion de ZnO.

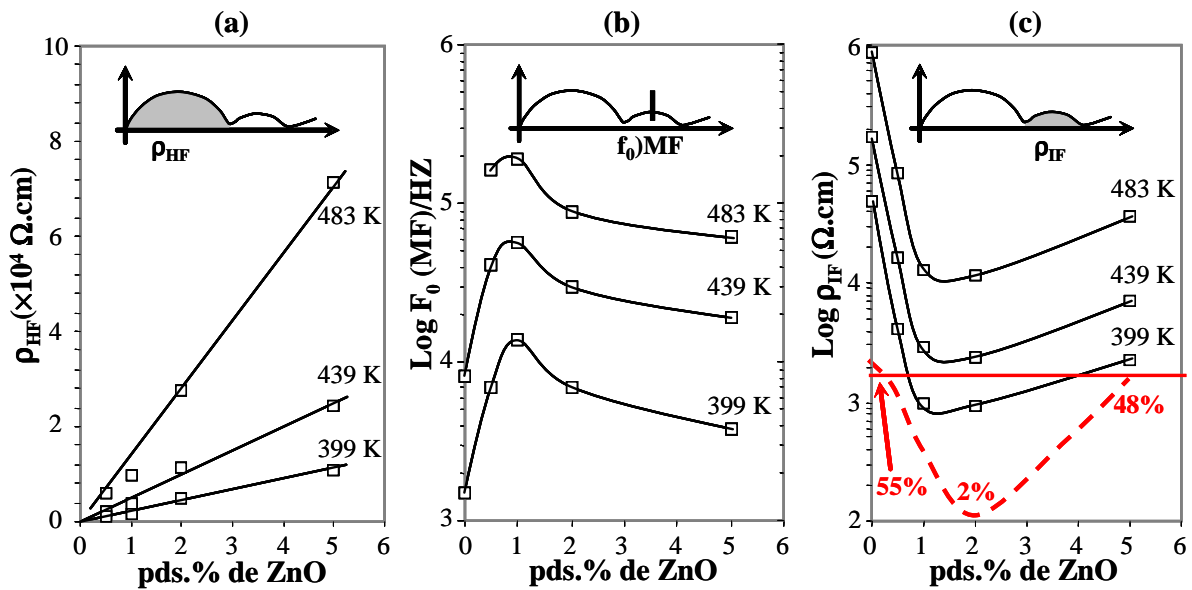


Figure IV. 32 : Evolution de la résistivité ( $\rho$ ) en fonction de la proportion massique de ZnO (pds.%) pour trois températures pour la contribution aux hautes fréquences (a) et pour les moyennes fréquences (c). Variation du logarithme de la fréquence de relaxation en fonction du taux de ZnO pour trois température pour le domaine des moyennes fréquences (b) (L'évolution de la porosité en fonction des proportions massiques de ZnO (pds.%) est reporté en pointillé sur la figure (c)).

Comme le montre la figure IV.33, le logarithme de la conductivité totale ne présente pas une évolution linéaire dans un plan d'Arrhenius. L'énergie d'activation instantanée diminue sur le domaine de température allant de 373 à 773 K puis elle augmente au-delà de 773 K, sauf pour l'échantillon élaboré sans ZnO qui est le plus poreux. Les valeurs moyennes des énergies d'activations sont relativement faibles et elles se situent entre 0,36 et 0,62 eV. D'après les travaux de S. Tao *et al.*, la conductivité des joints de grain pour un échantillon massif de BaZrO<sub>3</sub> substitué par 20 at.% Y, sous air, est supérieure à celle des grains pour des températures supérieures à 823 K [26]. Par conséquent, la conductivité totale dans la gamme de température supérieure à 773 K est certainement dominée par la conductivité des grains avec une valeur d'énergie d'activation de 0,36 eV. Par contre, dans la gamme de température inférieure à 773 K, la valeur moyenne de l'énergie d'activation étant de 0,62 eV, cela semblerait indiquer que l'effet de la conductivité des joints de grain prédomine dans la conductivité totale. L'échantillon possédant la conductivité la plus importante est la pastille frittée avec 1 pds.% de ZnO, malgré une densité relativement plus faible que celle de l'échantillon contenant une teneur initiale de 2 pds.% de ZnO.

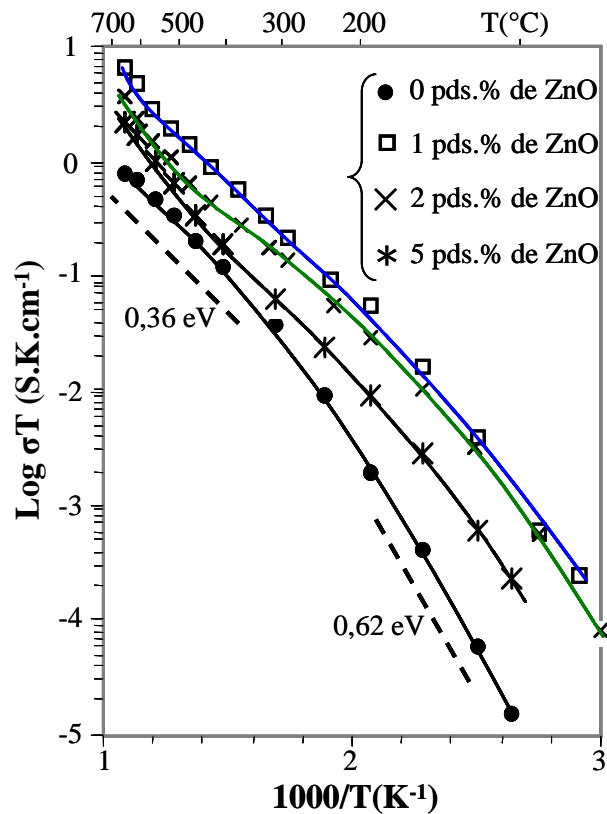


Figure IV. 33 : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité totale ( $(\sigma_g + \sigma_{jg})$ ) sous air pour les échantillons massifs de BZY16 en fonction du taux de ZnO initial.

### IV.3.3. Comparaison des propriétés du film avec la pastille frittée contenant 1 pds.% de ZnO

Dans la suite, une simple comparaison est menée entre les propriétés du film mince de BZY16 et la pastille frittée optimale de BZY16 avec 1 pds.% de ZnO. Le rapport en éléments métalliques  $[\text{at.}\%(\text{Zr}+\text{Y})/\text{at.}\%\text{Ba}]$  de la pastille obtenue par EDS est de 0,99 ce qui est relativement proche de la valeur souhaitée de 1.

D'un point de vue de la structure, la figure IV.34 montre une comparaison des diagrammes de rayons X enregistrés sous une configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour les deux échantillons. Les deux échantillons sont bien cristallisés sous la structure de type pérovskite du  $\text{BaZrO}_3$  et dans le cas du film mince, les pics de diffraction du substrat en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du collecteur de courant en  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  sont également visibles (nous rappelons que le film est cristallisé lors de la phase de dépôt, ce qui provoque une orientation préférentielle selon le plan (200)). Au niveau du cliché de diffraction de la pastille, il n'y a pas de trace parasite de ZnO traduisant ainsi que ce matériau s'est partiellement ou totalement volatilisé lors du recuit

## Chapitre IV. Propriétés électriques

de frittage. En appliquant la loi de Laue-Scherrer, la taille de grains est respectivement de 22 nm pour le film et de 38 nm pour la pastille frittée.

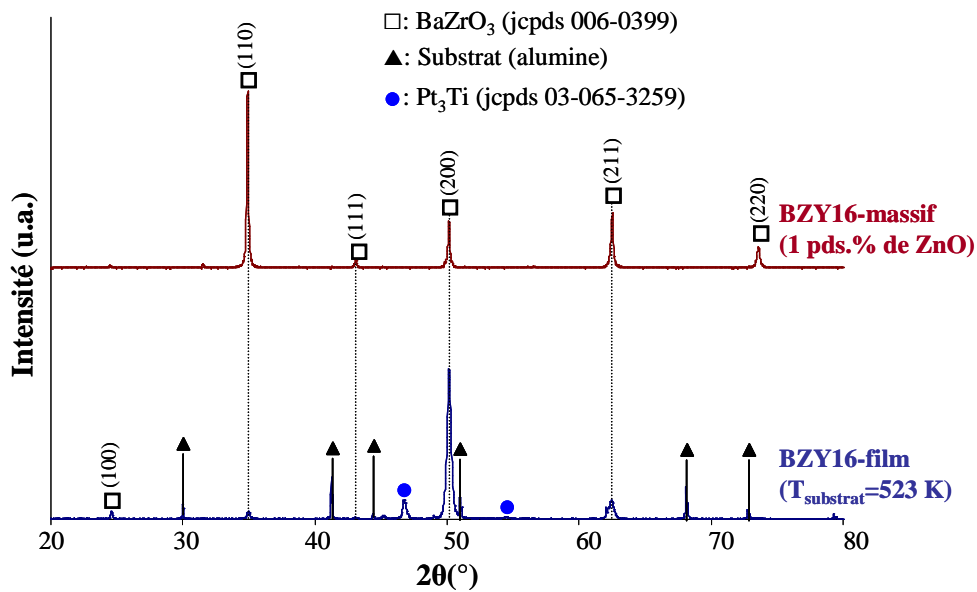


Figure IV. 34 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en configuration  $\theta$ - $2\theta$  pour le film de BZY16 (brut d'élaboration) et la pastille frittée de BZY16 avec 1 pds.% de ZnO.

L'observation MEB de la surface et du faciès de rupture des deux échantillons est présentée dans la figure IV.35. La surface du film brut d'élaboration (figure IV.35. a) montre une morphologie similaire à celle du substrat (Alumine recouvert de Pt-24at.% Ti) et le film est couvrant. Le faciès de rupture du film (figure IV.35.c) présente un aspect dense et vitreux. La cristallisation in-situ en élaborant le film sur un substrat chaud ( $T_{\text{substrat}} \approx 523$  K) n'affecte pas l'adhérence du film et aucune fissure n'est rencontrée. A la vue de l'observation MEB de la surface de l'échantillon massif (figure IV.35.b), il faut noter l'absence de fissuration de la surface et ce malgré le traitement de frittage à relativement haute température (1973 K-5 h). L'observation au MEB du faciès de rupture de l'échantillon massif (figure IV.35.d) montre un aspect dense à fort grossissement alors que la densité relative pour cet échantillon présenté par la figure IV.26 est de 74%. Cette dernière confirme une morphologie moins dense pour l'échantillon massif que pour le film.



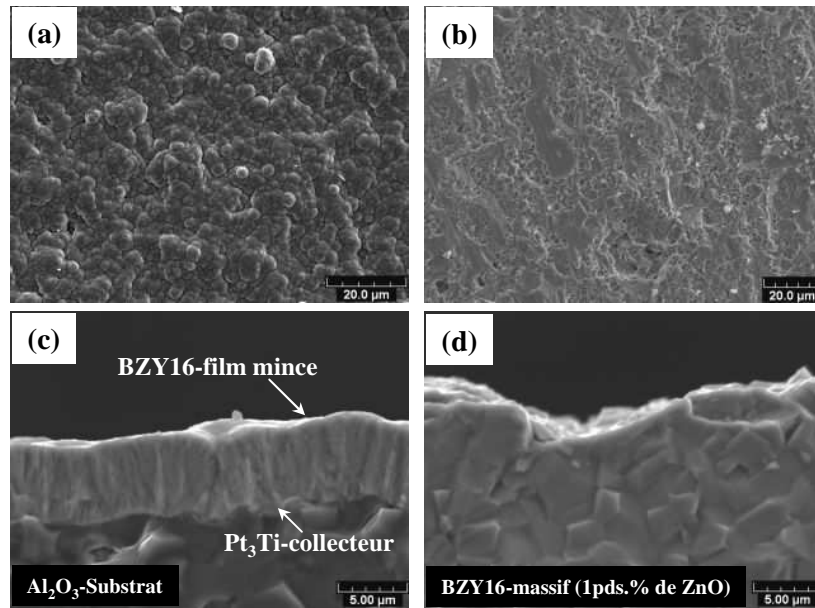


Figure IV. 35 : Observation MEB de la surface et du faciès de rupture respectivement pour le film mince (a,c) et pour la pastille frittée (b, d).

Les spectres d'impédance obtenus sous air pour les deux échantillons sont présentés par la figure IV.36. Les spectres sont enregistrés respectivement à 595 K et 606 K pour le film et la pastille frittée. Pour déterminer les grandeurs électriques pour les deux spectres, les points expérimentaux sont ajustés avec un circuit électrique équivalent (présenté par la figure IV.36). Le spectre attribué au film à 595 K est constitué d'un seul demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences. Pour les fréquences inférieures à 100 Hz, la réponse de l'électrode de polarisation est observée. La valeur de la capacité du circuit R//CPE est d'environ  $3,6 \times 10^{-8}$  F. Cette grandeur est en accord avec la valeur calculée à partir de l'élément à phase constante (CPE) en appliquant l'équation (II.15). Cette valeur est habituellement attribuée au cas de la polarisation inter-granulaire (joints de grain). Le processus de conduction est relativement hétérogène en raison de la valeur importante de l'angle de dépression ( $\beta = 30^\circ$ ) du demi-cercle du circuit R//CPE. Le spectre obtenu pour les échantillons massifs est bien définis pour les plus basses températures (figure IV.29). Néanmoins, un compromis est nécessaire pour pouvoir conduire une comparaison entre les deux échantillons (film et pastille). Les spectres obtenus pour l'échantillon massif à 606 K (la température la plus proche de celle du film) présente quatre contributions sur le domaine de fréquence exploré, dont deux sont attribuées à la réponse de la pastille et deux autres aux processus interfaciaux. Dans le domaine des hautes fréquences, la réponse des grains est masquée par l'effet inductif des fils car la pastille est de plus en plus conductrice avec l'augmentation de la température. Ensuite, dans le domaine des fréquences intermédiaires, il y a la contribution des

## Chapitre IV. Propriétés électriques

joints de grain. Puis, dans le domaine des basses fréquences, il y a deux contributions liées aux processus interfaciaux dont le premier est certainement en relation avec le taux de porosité et/ou à l'interaction avec le ZnO et le second est associé à la polarisation des électrodes, comme classiquement rencontré dans les dispositifs électrochimiques

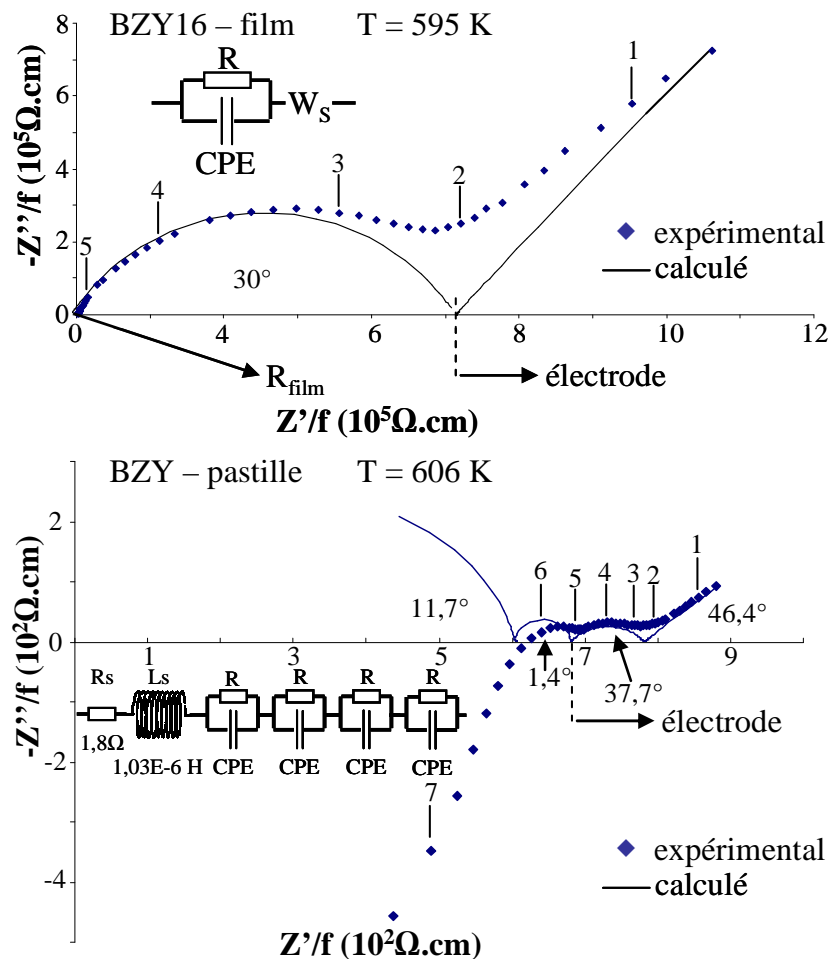


Figure IV. 36 : Diagrammes de Nyquist obtenus sous air à 595 K pour le BZY16 en film mince et à 606 K pour l'échantillon massif contenant 1 pds.% de ZnO; points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes).

Le logarithme de la fréquence imposée et le circuit électrique équivalent sont reportés sur la figure.

La nature de chaque phénomène observé dans la représentation de Nyquist (figure IV.36) est plus marquée lors de la représentation des résultats dans le plan de Bode (figure IV.37). Les données calculées et expérimentales pour les rapports ( $Z''/Z''_{\text{max}}$ ) sont tracées en fonction du logarithme de la fréquence. La figure IV.37 montre que la fréquence de relaxation dans le cas du film est proche de celle observée pour les joints de grain de l'échantillon massif. Cette observation a déjà été rencontrée pour le film de SZY16 (voir la figure IV.20),

## Chapitre IV. Propriétés électriques

confirmant ainsi que le mécanisme de conduction dans les films est dominé par des phénomènes de blocage (joints de grain).

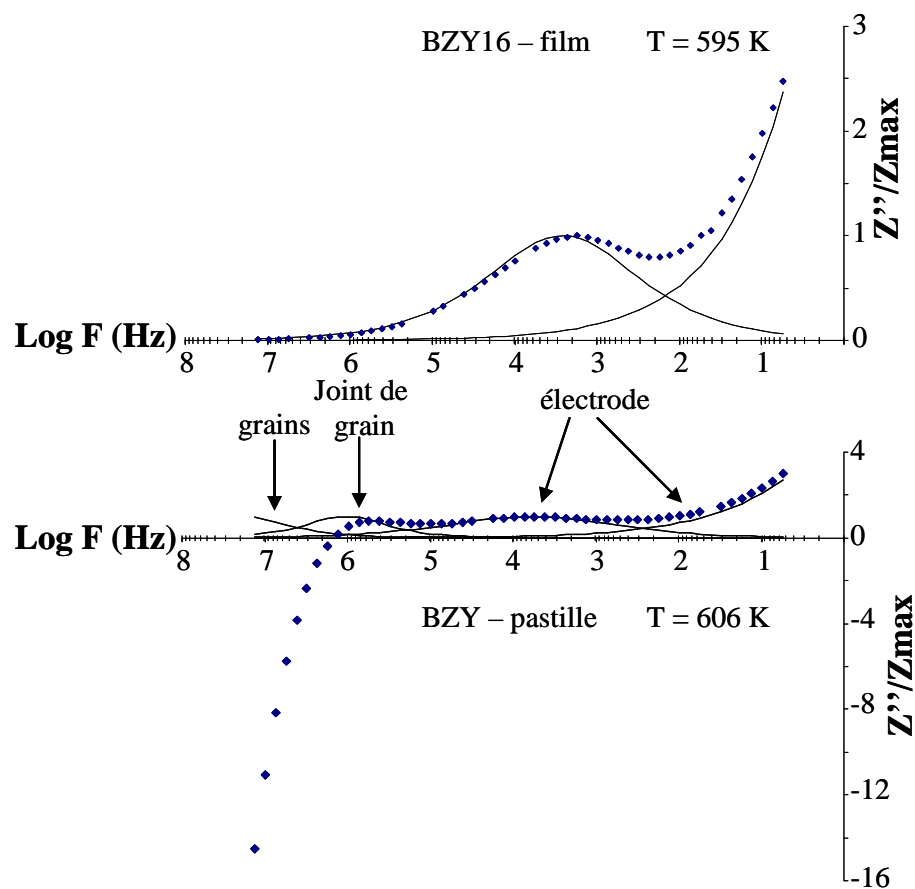


Figure IV. 37 : Diagrammes de Bode obtenus sous air à environ 595 K pour le BZY16 en film mince et à 606 K pour l'échantillon massif contenant 1pds.% de ZnO; points expérimentaux (symboles) et points calculés (lignes).

Il apparaît deux zones distinctes dans le diagramme de Shouler (figure IV.38) pour l'échantillon massif. Le domaine relatif aux hautes fréquences est caractéristique de la contribution des grains et le domaine relatif aux faibles fréquences traduit la réponse des joints de grain, avec des énergies d'activation respectivement d'environ  $\sim 0,36$  et  $\sim 0,47$  eV. La figure IV.38 indique que le film de BZY16 présente également une seule contribution au niveau de la fréquence de relaxation. Cette courbe est proche de la zone des joints de grain de l'échantillon massif, avec une énergie d'activation plus grande d'environ 0,72 eV.

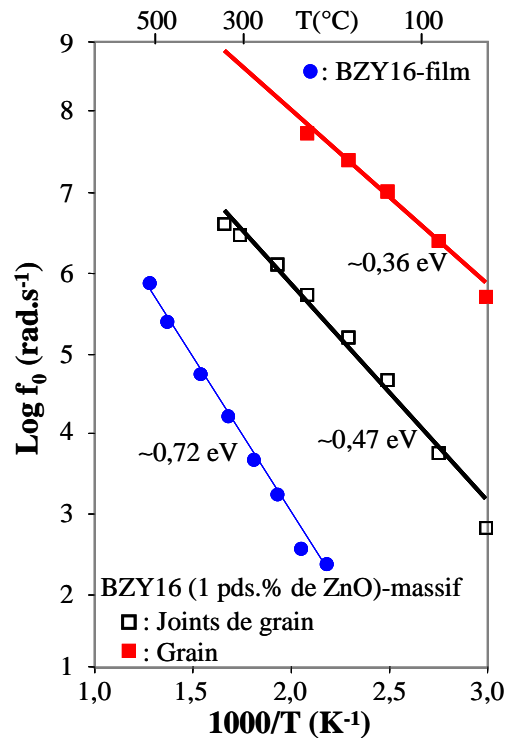


Figure IV. 38 : Diagramme de Shouler du film et de la pastille de BZY16 contenant 1 pds.% de ZnO.

La figure IV.39 montre le diagramme d'Arrhenius pour les deux échantillons. La conductivité totale de la pastille frittée présente deux énergies d'activations distinctes. A basse température ( $T < 550 \text{ K}$ ), la valeur de l'énergie d'activation est de  $0,48 \text{ eV}$ , ce qui indique que l'effet de la conductivité des joints de grain prédomine sur la conductivité totale. Une valeur d'énergie d'activation relativement plus faible ( $E_a = 0,36 \text{ eV}$ ) pour les températures supérieures à  $550 \text{ K}$  souligne que la conductivité totale est certainement dominée par la conductivité des grains aux températures les plus élevées [26]. L'évolution de la conductivité totale pour le film est linéaire et elle est au moins de deux ordres de grandeur plus faible que celle de la pastille. L'énergie d'activation plus forte ( $E_a = 0,71 \text{ eV}$ ) pour la couche confirme qu'on mesure essentiellement un effet de blocage et cet effet est plus important pour le film que pour la pastille frittée. Il est vrai que cette valeur peut être altérée par une erreur possible sur l'estimation du facteur géométrique mais la différence entre la couche et la pastille peut également provenir d'un problème de collectage du courant avec les électrodes en  $\text{Pt}_3\text{Ti}$  et/ou des phénomènes interfaciaux.

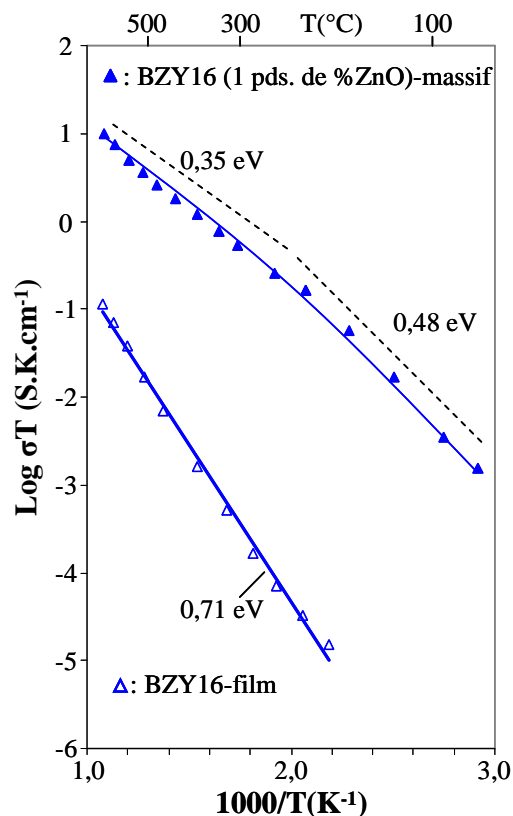


Figure IV. 39 : Logarithme de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température pour le film et la pastille de BZY16 contenant 1 pds.% de ZnO.

#### IV.3.4. Effet de l'atmosphère sur la conduction au sein du film

La figure IV.40 montre l'évolution de la conductivité totale du film BZY16 en fonction de l'atmosphère. Les mesures sous air ou sous argon sont similaires avec une énergie d'activation de 0,71 eV. En revanche, l'énergie d'activation décroît légèrement en présence d'une pression partielle d'eau de 0,1 atm. dans l'air. Cette modification peut être attribuée à la nature de la conduction. En effet, lors de la présence d'ions  $H^+$  dans l'atmosphère humide, le déplacement des protons interstitiels va donner lieu à des lacunes d'oxygène [27]. Cependant, il faut également noter une chute de la conductivité lors de la montée en température et cette diminution est amplifiée lors de la descente. Ce comportement n'est pas habituel pour les conducteurs protoniques car ces derniers conduisent mieux en présence de vapeur d'eau [36]. Par conséquent, il semble que l'hypothèse émise lors de l'étude du dépôt de SZY16 (voir la figure IV.23) sur le manque de stabilité du collecteur de courant en Pt-Ti par la présence d'eau soit vérifiée.

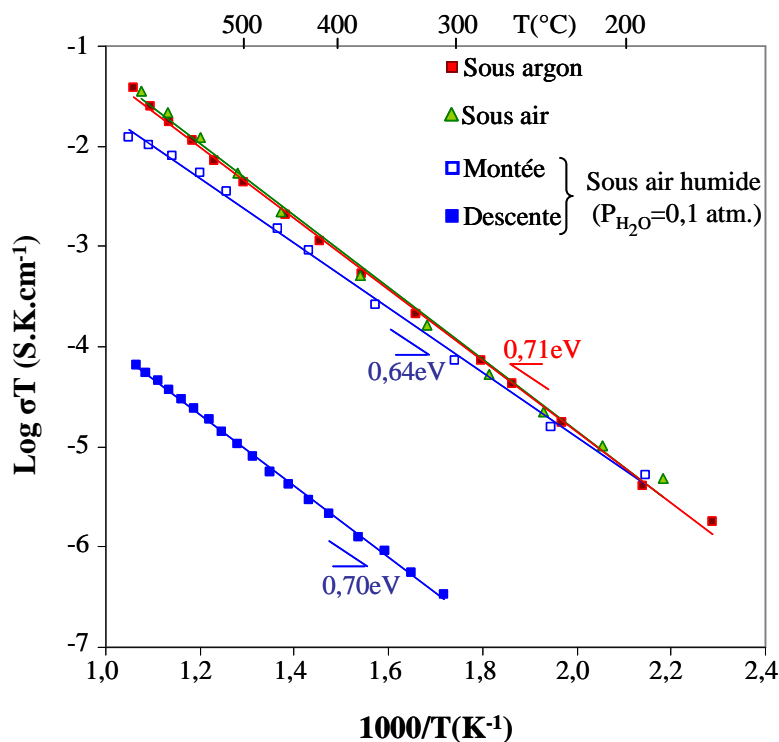


Figure IV. 40 : Diagramme d'Arrhenius du film de BZY16 réalisé sous air, sous argon et sous air humide.

#### IV.4. Comparaison des films de SZY16 et de BZY16

Les spectres d'impédance obtenus sont représentés dans la figure IV.41. Ils sont enregistrés à 619 K, sous air avec une amplitude du signal de 50 mV. Le comportement de chaque film est caractéristique d'un film mince, c'est-à-dire qu'une seule contribution est visible pour l'électrolyte (domaine des hautes fréquences) et une seconde pour les phénomènes aux électrodes (domaine des basses fréquences). Le film de SZY16 est légèrement plus conducteur que le revêtement de BZY16, en prenant en compte le facteur géométrique pour chaque film (épaisseur du film de SZY16  $\approx 3,2 \mu\text{m}$  et celle du dépôt de BZY16  $\approx 6,02 \mu\text{m}$ ).

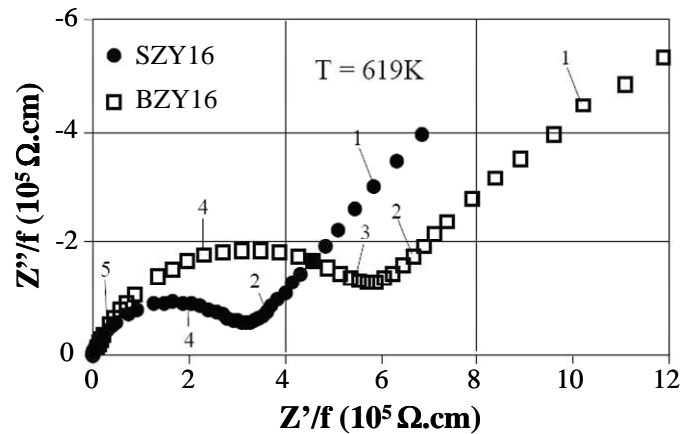


Figure IV. 41 : Diagramme de Nyquist enregistré à 619 K pour les films de SZY16 et de BZY16. Le logarithme de la fréquence imposée est reporté.

La figure IV.42 montre l'évolution du logarithme de la conductivité totale dans un diagramme d'Arrhenius. La comparaison entre les résultats de cette étude et les mesures effectuées sur des échantillons massifs relevés dans la littérature indique que la conductivité des pastilles utilisées dans ce travail est relativement meilleure. Néanmoins, il apparaît que le film de SZY16 est plus conducteur que le film de BZY16. Ce résultat est en accord avec les travaux de Iwahara *et al.* [9]. Cette différence de conduction s'atténue avec l'augmentation de la température, ce qui est certainement lié à la chute de la contribution des effets de blocage (joints de grain) lorsque la température augmente. Les valeurs de la conductivité totale à 833 K et les énergies d'activation pour les différents composés sont reportées dans le tableau IV.3. La conductivité totale sous air à 833 K vaut respectivement  $2,9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le film de BZY16 et de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le revêtement de SZY16.

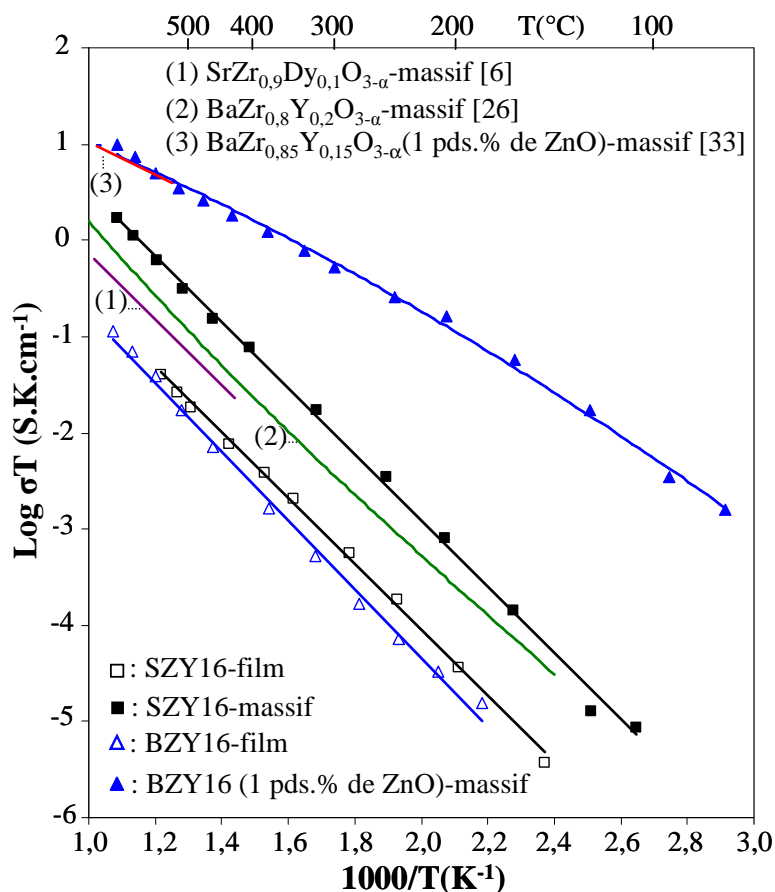


Figure IV. 42 : Comparaison de la conductivité des films de BZY16 et de SZY16 avec celle des matériaux massifs.

<i>matériaux massifs et films</i>	<i>atmosphère</i>	<i>énergie d'activation (eV)</i>	<i>σ<sub>Totale</sub> à 833K (S.cm-1)</i>
SZY16-film	Air	~0,68	~3,2×10 <sup>-4</sup>
SZY16-massif	Air	~0,68	~9,1 ×10 <sup>-4</sup>
SrZr <sub>0,9</sub> Dy <sub>0,1</sub> O <sub>3-α</sub> -massif [6]	Air humide	~0,67	~5,2 ×10 <sup>-4</sup>
BZY16-film	Air	~0,71	~2,9×10 <sup>-4</sup>
BZY16 (1 pds.% de ZnO)-massif	Air	~0,48 (T < 550 K) ~0,37 (T > 550 K)	~5,9×10 <sup>-3</sup>
BaZr <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>3-α</sub> (1pds.%ZnO)-massif [33]	Air humide	~0,31	~5×10 <sup>-3</sup>
BaZr <sub>0,80</sub> Y <sub>0,20</sub> O <sub>3-α</sub> -massif [26]	Air	~0,66	~6,5×10 <sup>-4</sup>

Tableau IV. 3 : Comparaison des valeurs électriques calculées à partir des données de spectroscopie d'impédance complexe pour les matériaux massifs et les films élaborés dans cette étude avec les données les plus proches de la littérature.



### IV.5. Conclusion

L'étude des propriétés électriques des revêtements conducteurs protoniques de SZY16 et de BZY16 élaborés par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron a été menée par spectroscopie d'impédance complexe.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de définir la cellule type de mesure. Cette dernière consiste à réaliser des mesures en configuration transversale, avec des collecteurs de courant en alliage de Pt-24 at.% Ti. En effet, l'utilisation d'un collecteur en Pt montre des problèmes de stabilité vis-à-vis de la température (mécanisme d'Oswald-Ripening). Il apparaît également qu'il faut réaliser des cyclages thermiques des cellules pour stabiliser les propriétés électriques des revêtements. Il existe deux contributions dans le plan de Nyquist ; le domaine des hautes fréquences traduit la réponse de l'électrolyte et celui des basses fréquences est relatif à la contribution des électrodes.

Au niveau du film de SZY16 cristallisé, le mécanisme de conduction est thermiquement activé selon une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,66 eV. Cette dernière est du même ordre de grandeur que les valeurs mentionnées dans la littérature. Néanmoins, les films sont moins conducteurs d'au moins un ordre de grandeur que les données de la littérature sur les échantillons massifs. La conduction sous air humide est plus importante que sous air, révélant le caractère de conduction protonique du film de SZY16. La comparaison entre un échantillon massif et le film a permis de s'affranchir des erreurs de mesure induites par le dispositif. L'échantillon massif est une pastille frittée de SZY16 synthétisée par réaction à l'état solide. La pastille est moins dense que le film mais elle est bien cristallisée sous la structure de type pérovskite de groupe d'espace Pnma du  $\text{SrZrO}_3$ . La comparaison entre les résultats obtenus pour le film et ceux issus de la pastille confirme un effet de blocage vis-à-vis des joints de grain pour le film. Pour cette raison, la conductivité totale du film SZY16 est au moins un ordre de grandeur plus faible que celle de la pastille alors que les énergies d'activation sont relativement identiques.

Pour les dépôts de BZY16, les propriétés électriques du film sont stabilisées après deux cycles thermiques et le film présente une évolution linéaire dans le plan d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,87 eV. Ces mesures sont en accord avec les valeurs de la littérature. Afin de s'assurer de la réversibilité des mesures, un traitement de stabilisation de longue durée a été réalisé (10 heures à 1043 K). Les mesures ne sont pas affectées par la

## Chapitre IV. Propriétés électriques

nature du gaz. En effet, l'énergie d'activation est égale à 0,71 eV et la conductivité est similaire sous argon ou sous air. Pour les échantillons massifs de BZY16, la technique utilisée est la même que pour la pastille de SZY16. Néanmoins, pour ce système, l'ajout d'un taux de ZnO allant de 0 à 5 pds.% est nécessaire pour accroître la densification de la pastille tout en maintenant une température de frittage inférieure à celle couramment employée. La conductivité optimale a été obtenue pour la pastille de BZY16 avec 1 pds.% de ZnO. La conductivité totale du film de BZY16 est au moins deux ordres de grandeur plus faible que celle de la pastille optimale (BZY16 avec 1 pds.% ZnO). L'effet de blocage sur la conductivité totale du film est plus important pour le composé de BZY16 que pour celui du SZY16.

La comparaison de la conductivité sous air pour les deux structures de type pérovskite confirme que le film de SZY16 est légèrement plus conducteur que la couche de BZY16 à basse température ( $T < 773$  K). Par exemple, les valeurs de la conductivité à 833 K sous air sont respectivement de  $2,9 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le film de BZY16 et de  $3,2 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le film de SZY16.

De plus, les caractérisations électriques du film et de la pastille massive de BCY10 sont en cours et une étude complémentaire sur la synthèse des matériaux collecteurs de courant est nécessaire. L'alliage de Pt-Ti mis au point dans le cadre de ce travail se comporte bien avec la température mais il manque cruellement de stabilité lors de la présence d'hydrogène et/ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

## IV.6. Références

- [1] D. Gruber, J. Müller, “Enhancing PEM fuel cell performance by introducing additional thin layers to sputter-deposited Pt catalysts”, *Journal of Power Sources* **171** (2007), 294-301.
- [2] J.H. Wee, K.Y. Lee, S.H. Kim, “Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems”, *Journal of Power Sources* **165** (2007), 667-677.
- [3] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J-L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, ISBN: 2.7061.0585.1, (1994), 156-260.
- [4] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, “Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films”, *Solid State Ionics* **151** (2002), 111-121.
- [5] P. Briois, “Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [6] B. Gharbage, F.M. B. Marques, J.R. Frade, “Protonic conduction in  $\text{Sr}_{1-y}(\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{O}_{3-\delta}$  Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996), 1149-1156.
- [7] J. Müller, K.D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo, M. Ishigame, “A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped  $\text{SrZrO}_3$  single crystal”, *Solid State Ionics* **97** (1997), 421-427.
- [8] H.H. Huang, M. Ishigame, S. Shin, “Protonic conduction in the single crystals of Y-doped  $\text{SrZrO}_3$ ”, *Solid State Ionics* **47** 3-4 (1991), 251-255.
- [9] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, “Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates”, *Solid State Ionics* **61** (1993), 65-69.
- [10] Y. Ma, P.B. Balbuena, “Pt surface segregation in bimetallic  $\text{Pt}_3\text{M}$  alloys: A density functional theory study”, *Surface Science* **602** (2008), 107-113.
- [11] U.K. Mudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, “Preparation and characterisation of platinum and platinum–iridium coated titanium electrodes”, *Journal of Nuclear Materials*, **277** (2000), 49-56.
- [12] X. Wang, H. Huangb, T. Holmeb, X. Tian, F.B. Prinz, “Thermal stabilities of nanoporous metallic electrodes at elevated temperatures”, *Journal of Power Sources* **175** (2008), 75-81.
- [13] V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, “Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  alloy surfaces”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554-555** (2003), 191-199.
- [14] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J.M. Bugnard, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, “Segregation and chemical ordering in the surface layers of  $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(111)$ : a LEED/STM study”, *Surface Science* **466** (2000), 155-166.
- [15] T. He, E. Kreidler, L. Xiong, E. Ding, “Combinatorial screening and nano-synthesis of platinum binary alloys for oxygen electroreduction”, *Journal of Power Sources* **165** (2007), 87-91.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

- [16] L. Xiong, T. He, “Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction”, *Electrochemistry Communications* **8** (2006), 1671-1676.
- [17] L. Xiong, A. Manthiram, “Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs”, *Journal of the Electrochemical Society* **152** 4 (2005), A697-A703.
- [18] T. He, E. Kreidler, L. Xiong, J. Luo, C.J. Zhong, “Alloy electrocatalysts combinatorial discovery and nanosynthesis”, *Journal of The Electrochemical Society* **153** 9 (2006), A1637-A1643.
- [19] E. Ding, K.L. More, T. He, “Preparation and characterization of carbon-supported PtTi alloy electrocatalysts”, *Journal of Power Sources* **175** (2008), 794-799.
- [20] Q. Guo, O.J. Kleppa, “The standard enthalpies of formation of the compounds of early transition metals with late transition metals and with noble metals as determined by Kleppa and co-workers at the University of Chicago — A review”, *Journal of Alloys and Compounds* **321** (2001), 169-182.
- [21] T. Biggs, L.A. Cornish, M.J. Witcomb, M.B. Cortie, “Revised phase diagram for the Pt–Ti system from 30 to 60 at.% platinum”, *Journal of Alloys and Compounds* **375** (2004), 120-127.
- [22] M.S. Spencer, “Surface segregation in some non-ideal platinum alloys”, *Surface Science* **145** (1984), 145-152.
- [23] U. Bardi, P.N. Ross, G. Rovida, “Initial stages of oxidation of binary alloys: The case of the stepped Pt<sub>3</sub>Ti(510) single crystal surface”, *Surface Science* **205** 3 (1988), L798-L804.
- [24] S. Shin, H.H. Huang, M. Ishigame, H. Iwahara, “Protonic conduction in the single crystals of SrZrO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics* **40-41** 2 (1990), 910-913.
- [25] H.H. Huang, M. Ishigame, S. Shin, “Protonic conduction in the single crystals of Y-doped SrZrO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics* **47** 3-4 (1991), 251-255.
- [26] S. Tao, J.T.S. Irvine, “Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C”, *Journal of Solid State Chemistry* **180** 12 (2007), 3493-3503.
- [27] K. Nomura, H. Kageyama, “Transport properties of Ba(Zr<sub>0.80</sub>Y<sub>0.20</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  perovskite”, *Solid State Ionics* **178** (2007), 661-665.
- [28] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, “The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub>  proton conductor”, *Solid State Ionics* **177** (2006), 2381-2384.
- [29] V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, Y.N. Kleshchev, V.P. Brusentsov, “Preparation and Electrical Conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub>  (R = Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In)”, *Inorganic Materials* **37** (2001), 535-538.
- [30] X.Guo, R. Waser, “Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria”, *Progress in Materials Science* **51** (2006), 151-210.
- [31] K.D. Kreuer, “On the development of proton conducting materials for technological applications”, *Solid State Ionics* **97** (1997), 1-15.

## Chapitre IV. Propriétés électriques

- [32] P. Babilo, S.M. Haile, “Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO”, *Journal of the American Ceramic Society*, **88** 9 (2005), 2362-2368.
- [33] C. Peng, J. Melnik, J. Li, J. Luo, A.R. Snager, K.T. Chung, “ZnO-doped BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-α</sub> proton-conducting electrolytes: Characterization and fabrication of thin films”, *Journal of power source* **190** (2009), 447-452.
- [34] J.S. Lee, K.H. Choi, B.K. Ryu, B.C. Shin, I.S. Kim, “Effects of alumina additions on sintering behaviour of gadolinia-doped ceria”, *Ceramics International* **30** 5 (2004), 807-812.
- [35] M. Pollet, S. Marinel, F. Roulland, G. Allainmat, “Low temperature sintering of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiNO<sub>3</sub> added BaMg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics”, *Materials Science and Engineering* **B104** (2003), 58-62.
- [36] W. Wang, A.V. Virkar, “Ionic and electron-hole conduction in BaZr<sub>0.93</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>3-δ</sub> by 4-probe dc measurements”, *Journal of Power Sources* **142** 1-2 (2005), 1-9.

*Conclusion générale ...*



## Conclusion générale

Au cours de cette étude, des revêtements de structure de type pérovskite ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Ces composés sont considérés comme des candidats potentiels pour être employés en tant qu'électrolyte solide dans les piles à combustible de type PCFCs. L'ensemble des films a été caractérisé d'un point de vue structural et microstructural par les techniques usuelles en science des matériaux. Pour chaque système, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition et en épaisseur.

Le premier composé élaboré est le zirconate de strontium substitué par 16 at.% d'yttrium sur le site du zirconium (SZY16). Ce matériau est défini par la littérature comme une céramique relativement stable dans les conditions de fonctionnement des PCFCs. Les films ont été synthétisés à partir de deux cibles métalliques de Sr et de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  au sein d'un plasma d'argon-oxygène. Les films de SZY16 élaborés dans ces conditions présentent une zone relativement homogène sur un rayon d'environ 40 mm du porte-substrat. La valeur du rapport en éléments métalliques (Zr+Y)/Sr dans la zone homogène est de  $1,05 \pm 0,05$  et la vitesse de dépôt est égale à  $680 \pm 30 \text{ nm.h}^{-1}$ . Les films de SZY16 sont amorphes brut d'élaboration et cristallisent après un traitement thermique de 2 heures sous air aux alentours de 623 K. Ces derniers restent stables après un traitement thermique de 48 heures dans les conditions opératoires des PCFCs. L'observation au MEB de la surface et du faciès de rupture d'un film d'environ 7,5 micromètre d'épaisseur montre un aspect dense, couvrant, et adhérent.

Le second composé synthétisé est le zirconate de baryum substitué par 16 at.% d'yttrium sur le site du zirconium (BZY16). Les revêtements de BZY16 ont été élaborés par co-pulvérisation des cibles métalliques de Ba et de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}$  sous une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Les films de BZY16 élaborés dans les conditions optimales présentent une surface homogène en composition et en épaisseur sur un rayon de 45 mm environ. Dans cette zone, le rapport en éléments métalliques (Zr+Y)/Ba est de  $1,01 \pm 0,02$  avec une vitesse de dépôt de  $6,2 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$ . La cristallisation des films amorphes sous la structure cubique est obtenue après un traitement de recuit de 2 heures à 423 K sous air. Les revêtements



## Conclusion générale

cristallisés lors de traitements thermiques ex-situ souffrent d'une dégradation morphologique. En effet, de nombreuses fissures engendrées par les contraintes de cristallisation apparaissent. La mise en place d'un porte substrat chauffant ( $T_{\text{substrat}} \approx 523 \text{ K}$ ) permet l'obtention d'un film cristallisé in-situ. Dans ce cas, le film présente une orientation préférentielle selon le plan cristallographique (200) de la structure cubique. L'observation au MEB du faciès de rupture présente un aspect dense, adhérent et légèrement colonnaire. Les différents traitements thermiques ne génèrent aucune fissure et la structure du film n'évolue pas.

Le troisième composé déposé est le cérate de baryum substitué par 10 at.% d'yttrium sur le site du cérium (BCY10). Ce matériau est le meilleur conducteur protonique, néanmoins il souffre d'un manque de stabilité dans les conditions opératoires des PCFCs. Les films ont été synthétisés à partir de deux cibles métalliques de Ba et de  $\text{Ce}_{0,90}\text{Y}_{0,10}$  au sein d'un plasma d'argon-oxygène. La composition du film et la vitesse de dépôt sont homogènes sur un rayon de 30 mm avec un rapport en éléments métalliques (Ce+Y)/Ba de  $1 \pm 0,07$  et une vitesse de dépôt de  $1,65 \pm 0,1 \mu\text{m.h}^{-1}$ . Les revêtements de BCY10 nécessitent un traitement de cristallisation sous vide en raison de la forte réactivité du film amorphe avec le  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère. Un traitement de recuit à 873 K pendant 2 h sous un vide de  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  dans le réacteur a permis la cristallisation du dépôt sous la structure de type pérovskite. L'inconvénient du recuit sous vide est la fissuration des films en raison des contraintes de dilatation thermique générées par la différence de coefficients d'expansion thermique du film et du substrat. La mise en place d'un porte substrat chauffant ( $T_{\text{substrat}} \approx 873 \text{ K}$ ) permet d'avoir un revêtement cristallisé brut d'élaboration avec une orientation préférentielle selon les plans cristallographiques (022) et/ou (400). La structure du film reste stable sous air même après un recuit de 48 h à 873 K. La morphologie du film est bien adaptée d'un point de vue des caractéristiques nécessaires pour une application en tant qu'électrolytes des PCFCs.

Les propriétés électriques des films ont été caractérisées par la technique de spectroscopie d'impédance complexe. Dans un premier temps, la mise au point de la cellule pour conduire les tests de conduction a été réalisée. Il s'agit d'une configuration en mode transversal avec des collecteurs de courant de composition  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ . En effet, le Pt déposé par pulvérisation cathodique magnétron souffre d'un manque de stabilité microstructurale avec la température. Pour l'ensemble des films, deux contributions apparaissent dans le plan de Nyquist. Le domaine des hautes fréquences traduit la réponse de l'électrolyte et celui des

## Conclusion générale

basses fréquences, la contribution des électrodes. Il apparaît également qu'il faut réaliser des cyclages thermiques des revêtements pour stabiliser leurs propriétés électriques.

La conductivité du film de SZY16 cristallisé est légèrement inférieure à celle du film amorphe. Le mécanisme de conduction est thermiquement activé selon une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,66 eV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles de la littérature. Néanmoins, la comparaison de ces résultats avec la conductivité d'un échantillon massif de SZY16 (préparé par la méthode de réaction à l'état solide) confirme que les films sont moins conducteurs d'au moins un ordre de grandeurs que les échantillons massifs. La conduction sous air humide est plus importante que sous air, révélant bien le caractère de conduction protonique du SZY.

Pour les revêtements de BZY16, les propriétés électriques du film se stabilisent après deux cycles thermiques et le film présente une évolution linéaire de la conductivité dans le plan d'Arrhenius, avec une énergie d'activation de 0,71 eV. Ces mesures sont en accord avec les grandeurs de la littérature. Les propriétés électriques ne sont pas affectées par la nature du gaz, avec une énergie d'activation de 0,71 eV sous air et sous argon. Par contre, l'énergie d'activation décroît légèrement (0,64 eV) en présence d'une pression partielle d'eau de 0,1 atm. dans l'air. La raison de cette modification peut être attribuée à la nature de la conduction protonique du BZY16. Les résultats obtenus pour le film de BZY16 sont comparés à ceux obtenus à partir des pastilles frittées de BZY16 ayant une concentration massique avant la phase de frittage en ZnO allant de 0 à 5 pourcent en masse. Les pastilles massives sont synthétisées par réaction à l'état solide et celle possédant une teneur de 1 pds.% de ZnO présente la meilleure conductivité totale sous air. Le film de BZY16 est au moins deux fois moins conducteur que cette pastille.

La comparaison de la conductivité sous air pour les deux structures de type pérovskite confirme que le film de SZY16 est légèrement plus conducteur que le BZY16 à basse température ( $T < 773$  K). Par exemple, les valeurs de la conductivité à 833 K sous air sont respectivement de  $2,9 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le film de BZY16 et de  $3,2 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour le film de SZY16. Pour les deux composés, la comparaison des propriétés de conduction des films avec celles des matériaux massifs montre que les films sont moins conducteurs avec des énergies d'activation similaires. Ces différences indiquent que les propriétés électriques des films sont essentiellement dues à un effet de blocage provoqué par la microstructure de la couche et/ou par des problèmes interfaciaux. Cet effet est plus faible pour le revêtement de SZY16 que pour le film de BZY16.

## Conclusion générale

Les caractérisations électriques du film et de la pastille massive de BCY10 sont en cours de réalisation. Néanmoins, une étude complémentaire sur la synthèse de matériaux collecteurs de courant est nécessaire pour faire des mesures en milieu humide. En effet, le collecteur choisi pour cette étude, un alliage de platine-titane, se comporte bien avec la température mais il semble que ce dernier manque de stabilité lors de la présence de vapeur d'eau au sein du milieu réactionnel.

Au terme de ces travaux, il serait important de vérifier la stabilité des couches élaborées d'un point de vue structural et des propriétés électriques en fonction du temps et de la température. Ensuite, il faudrait réaliser un édifice de PCFCs avec la couche la plus stable et conduire un test en condition réelle de fonctionnement d'une pile. Finalement, à la vue des nouveaux résultats de la littérature, il serait intéressant d'élaborer des matériaux de composition plus complexe présentant une double substitution sur le site B de la structure de type pérovskite, comme par exemple  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ . Pour mener à bien ce dernier point, le réacteur de pulvérisation cathodique a été modifié en ajoutant deux cathodes supplémentaires.

## *Liste des abréviations*



## Liste des abréviations

<b>AFCs</b> :	piles à combustible alcaline
<b>ARF</b> :	analyseur de réponse en fréquence
<b>at.%</b> :	pourcentage atomique
<b>BCY10</b> :	$\text{BaCe}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$
<b>BZY16</b> :	$\text{BaZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$
<b>CE</b> :	contre électrode
<b>CPE</b> :	élément à phase constante
<b>DC</b> :	courant continu
<b><math>D_{c-s}</math></b> :	distance cible-substrat
<b>DRX</b> :	diffraction des rayons X
<b>EDS</b> :	spectromètre à dispersion d'énergie des photons X
<b>ET</b> :	électrode de travail
<b><math>f</math></b> :	facteur géométrique
<b>G</b> :	conductance électrique
<b>HTFCs</b> :	piles à combustible fonctionnant à hautes températures
<b>ITSOFCs</b> :	piles à combustible à électrolyte solide fonctionnant à température intermédiaire
<b>LTFCs</b> :	piles à combustible fonctionnant à basses températures
<b>MCFCs</b> :	piles à combustible à carbonates fondus
<b>MEB</b> :	microscopie électronique à balayage
<b>mol.%</b> :	pourcentage molaire
<b>OPEP</b> :	organisation des pays exportateurs de pétrole
<b>PAFCs</b> :	piles à combustible à acide phosphorique
<b>PCFCs</b> :	piles à combustible à conducteur protonique
<b>pds.%</b> :	pourcentage pondéral
<b>PEMFCs</b> :	piles à membrane polymère échangeuse du proton
<b>PLD</b> :	ablation laser pulsée
<b>PVD</b> :	dépôt physique en phase vapeur
<b>REF</b> :	électrode de référence
<b>RF</b> :	radiofréquence
<b>RPC</b> :	régime de pulvérisation de composé

## Liste des abréviations

<b>RPE</b> :	régime de pulvérisation élémentaire
<b>sccm</b> :	centimètre cube par minute
<b>SOFCs</b> :	piles à combustible à électrolyte solide
<b>SIC</b> :	spectroscopie d'impédance complexe
<b>SZY16</b> :	$\text{SrZr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{3-\alpha}$
<b>T</b> :	température (Kelvin)
<b>V</b> :	volt
<b>Z</b> :	impédance
<b>Z'</b> :	impédance réelle
<b>Z''</b> :	impédance imaginaire
<b><math>\sigma</math></b> :	conductivité électrique





# Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFCs

## Résumé

Les tendances récentes en matière de piles à combustible à oxydes solides visent à exploiter la conduction du proton par l'utilisation d'électrolytes de structure de type pérovskite, plus performants à température modérée que les électrolytes conducteurs de l'ion oxyde. Une seconde voie d'amélioration des performances des piles consiste à diminuer l'épaisseur de l'électrolyte aux alentours de 5-10  $\mu\text{m}$  pour minimiser sa résistance. Dans ce contexte, les procédés de dépôt physique trouvent un intérêt majeur.

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à étudier la faisabilité de couches denses de cérites ou de zirconates de baryum ou de strontium ( $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ), les électrolytes conducteurs protoniques les plus aptes à répondre aux besoins de l'application, par co-pulvérisation de cibles métalliques en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène.

Après une description du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches, nous étudierons plus particulièrement l'influence des paramètres de dépôt sur la composition des revêtements. Les films bruts d'élaboration étant amorphes, leur cristallisation est étudiée lors de synthèses en température ou au cours de recuits ex-situ. Enfin, les propriétés de conduction ionique des couches de composition visée sont étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique et comparées à celle des matériaux massifs correspondant.

**Mots-clés :** Pile à combustible, PCFCs, Conducteur protonique, PVD.

## Synthesis by reactive magnetron sputtering and characterization of protonic conductor electrolytes for PCFC fuel cells

### Abstract

The recent trends in solid oxide fuel cells consist in exploiting the proton conduction through the use of perovskite structure oxides, more efficient at intermediate temperature than  $\text{O}^{2-}$  conducting oxides. A second way of improvement of the cell performances consists in decreasing the electrolyte thickness in the range 5-10  $\mu\text{m}$  in order to minimise its resistance. In this context, physical vapour deposition processes present a particular interest.

In this work, we studied the feasibility of strontium or barium cerates or zirconates ( $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  and  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ), known as the most promising proton conductor materials, by reactive magnetron co sputtering.

After a description of the reactor used for the synthesis, we present the main relations between the deposition parameters and the chemical composition of the coatings. Those as deposited coatings are amorphous and their crystallisation is studied either by synthesis at high temperature or after ex situ annealing treatments. Finally, the conduction properties of the coatings of targeted composition are studied using electrochemical impedance spectroscopy and are compared to those of bulk pellets of same composition.

**Keywords:** Fuel cell, PCFCs, Protonic conductor, Sputtering.