HAL
open science

Synthèse de films nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO & Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron réactive pour l'électrocatalyse de l'éthylène en oxyde d'éthylène

Benjamin Gilbert

▶ **To cite this version:**

Benjamin Gilbert. Synthèse de films nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO & Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron réactive pour l'électrocatalyse de l'éthylène en oxyde d'éthylène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0257 . tel-03284802

HAL Id: tel-03284802

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03284802v1

Submitted on 12 Jul 2021

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Sciences des matériaux
Ecole doctorale C2MP

Présentée par :

Benjamin Gilbert

Synthèse de films nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO & Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron réactive pour l'électrocatalyse de l'éthylène en oxyde d'éthylène

---

Soutenance publique le 17 décembre 2020 à Nancy devant le jury composé de :

Rapporteur :	Marie-Paule BESLAND	Directrice de recherches CNRS-Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxe, Université de Nantes, Nantes
Rapporteur :	Nicolas MARTIN	Professeur des Universités , FEMTO-ST, Besançon
Examinateur, Président :	Jean François PIERSON	Professeur des Universités-Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy
Examinateur, Directeur de these :	David HORWAT	Professeur des Universités-Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy
Invité :	Philippe VERNOUX	Directeur de Recherches CNRS-IRCELYON, Villeurbanne

Institut Jean Lamour-UMR 7198-Equipe 202-Campus Artem 54011 Nancy CEDEX
Université de Lorraine-Ecole doctorale C2MP : Chimie-Mécanique-Matériaux-Physique

à ma famille…

Le don de la créativité requiert une grande humilité
Benjamin Gilbert

Remerciements

En 2016, l'institut Jean Lamour m'a accueilli dans le cadre de la thèse EPOX. Je commencerai par remercier spécifiquement **David Horwat** pour l'encadrement de cette thèse et son soutien indéfectible, apporté pendant ces quatre années, dans les meilleurs comme dans les pires moments. David a su me motiver tout au long de cette aventure et m'a donné carte blanche durant ce travail de recherche, j'apprécie la totale liberté d'action qu'il m'a octroyée et c'est pour cette raison que je serai éternellement reconnaissant envers mon directeur de thèse.

Je suis particulièrement honoré de la présence de **Nicolas Martin et Jean François Pierson** au sein du jury de ma thèse. Je voudrais aussi remercier **Marie-Paule Besland et Philippe Vernoux** d'avoir fait du chemin afin d'examiner ma thèse.

Je tiens à remercier **Zhane**, **Thomas** et **Laurence Burel** du Projet EPOX. C'était super de travailler avec vous !

Je continuerai à remercier les membres du CC3M **(Erwan Etienne, Christine Gendarme, Sylvie Migot, Denis Mangin)** pour leur aide et le savoir qu'ils m'ont apportés dans le domaine de la microscopie et de la métallographie. De la même manière, j'aimerais remercier du fond du cœur **Sandrine Mathieu** pour m'avoir accordé son soutien, son aide et ses connaissances durant ces 4 années.

J'aimerais remercier **Pascal Boulet** du CCX gamma et **Sébastien Hupont** du CC optique pour leur aide dans la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. J'aimerais remercier **Michel Vilasi** pour l'aide qu'il m'a apporté dans mon travail de thèse, c'est grâce à lui que j'ai pu avoir des caractérisations HR-MEBE sur mes échantillons avec **Renaud Podor**.

Je remercie également les membres de l'atelier **Patrice, Jean George** et **Emmanuel** pour m'avoir apporté l'aide technique comme la conception de pièces pour mon réacteur de synthèses PVD « Magnetra ». Idem, j'aimerais remercier **Nicholas Pagel, Luc Moreau** et **Damien Engeldinger** pour leur sympathie et leur assistance technique dans le nouveau bâtiment Artem. Je n'oublierai pas de remercier **Patricio** et **Francis** du CC Ermione pour toute l'assistance informatique apportée durant ces 4 ans.

Je souhaite à présent remercier tous les membres d'équipe 201 avec qui j'ai pu sympathiser : **Thierry Belmonte, Gérard Henrion, Cédric Noel, Thierry Czerwiec, Thomas Gries, Gregory Marcos, Julien Martin, Ludovic de Poucques, Robert Hugon et Stéphane Cuynet.** Un grand merci à **Régis Peignier** pour tout ce qu'il m'a appris, sans lui je n'aurais pas été aussi loin dans mon travail

J'aimerais remercier toute l'équipe 202 qui a su m'accepté tel que je suis. Mention

spéciale à **David Pilloud** pour le partage de ses connaissances en PVD et sa gentillesse. Un grand merci à **Stéphanie Bruyère** pour m'avoir aidé au MET, je ne l'oublierai pas ! Je remercie tous les doctorants avec qui j'ai pu avoir des connexions au sein de cette équipe : **Claudia, Alejandro, Nicole, Alexis, Oussama, Daria, Agathe, Christie, Aurélien et Fahad (Fahadounet).**

Un grand merci à mes deux potos de bureau **Christophe** (Chri-Chri) et **Joseph** (Jo-jo) sans eux je n'aurais pas pu finir mon travail de thèse, les gars vous êtes chers à mes yeux !

Je n'oublie pas les personnes en dehors de l'équipe avec qui j'ai pu tisser des liens au sein de l'IJL, **André Mézin, Pauline Vilasi, Dorra & Hiba** du TTO**, Zied PVD-CVD, Olivier Godard, Alexandre Bouché et David Bonina.**

J'aimerais remercier **Valérie Madeline, Valérie Franck** et **Christine Sartori** d'avoir été là pour moi durant ces 4 années de thèse. Vous êtes toppissimes les filles !

Je n'oublie pas de remercier mes amis de toujours **Mélanie** (Nanie), **Sébastien** (le Chief), **Marco** (Primo), **Florian** (Big foot), **Rémi** (Twitty), **Sylvain** (Weiss), **Paul** (Polo) et **Guillaume**.

Je tiens à remercier personnellement l'équipe « Rev & Meubles » constitué de mon père **Dominique** (le Maharadja du meuble), mon frère **Alexandre** (le kaiser) et **Pascalou** pour leur soutien et amour de tous les jours. Je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement ma mère, **Bettina**, mes frères **Jean Pascal et Théo**, ma sœur **Charlotte** ainsi que ma belle-sœur **Sandrine** pour leur amour et leur présence dans les moments difficiles. Je n'oublie pas les amis de mon père **Bruno et Gilles** pour leur aide et à mon oncle et ma tante **Monique et Jean-François** pour leur sollicitude.

Enfin, je tiens à remercier toutes personnes oubliées qui pourraient se sentir offusquées de ne pas avoir été citées en lisant mes remerciements. Ahah

Table des matières

Table des matières 7
Introduction générale 11

Chapitre 1 : Etat de l'art 15
1.Introduction 16
1.1 L'oxyde d'éthylène et ses applications 16
1.2. Catalyse industrielle de l'éthylène en oxyde d'éthylène sur système à base d'argent 18
1.3. Promotion électrochimique de la catalyse (effet NEMCA) 23
1.4. Zircone yttriée (YSZ) 27
1.5. Composites métal/YSZ et Ag/YSZ 30
1.6. Cérine dopée au gadolinium (CGO) 33
1.7. Composites métal/CGO et Ag/CGO 35
1.8. Références 36

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 41
2. Introduction 42
2.1. Pulvérisation cathodique magnétron 42
2.1.1. Généralités 42
2.1.2. Pulvérisation diode 43
2.1.3. Effet magnétron 44
2.1.4. Rendement de pulvérisation 48
2.1.5. Croissance et morphologie des couches minces 50
2.1.6. Pulvérisation cathodique à haute pression 54
2.1.7. Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive 57
2.1.8. Description du dispositif expérimental 60
2.2. Mesures de masse par semi-microbalance 65
2.3. Mesures de topographie et d'épaisseur par interférométrie optique 67
2.4. Traitements thermiques des couches minces 69
2.5. Mesures de résistivité par la méthode 4 pointes 70
2.6. Diffraction des rayons X (DRX) 71
2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) 75
2.8. Microscopie électronique en transmission (MET) 81
2.9. Spectroscopie de photoémission électronique X (XPS) 84
2.10. Analyse par spectrométrie Raman 85
2.11. Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) 86
2.12. Mesures électrocatalytiques 87

2.13. Références 89

Chapitre 3 : Les oxydes d'argent 93
3. Introduction 94
3.1. Formation d'oxydes d'argent à l'aide d'un plasma Ar + O_2 94
3.1.1. Diffraction des rayons X 94
3.1.2. Quantification élémentaire EDS 99
3.1.3. Spectroscopie Raman 100
3.2. Formation d'oxydes d'argent à l'aide d'un plasma d'O_2 pur 104
3.2.1. Diffraction des rayons X 104
3.2.2. Quantification élémentaire EDS 106
3.2.3. Spectroscopie Raman 107
3.3. Conclusion partielle 110
3.4. Références 111

Chapitre 4 : Nanocomposites Ag/YSZ 113
4. Introduction 114
4.1. Synthèse de zircone yttriée (YSZ) en fonction de pression de travail 114
4.2. Etude du système Ag/YSZ 120
4.2.1. Caractérisation structurale en DRX des films Ag-YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa 121
4.2.2. Observation morphologique au MEB des films Ag-YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa 124
4.2.3. Mesures de la résistance carrée des films Ag-YSZ déposés à 4, 7, 11 Pa 129
4.2.4. Evolution des propriétés des films Ag-YSZ synthétisés à 4 Pa après traitement thermique 129
4.3. Conclusion partielle 134
4.6. Références 135

Chapitre 5 : Nanocomposites Ag/CGO 137
5. Introduction 138
5.1. Influence de la pression de travail sur la texture de CGO 138
5.2. Etude du système Ag-CGO 142
5.2.1. Conditions d'élaboration 142
5.2.2. Etude du composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA 143
5.2.2.1. Diffraction des rayons X et mesures de la résistance carrée avant/après traitement thermique 143
5.2.2.2. Observations microstructurales au MEB avant/après traitement thermique 145
5.2.2.3. Observations nanostructurales au MET avant/après traitement thermique 148
5.2.3. Etude du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA 153
5.2.3.1. Diffraction des rayons X et mesures de la résistance carrée avant/après traitement thermique 153
5.2.3.2. Observations microstructurales au MEB avant/après traitement thermique 155

5.2.3.3. Caractérisations SIMS et XPS avant/après traitement thermique 157
5.3. Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA 162
5.3.1. Caractérisations matériaux du composite déposé sur pastille de CGO 162
5.3.2. Tests électrocatalytiques en condition d'époxydation de l'éthylène 167
5.4. Conclusion partielle 171
5.5. Références 173

Chapitre 6 : Nanocomposites quinaires Ag(Cu)/CGO 175
6. Introduction 176
6.1. Conditions d'élaboration 176
6.2. Etude microstructurale et électrique du système Ag(Cu)/CGO 178
6.2.1. Comparaison structurale des différents films avant/après traitement thermique 178
6.2.2. Evolution des propriétés électriques avant/après traitement thermique 183
6.3. Caractérisation microstructurale du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA 184
6.3.1. Evolution de la morphologie de surface avant/après traitement thermique 185
6.3.2. Tests de mouillabilité avant/après traitement thermique 190
6.3.3. Origines de la microstructure ouverte 191
6.4. Caractérisation nanostructurale du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA 194
6.4.1. Observations avant traitement thermique 194
6.4.1.1. Imagerie MET 194
6.4.1.2. Imagerie STEM 196
6.4.2. Observations après traitement thermique 198
6.4.2.1. Imagerie MET 198
5.4.2.2. Imagerie STEM 199
6.5. Tests électrocatalytiques Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA 205
6.5.1. Caractérisations microstructurales et nanostructurales du film déposé sur pastille de CGO 206
6.5.2. Tests électrocatalytiques en condition d'époxydation de l'éthylène 208
6.6. Conclusion partielle 212
6.7. Références 213

Conclusion générale 215
Annexes 221
Annexe 1 : Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA à 250 °C en milieu réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 222
Annexe 2 : Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA à 220 °C en milieu réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 225

Introduction générale

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'un projet financé par l'agence Nationale de la Recherche (projet EPOX : Electrochemical Promotion of epOXidation). Le consortium EPOX regroupe trois laboratoires académiques présentant des expertises complémentaires : catalyse et électrocatalyse pour l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement à Lyon (IRCELYON), caractérisations électrochimiques des interfaces solide/gaz pour ARMINES de Saint-Etienne et science des surfaces pour l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy. SAINT-GOBAIN CREE est partenaire du projet en tant que fournisseur de supports catalytiques et pour son expertise dans le domaine des céramiques conductrices ioniques. Le principal objectif de ce projet est le développement d'une nouvelle voie éco-efficiente et durable pour la production d'oxyde d'éthylène (OE) à partir d'éthylène. L'oxyde d'éthylène est une molécule utilisée comme précurseur dans de nombreuses réaction de chimie fine, en particulier pour la production de plastiques, d'éthylène glycol et d'antigel. L'oxyde d'éthylène occupe la 14ème position des molécules chimiques synthétisées annuellement. Cette dernière est obtenue par réaction d'époxydation de l'éthylène sur un catalyseur à base d'argent sous pression et dans une gamme de températures modérée (200-300 °C). Il faut noter que dans l'état actuel des connaissances, l'argent est le seul métal capable de catalyser sélectivement l'éthylène en oxyde d'éthylène. Néanmoins, l'époxydation directe de l'éthylène est en concurrence avec la combustion de l'éthylène qui produit du dioxyde de carbone. Afin d'augmenter la sélectivité en oxyde d'éthylène, le catalyseur est promu par des additifs chlorés tels que le chloroéthane ou le chlorure de vinyle. Grâce à ces ajouts, la sélectivité en oxyde d'éthylène passent d'un maximum de 30 % à des valeurs pouvant atteindre 90 %. Toutefois, ce gain de sélectivité ne s'opère pas sans conséquences car ces promoteurs chlorés engendrent des déchets qui doivent être éliminés, rendant alors cette voie, non écoresponsable.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser le concept de la Promotion Electrochimique de la Catalyse (Electrochemical Promotion of Catalysis : EPOC) pour augmenter la sélectivité en oxyde d'éthylène de catalyseurs à base d'argent sans promoteurs chlorés et pour diminuer au maximum les émissions de CO_2 lors de l'époxydation de l'éthylène. Le concept d'EPOC consiste à mettre en œuvre une réaction catalytique dans une cellule électrochimique. Le catalyseur est une électrode de travail faite d'un conducteur électronique ici l'argent en contact intime avec un conducteur ionique comme la zircone yttriée (YSZ) ou un conducteur mixte tel que la cérine gadoliniée (CGO). L'électrode de travail est déposée sur le recto d'un électrolyte solide conducteur anionique comme CGO et YSZ. Sur le verso est déposée une contre-électrode d'or qui permet d'appliquer une polarisation qui engendre la migration des ions contenus dans

l'électrolyte solide vers l'électrocatalyseur. Ces ions peuvent agir comme des agents promoteurs et modifier les propriétés électroniques du catalyseur et donc ses propriétés catalytiques. La troisième électrode, l'électrode de référence constituée d'or, et déposée sur le verso, sert à mesurer les tensions des deux autres électrodes et reste stable durant les tests catalytiques. Le principal objectif de cette thèse est de développer de nouveaux nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO par dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour être utilisées comme électrode de travail pour des cellules électrochimiques en configuration 3 électrodes pour réaliser la promotion électrochimique de la catalyse de l'éthylène. Ce manuscrit est organisé en six parties.

Le premier chapitre présente tout d'abord l'état de l'art sur l'oxyde d'éthylène et les applications associés. La catalyse industrielle de l'éthylène sur des catalyseurs à base d'argent sera dans un second temps décrite. Dans une troisième partie sera présenté le concept d'EPOC ou d'effet NEMCA (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalysis). Dans une quatrième partie, la description de la zircone yttriée (YSZ) et de ses voies de synthèse sous forme de films minces seront présentées. La cinquième partie présente une revue non exhaustive des différentes voies de synthèse et quelques résultats publiés dans la littérature concernant les composites métal/YSZ et, en particulier Ag/YSZ. L'avant dernière partie de ce chapitre présente les propriétés de la cérine gadoliniée (CGO) et, finalement, une revue non exhaustive des études publiées sur la synthèse et les propriétés des films minces Ag/CGO terminera ce chapitre.

Le second chapitre est dédié à la présentation de la méthode de synthèse et des techniques de caractérisations déployées dans cette thèse. Dans une première partie, la pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive à haute pression est décrite avec les différents mécanismes mis en jeux lors de l'émission de la vapeur, le transport en phase gazeuse et les régimes de croissance des films synthétisés. La seconde partie du chapitre présente tout d'abord les techniques de caractérisation utilisées à Nancy : Diffraction des rayons X (DRX), résistance 4 pointes, microscope électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopies Raman et photo électronique X (XPS). Finalement, les principes, le banc de catalyse et les grandeurs utilisées pour caractériser à l'IRCELYON le comportement électrocatalytique des films minces nanocomposites développés dans le cadre de ce travail seront présentés.

Le troisième chapitre est dédié à la synthèse réactive à haute pression et à la caractérisation de films minces d'oxydes d'argent. Les films présentés ont été synthétisés soit dans un mélange réactif Ar + O_2 soit en plasma de dioxygène pur. En combinant des

caractérisations de la décharge et des caractérisations physico-chimiques par DRX, MEB-EDS et spectroscopie Raman. Le lien entre les paramètres d'élaboration et la structure des revêtements sera établi.

Dans le quatrième chapitre, est tout d'abord présentée l'influence des conditions d'élaboration, en particulier de la pression de travail, sur la structure et la morphologie de surface de films de la zircone yttriée synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Ensuite, est présentée une étude sur la microstructure et le comportement électrique de films Ag/YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa et caractérisés en DRX, au MEB et en mesures 4 pointes. Les composites présentant la plus faible résistance carrée subiront un traitement thermique (350 °C/2h sous air) accompagné d'observations en MEB et MET.

Le cinquième chapitre est constitué de trois parties. La première partie traite de la synthèse de la cérine gadoliniée (CGO) seule et présente une étude portant sur l'influence de la pression de travail sur la structure de CGO. La deuxième partie porte sur la relation entre la composition et la microstructure de films Ag/CGO puis sur l'étude détaillée de deux composites Ag/CGO sélectionnés. Des caractérisations matériaux telles que la diffraction des rayons X, des mesures de résistivité 4 pointes sont réalisées ainsi que des observations au MEB environnemental à haute résolution (HRMEBE) et par MET. Dans la troisième partie, le composite Ag/CGO présentant la plus faible résistivité électronique parmi les deux compositions présélectionnées sera utilisé en tant qu'électrode de travail sur une cellule en configuration 3 électrodes, propre à évaluer la présence de l'effet EPOC, testée en condition d'époxydation de l'éthylène sur un banc de catalyse à l'IRCELYON. Les résultats de ces caractérisations sont présentés et discutés.

Dans le sixième et dernier chapitre de cette thèse, le développement et la caractérisation de films Ag(Cu)/CGO sont présentés. Les résultats de caractérisations de base en DRX et en mesures 4 pointes ont permis de sélectionner le film composite présentant la plus faible résistance pour une analyse plus détaillée de sa composition et de sa microstructure par MEB analytique, MET et en XPS. Enfin, le comportement envers l'oxydation électrocatalytique de l'éthylène de ce film déposé comme électrode de travail au sein d'une cellule électrochimique est présenté et discuté.

Finalement une conclusion générale sera proposée sur la base des différents résultats obtenus et interprétations réalisées lors de cette étude et des perspectives qu'ils ouvrent.

Chapitre 1 : Etat de l’art

1.Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord l'oxyde d'éthylène, composé chimique à la base de nombreuses applications et dont la production de manière sélective et propre constitue la motivation première de ce travail. Plus précisément, seront décrites ses caractéristiques, ses diverses applications et les principes conduisant à la formation de ce dernier à l'échelle industrielle sur des catalyseurs à base d'argent. Ensuite, nous introduirons le concept de la promotion électrochimique de la catalyse (effet NEMCA) avant de présenter les propriétés de la zircone yttriée (YSZ) et les composites métal/YSZ, en particulier Ag/YSZ associés. Finalement, nous discuterons de la cérine gadoliniée (CGO) et des différents composites Ag/CGO reportés dans la littérature.

1.1 L'oxyde d'éthylène et ses applications

L'Oxyde d'Ethylène (OE) est un composé organique volatil de la classe des époxydes de formule chimique C_2H_4O.

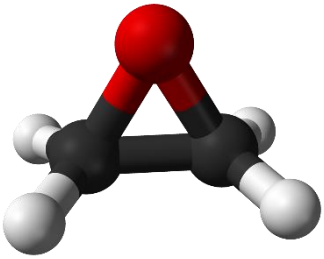


Figure I-1 : Représentation schématique d'une molécule C_2H_4O [1](carbone noir, hydrogène blanc et oxygène rouge).

Charles Adolphe Wurtz [2] fut le premier chimiste en 1859 à synthétiser l'oxyde d'éthylène en faisant réagir deux molécules de chloroéthanol avec une base. Cependant, c'est durant la première guerre mondiale que l'oxyde d'éthylène connu son premier essor. En effet, il fut utilisé en tant que précurseur pour la synthèse d'éthylène glycol, appliqué usuellement comme réfrigérant et également en tant qu'arme chimique dans le gaz moutarde (Ypérite) du fait de sa haute toxicité.

C'est en 1931 que Théodore Lefort [3] travailla sur le développement de l'époxydation de l'éthylène en faisant réagir de l'éthylène avec du dioxygène en phase gaz sur un catalyseur solide. Les recherches de Théodore furent publiées sous forme d'un brevet dans lequel le catalyseur solide prenait la forme d'un mélange de métaux précieux et lourds comme le plomb, le bismuth, l'antimoine, le fer, l'argent, l'or etc. [3]. C'est un peu plus tard en 1940 que l'époxydation de l'éthylène sur un catalyseur d'argent sera industrialisée [4]. La formulation du

catalyseur sera améliorée afin d'obtenir des sélectivités en oxyde d'éthylène proches de 90 % à des températures inférieures à 250 °C et des pressions allant de 20 à 30 bar [1] [5]. Pour y parvenir, du chloroéthane ou de chlorure de vinyle est ajouté dans le mélange réactionnel gazeux pour générer des ions chlorures, Cl^-, en surface du catalyseur qui modifient la réactivité de l'argent. Des modérateurs alcalins comme le césium peuvent être ajoutés en plus des gaz chlorés pour inhiber la réaction parasite de combustion de l'éthylène s'opérant à la surface de l'argent. Il est toutefois ardu d'associer une conversion en éthylène élevée avec une bonne sélectivité vers l'oxyde d'éthylène [6].

Dans le monde moderne dans lequel nous vivons, l'oxyde d'éthylène est indispensable à l'industrie chimique [7] pour la fabrication de plastiques, détergents, fibres polyester, éthylène glycol ou encore polyéthylène glycol [7]. Chaque année circa 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont produites, ce qui fait de ce précurseur chimique le 14 ème produit le plus fabriqué annuellement (NB : l'éthylène est le premier produit chimique synthétisé mondialement avec 120 millions de tonnes annuelles). L'oxyde d'éthylène est aussi utilisé en tant qu'agent de stérilisation pour les outils médicaux ; un scandale éclata d'ailleurs autour de cet usage dans les années 2000 car l'oxyde d'éthylène était utilisé pour la stérilisation des tétines de biberons de nouveaux nés [1].

En outre, des précautions particulières sont à prendre lors de la manipulation ou de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. En effet, c'est un agent très toxique, classé cancérigène de catégorie 1B, mutagénique de catégorie M1B selon la classification CLP22 de l'union européenne et cancérogène de catégorie 1 par le Centre International de Recherche sur le Cancer [1]. L'oxyde d'éthylène peut être absorbé par inhalation et ingestion. Lors d'une forte exposition à l'OE, le sujet présentera des irritations des muqueuses, de la peau et des yeux. S'en suivent alors des nausées et une attaque du système nerveux. Dans le pire des scénarios, des fortes convulsions sont à prévoir en cas d'une exposition intense. Il est à noter que, chez l'Homme, les alvéoles pulmonaires parviennent à retenir 75 % de l'oxyde d'éthylène présent dans l'air, ce qui explique que la VME (Valeur limite Moyenne d'Exposition) soit de seulement 1 ppm et que la VLCT (Valeur Limite de Courte Durée) soit de 5 ppm [1]. Une fois absorbé dans le corps humain l'oxyde d'éthylène peut réagir avec des protéines tels que les acides nucléiques au regard de son fort pouvoir alkylant. In vitro, des tests ont montré que l'OE produisait des lésions de l'ADN et des mutations génétiques sur les lymphocytes humains [8]. Les propriétés alkylantes de l'OE en font un dangereux poison si le sujet est exposé sur le long terme. En effet, les expositions chroniques entrainent majoritairement des leucémies lymphocitaires et des

lymphomes du fait de l'augmentation des erreurs de codage génétiques des cellules du système immunitaire [1]. En outre, l'oxyde d'éthylène est aussi dangereux pour la reproduction humaine. Il a été reporté une augmentation du nombre de fausses couches et de naissances prématurées chez les personnels du milieu hospitalier en contact avec des outils stérilisés avec de l'OE [1]. Enfin, du point de vue de la sécurité industrielle, l'oxyde d'éthylène est très dangereux car ce dernier devient explosif si sa concentration dans l'air dépasse les 30 000 ppm. Ainsi, les tests d'oxydation de l'éthylène à l'IRCELYON se font de manière contrôlée : les caissons des bancs de catalyse sont ventilés et des détecteurs d'oxyde d'éthylène sont présents partout dans le laboratoire.

1.2. Catalyse industrielle de l'éthylène en oxyde d'éthylène sur système à base d'argent

Depuis presque un siècle de nombreux industriels ont mis au point des technologies pour augmenter la production d'oxyde d'éthylène. La méthode de Charles Adolphe Wurtz fut la première voie de synthèse utilisée industriellement malgré les faibles rendements de production d'OE [9]. En 1931, Théodore Lefort découvrit les deux réactions opérant entre l'éthylène gazeux et l'oxygène. La première réaction dite d'époxydation directe (cf. équation I-1) permet de former de l'époxyde d'éthylène alors que la réaction de combustion d'éthylène (cf. équation I-2) permet de former du dioxyde de carbone, CO_2 et de l'eau, H_2O.

$$2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O \qquad \text{Equation I-1}$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \text{Equation I-2}$$

L'isomérisation de l'éthylène en acétaldéhyde (cf. équation I-3), peut aussi se produire même si cette réaction reste minoritaire. Dans le cas où l'acétaldéhyde se formerait, ce dernier serait oxydé et transformé en CO_2 et H_2O sur le catalyseur à base d'argent [10].

$$2C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CH_3CHO + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \text{Equation I-3}$$

Les premiers procédés synthétisant de l'oxyde d'éthylène par la voie de l'époxydation directe furent créés par Union Carbide [9]. Le procédé d'Union Carbide fonctionnait avec un mélange éthylène/air avec des concentrations en éthylène de 2 à 10 % et d'oxygène de 4 à 8 % [1]. La pression totale à l'intérieur des réacteurs est de 10 à 30 bar avec une température maintenue entre 220 °C et 277 °C afin d'optimiser la sélectivité [10]. Un peu plus tard en 1975 Shell Global Solution développa un nouveau type de procédé fonctionnant avec de l'oxygène seul qui est encore valable de nos jours. Avec ce procédé, les concentrations des réactifs sont de 15 à 40 % de C_2H_4 pour 5 à 9 % d'O_2 et la pression totale varie de 10 à 22 bar [1]. De plus, des modérateurs

sont introduits dans le mélange réactionnel, ces derniers permettent de maintenir à la fois l'activité du catalyseur à un niveau bas pour éviter un vieillissement trop rapide de la surface de l'argent et permet aussi d'augmenter la sélectivité [10]. Les modérateurs sont des espèces chlorées ajoutés en ppm en phase gaz dans le milieu réactionnel, les principaux modérateurs utilisés sont le dichloroéthane, le chlorure de vinyle ou encore le chlorure d'éthyle [10]. Le catalyseur quant à lui est composé de nanoparticules d'Ag (7 à 20 % massique d'argent) supportées sur de l'alumine alpha ultra pure sous forme de sphères ou d'anneaux macroporeux (diamètre des pores 0,5-50 µm) et avec une très faible surface spécifique (inférieure à 2 m^2/g) [1]. Ce type de support a été choisi car même si le catalyseur ne possède pas la meilleure activité, il permet l'obtention d'une bonne sélectivité vers OE [1] [10]. Dans ce type de catalyseurs, l'argent est déposé sur la poudre d'alumine par imprégnation, la solution utilisée est un sel complexe d'oxalate d'argent qui permet d'obtenir des particules d'argent de tailles élevées et de distribution de tailles contrôlée (0,1-1 µm) [1] (cf. Figure I-2).

Figure I-2 : Micrographie MEB d'un catalyseur industriel d'argent supporté sur de l'alumine alpha [10].

De surcroît, d'autres modérateurs sont ajoutés en plus des composés chlorés, en moyenne 100 à 500 mg de modérateurs sont ajoutés par kilogramme de catalyseurs [1]. Ces modérateurs sont des alcalins ou des alcalino-terreux ; le césium est le meilleur candidat comme modérateur pour la réaction d'époxydation de l'éthylène [10].

Après cette description du catalyseur industriel, considérons à présent les spécificités

des trois réacteurs de catalyse développés industriellement. Le premier système est le réacteur METEOR [11], breveté par Union Carbide et commercialisé pour la première fois en 1994 (cf. Figure I-3). Dans le réacteur METEOR, l'éthylène et l'oxygène sont mélangés dans des tubes passant dans un réservoir de méthane. Le méthane est utilisé comme gaz de dilution puisqu'il permet un meilleur transfert de chaleur et évite les surchauffes [1]. Le mélange C_2H_4/O_2 est envoyé dans un réacteur multitubulaire maintenu à température constante et contenant le catalyseur d'argent afin de produire sélectivement de l'OE (indice 1, figure I-3). La chaleur générée par la réaction est récupérée à la sortie du réacteur en évaporant de l'eau sur la paroi du réacteur et en récupérant la vapeur produite [1]. Le mélange gazeux, en sortie du catalyseur, passe dans de l'eau liquide (indice 2, figure I-3), afin de dissoudre l'oxyde d'éthylène. Cette solution se concentre progressivement en oxyde d'éthylène ce qui permet sa récupération [1]. Le CO_2 dans le reste de mélange gazeux est ensuite capturé par une solution de carbonate de potassium chaude (indices 4 et 5, figure I-3). Une fois le CO_2 et l'oxyde d'éthylène extraits, le gaz restant contenant encore de l'éthylène est injecté en tant que gaz recyclé dans le système.

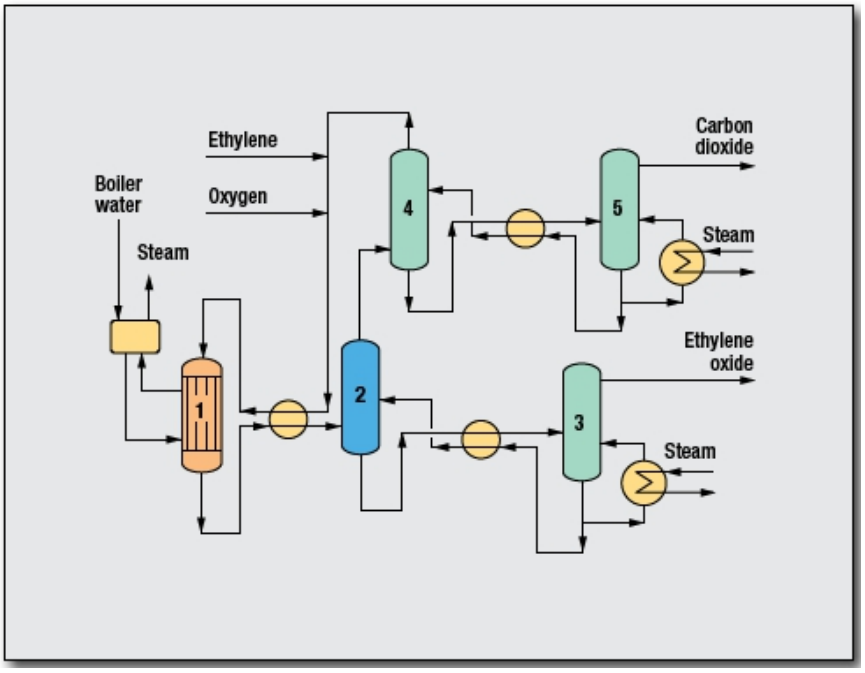


Figure I-3 : Schéma d'un réacteur de type METEOR [11].

Le deuxième procédé développé est celui de Scientific Design Company [12]. Le type de réacteur développé par cet industriel est similaire au réacteur METEOR. La différence majeure entre les deux réacteurs provient de l'étape de purification de l'oxyde d'éthylène. En effet, ici, une partie du CO_2 est réinjectée dans le gaz réactionnel puisque ce dernier possède des qualités en tant que modérateur, permettant de limiter la réaction de combustion dans le réacteur [1]. La séparation de l'oxyde d'éthylène est plus complexe mais plus efficace dans le

cas du réacteur METEOR. Une meilleure pureté et obtenue par un processus de concentration (indice 6, figure I-4) de l'oxyde d'éthylène dans l'eau et via un système de purification (indices 7 et 8, figure I-4) par distillation [1]. Cet OE ultra pur peut ensuite être utilisé pour synthétiser certains produits dérivés comme de l'ethanolamine (pour produire du savon et du détergent) ou de l'ethoxylates (émulsifiant) [1]. Enfin, dans les eaux usées il se forme de l'éthylène glycol de grade technique qui peut être extrait et valorisé.

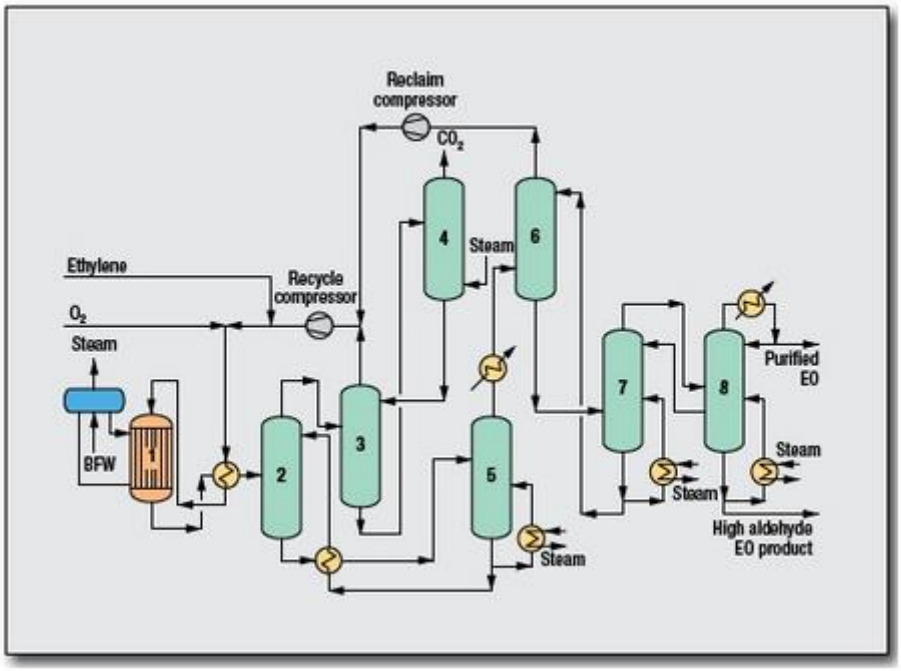


Figure I-4 : Schéma du procédé développé par Scientific Design Company [12].

Le dernier procédé développé dans cette partie est celui de Shell Global Solution [5] [13]. Celui-ci possède la particularité d'utiliser le CO_2 issu de la combustion de l'éthylène pour former un intermédiaire à l'éthylène glycol [1]. Ce procédé est appelé l'OMEGA Process [5] (cf. Figure I-5)

Comme pour les procédés d'Union Carbide et Scientific Design Company, nous retrouvons le même type de réacteur (indice 1, Figure I-5) et la même technique de séparation de l'oxyde d'éthylène (indice 2, Figure I-5) ainsi que des phases successives de purification par distillation (indices 3, 4 et 5, Figure I-5). L'innovation du procédé OMEGA vient dans l'étape de recyclage du CO_2. Effectivement, le procédé récupère le CO_2 produit et le fait réagir avec l'oxyde d'éthylène non purifié encore présent dans l'eau [1]. Par ce processus, Shell a développé une voie de synthèse du monoéthylène glycol avec un taux de sélectivité proche de 100 % [5]. Dans la voie de synthèse conventionnelle, l'oxyde d'éthylène présent dans l'eau est mis sous pression et chauffé aux alentours de 200 °C. Shell utilise le CO_2 provenant de la réaction de combustion de l'éthylène et le fait réagir avec l'oxyde d'éthylène présent dans l'eau pour former du

carbonate d'éthylène qui, mis en présence d'une base, donne du monoéthylène glycol sans former du polyéthylène glycol [1] [5].

Les trois procédés présentés précédemment sont utilisés aujourd'hui par de grandes multinationales. En 2006, la production était dominée par BASF[14].

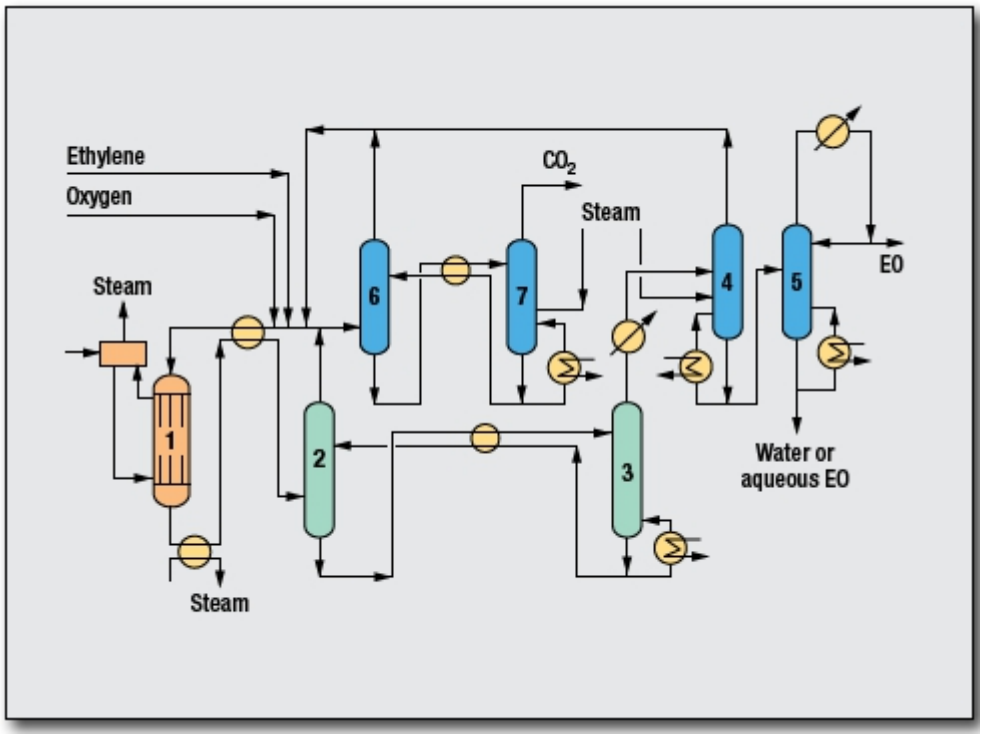


Figure I-5 : Schéma d'un réacteur de type OMEGA Process [13].

Dans cette thèse sont développés des nanocomposites sur silicium pour les caractérisations structurales et microtructurales à l'IJL et sur électrolytes solide YSZ ou CGO pour les tests électrocatalytiques à l'IRCELYON. Le réacteur de laboratoire utilisé dans ce travail de recherche est calibré pour des pastilles rondes d'YSZ et CGO de diamètre de 18,7 mm et d'épaisseur 1 mm sur lesquelles l'électrocatalyseur à base d'argent est déposé. Durant les tests, les pastilles peuvent être testées pour la réaction d'époxydation de l'éthylène en condition réductrice (3,8 % éthylène et 1,1 % oxygène dilués dans l'hélium) sous pression atomosphérique (1 atm) et de la température ambiante jusqu'à 600 °C. Dans le mélange réactionnel, nous utilisons un ratio de 4 éthylène pour 1 oxygène comme en industrie, ce qui limite la combustion de l'éthylène qui est favorisée en conditions oxydantes. De plus amples informations sur le réacteur de catalyse et sur les conditions opératoires lors des tests catalytiques sont disponibles dans la section 2.12 et dans le travail de thèse de T.Cavoué [1]. Enfin, lors des tests en condition d'époxydation d'éthylène, nous travaillons sans ajout de césium et d'additifs chlorés contrairement aux procédés industriels susmentionnés. Le but de ce travail est de proposer une voie de synthèse d'oxyde d'éthylène écoresponsable et présentant

le maximum de sélectivité vers l'époxydation de l'éthylène avec le minimum d'émission de CO_2.

1.3. Promotion électrochimique de la catalyse (effet NEMCA)

Le concept de Promotion électrochimique de la catalyse (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) ou encore effet NEMCA pour Non-Faradaic-Electrochemical Modification of Catalytic Activity a été découvert par le professeur Vayenas de l'Université de Patras en Grèce dans les années 80 [15].

Le concept EPOC consiste à mettre en œuvre une réaction chimique dans une cellule électrochimique. Le catalyseur est une électrode comprenant un conducteur électronique en contact intime avec un conducteur ionique. En général les cellules électrochimiques utilisées sont à oxyde solide, dans lesquelles le catalyseur (ou électrocatalyseur) est sous forme d'une couche déposée sur une face d'une membrane dense d'un électrolyte solide [1]. Une contre-électrode déposée sur l'autre face permet d'appliquer une polarisation qui va engendrer le mouvement des ions contenus dans l'électrolyte solide vers l'électrocatalyseur. Ces ions peuvent agir comme des agents promoteurs et modifier les propriétés électroniques du catalyseur et donc ses propriétés catalytiques.

En présence d'oxygène à la surface de l'électrocatalyseur et de la contre-électrode, et sous l'effet de l'application d'un potentiel externe entre ces deux dernières, la réaction d'électrode à oxygène opère (cf. Figure I-6). La réduction électrochimique à la cathode (Equation I-4) transforme les oxygènes gazeux en ions oxydes, O^{2-}, qui vont pouvoir migrer à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrocatalyseur où ils sont oxydés en dioxygène gazeux (Equation I-5).

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad \text{Equation I-4}$$

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \qquad \text{Equation I-5}$$

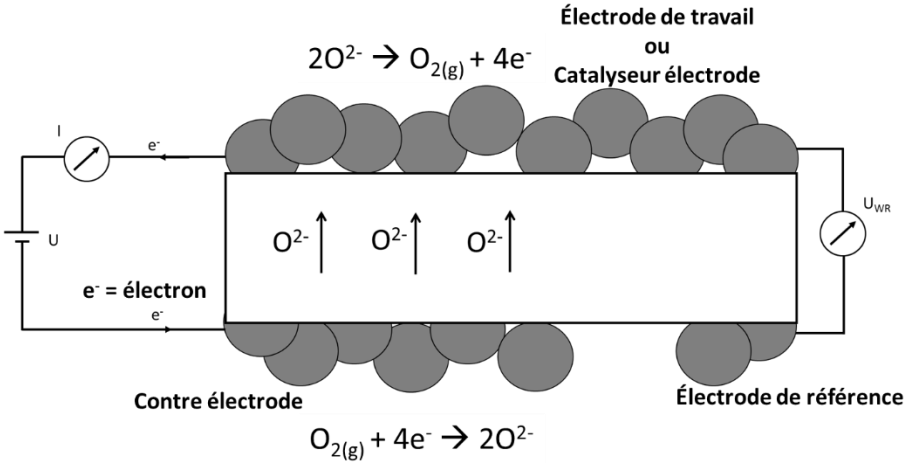


Figure I-6 : Réaction d'électrode à oxygène lors d'une polarisation positive dans une cellule électrochimique à oxyde solide [1].

En 1981, l'effet NEMCA fut observé pour la première fois au cours d'une étude sur l'époxydation de l'éthylène [16]. A cette époque, l'équipe du professeur Vayenas étudiait l'époxydation de l'éthylène dans une cellule électrochimique à oxyde solide de type : Ag(électrocatalyseur) // YSZ(électrolyte solide) // Ag(contre-électrode) sans utiliser d'électrode de référence. La cellule électrochimique utilisée était basée sur un tube de YSZ fermé à fond plat. Elle était utilisée comme double chambre, c'est-à-dire exposée à deux atmosphères : l'électrocatalyseur est exposé au mélange réactionnel tandis que la contre électrode est sous air (cf. Figure I-7). Les deux électrodes d'Ag ont été déposées par sérigraphie de part et d'autre du fond plat [1]. Le mélange réactionnel était composé de 2,15 % d'éthylène et de 5,2 % d'oxygène. Vayenas et Stoukides ont étudié l'effet de l'imposition de courants sur les performances catalytiques de la couche d'Ag à 400 °C [1].

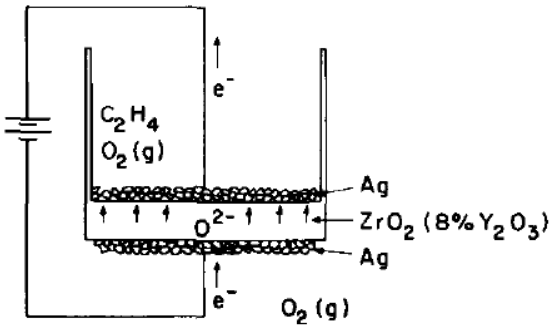


Figure I-7 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la première observation du phénomène de la promotion électrochimique de la catalyse [16].

La figure I-7 montre que sous l'effet de l'application d'un courant positif, les ions O^{2-} présents dans YSZ migrent vers l'électrocatalyseur et inversement pour un courant négatif.

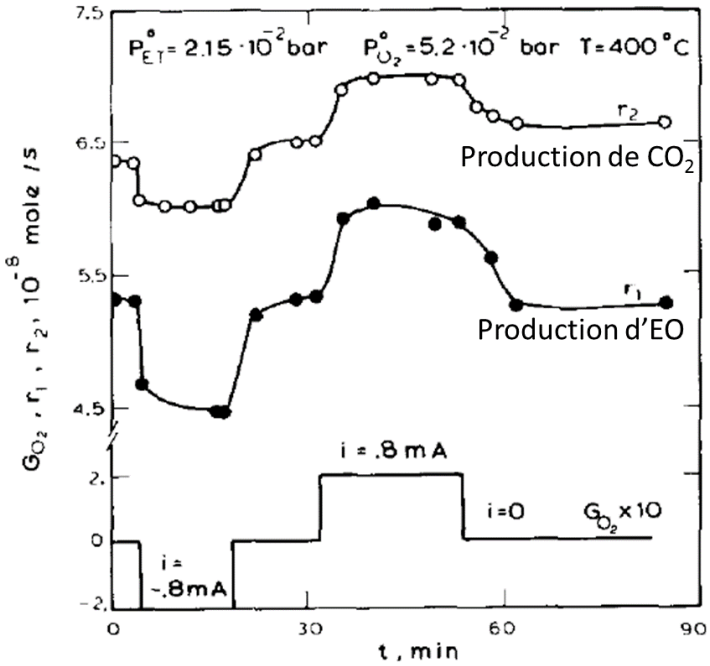


Figure I-8 : Evolution de la production de CO_2 et d'OE en fonction d'une polarisation négative I=-800 µA et positive I=800 µA [16].

Sur la figure I-8 la polarisation positive (I=+800 µA) entraîne une augmentation de la production d'oxyde d'éthylène, OE, et de dioxyde de carbone, CO_2, alors qu'une polarisation négative (I=-800 µA) entraîne l'effet opposé. Le résultat innovant de cette étude réside plutôt dans l'observation d'une différence entre la vitesse de la réaction catalytique par rapport à celle correspondant à un simple effet électrocatalytique induit par la migration des ions oxydes, O^{2-}, prédite par la loi de Faraday (équation I-6).

$$V_{O^{2-}} = \frac{i}{zF} \qquad \text{Equation I-6}$$

Avec V_{O2-} la vitesse de migration des ions oxydes en mol/s, i le courant en A, z le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrodes (z=2) et F la constante de Faraday. Sous l'effet du courant positif, l'augmentation observée des vitesses de production de CO_2 et OE est sensée être due aux réactions d'oxydation électrochimique de l'éthylène avec les ions oxydes, O^{2-} (Equation I-7, et Equation I-8) et donc être proportionnelle à la vitesse de migration Faradique des ions [1].

$$C_2H_4 + O^{2-} \rightarrow C_2H_4O + 2e^- \qquad \text{Equation I-7}$$

$$C_2H_4 + 6O^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 12e^- \qquad \text{Equation I-8}$$

Or, les calculs montrent que l'augmentation des vitesses de production de CO_2 et d'OE sous l'effet d'un courant positif est 100 fois plus élevée que celle prédite par la loi de Faraday [1]. En conséquence, les effets de la polarisation sur les performances catalytiques ne sont pas Faradiques, ne suivent pas les règles de l'électrocatalyse et ne sont pas proportionnels à

l'intensité du courant imposé [1]. Cette observation prometteuse démontre qu'il est possible d'obtenir de fortes augmentations de l'activité catalytique pour de faibles courants imposés. Le groupe du Professeur Vayenas a défini différents paramètres pour décrire cet effet NEMCA (cf. Figure I-9).

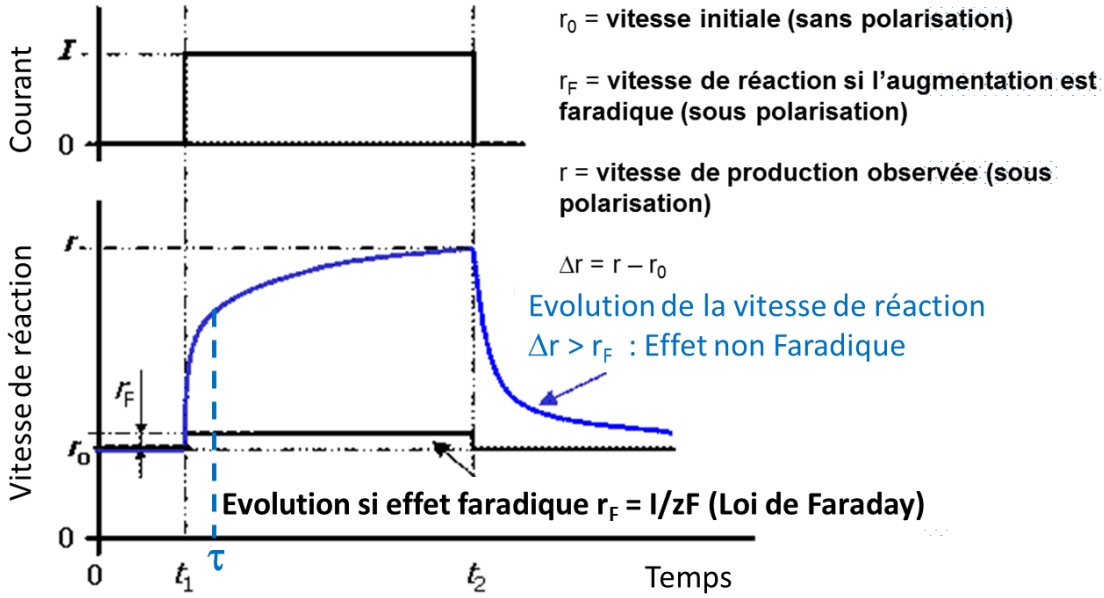


Figure I-9 : Graphique modèle d'une expérience de promotion électrochimique avec en noir la courbe représentant un effet électrocatalytique (Faradique) et en bleu, l'effet EPOC. r0 est la vitesse de réaction étudiée sans polarisation. A t1, un faible courant I est appliqué. La vitesse rf représente l'augmentation prévue par la loi de Faraday et r la vitesse observée sous l'effet de la polarisation [1].

Sur la figure I-9 à t_1, l'effet du courant est immédiat dans le cas d'une réaction électrochimique alors qu'il est progressif dans le cas d'un effet NEMCA. A t_2, le courant est stoppé, la vitesse retourne lentement à son état initial, démontrant ainsi le caractère réversible de l'effet NEMCA. Le premier paramètre proposé pour décrire l'effet NEMCA est l'efficacité faradique (Λ) (cf. Equation I-9)

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{(\frac{i}{zF})} \qquad \text{Equation I-9}$$

Avec i le courant impose en A, z le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode (dans le cas de la réaction d'électrode à oxygène (Equations I-4 et I-5), les porteurs sont les ions O^{2-} donc z=2), F la constante de Faraday et Δr est la différence entre r et r_0. Si Λ est égale ou inférieure à 1, la variation de la vitesse de réaction est faradique (cas où la vitesse de réaction pendant la polarisation est égale ou inférieure à r_f) : c'est le cas de l'électrocatalyse. Si l'efficacité faradique est supérieure à 1, l'augmentation de la vitesse de réaction induite par le courant est plus importante que celle prédite par la loi de Faraday. L'activation est alors dite non-faradique. Certaines études ont montré des valeurs de Λ pouvant atteindre 1000 [17]. Cela signifie que la vitesse de réaction est 1000 fois plus importante que celle prédite par la loi de Faraday. Un autre paramètre, appelé facteur de promotion ρ (Equation I-10) est utilisé afin de

déterminer l'impact de la polarisation sur l'activité catalytique.

$$\rho = \frac{r}{r_0} = \frac{\Delta r + r_0}{r_0} \qquad \text{Equation I-10}$$

Le travail de cette thèse porte sur l'élaboration d'électrocatalyseurs Ag/YSZ, Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron pour la promotion électrochimique de la catalyse (effet NEMCA) de l'éthylène en oxyde d'éthylène. Les prototypes les plus prometteurs seront déposés en tant que couche active sur pastilles CGO et YSZ en configuration 3 électrodes (électrode de travail constituée du composite, l'électrolyte solide constitué d'une pastille de CGO ou d'YSZ, d'une électrode de référence et d'une contre électrode toutes deux en or) pour former des cellules électrochimiques d'architecture type EPOC (figure I-10) : Ag/YSZ//YSZ//Au ou Ag/CGO//CGO//Au ou Ag(Cu)CGO//CGO//Au

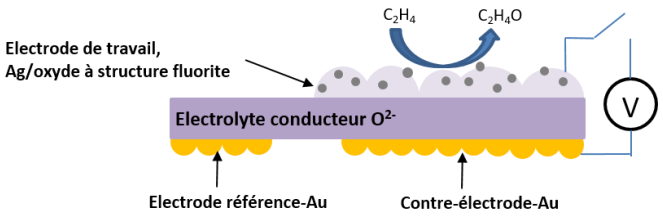


Figure I-10 : Cellule électrochimique Ag/CGO//CGO//Au ou Ag(Cu)/CGO//CGO//Au ou Ag/YSZ//YSZ//Au.

Les pastilles seront par la suite testées en électrocatalyse en condition d'époxydation de l'éthylène sous différentes conditions de polarisation et différentes températures. Ce travail porte en premier lieu sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux par phase vapeur pour des tests préliminaires en catalyse comme démonstration de la possibilité de réaliser et de moduler la réaction d'oxydation de l'éthylène sur ce type de catalyseurs. Nous nous situons par conséquent dans la première phase de recherche et développement des composites Ag/oxydes à structure fluorite pour des applications catalytiques.

1.4. Zircone yttriée (YSZ)

L'oxyde de zirconium ou zircone, ZrO_2, cristallise sous trois formes allotropiques (cf. figure I-11). La structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ est stable de l'ambiante à 1170 °C. La phase quadratique, de groupe d'espace $P4_2/nmc$, est stable de 1170 °C à 2370 °C [18] [19]. Dans la littérature, plusieurs descriptions de cette phase sont proposées. La première description correspond à un mode primitif P [15] avec les paramètres de maille a=0,364 nm et b=c=0,527 nm. Dans cette configuration, la majeure partie des sites de l'oxygène imposés par le groupe restent vacants [20]. Les ions Zr^{4+}sont placés au centre de deux tétraèdres d'ions oxyde présentant une rotation de 90° l'un par rapport à l'autre. Les ions O^{2-} se trouvent à une

distance de 0,2065 nm de Zr^{4+} [20]. La seconde description de la phase quadratique correspond au mode base centrée C [21] avec des paramètres de maille a=0,515 nm et b=c=0,527 nm. La transformation de la phase monoclinique vers la phase quadratique est de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation de volume de 5 % [22] [23]. Cette propriété est mise à profit pour produire, par l'intermédiaire d'un dopage avec l'yttrium, de la zircone présentant une résilience élevée. En effet, dans l'état quadratique, les contraintes de tension générées autour d'une fissure en cours de propagation tendent à produire la transition quadratique-monoclinique et à refermer la fissure par l'intermédiaire de la dilatation volumique associée à cette transformation [24]. Au-delà de 2370 °C et jusqu'au point de fusion, la structure stable est la phase fluorine ou structure fluorite cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. La transformation de la phase quadratique vers la phase cubique est une transformation du second ordre (sans variation d'enthalpie) qui n'entraîne pas de variation volumique [25].

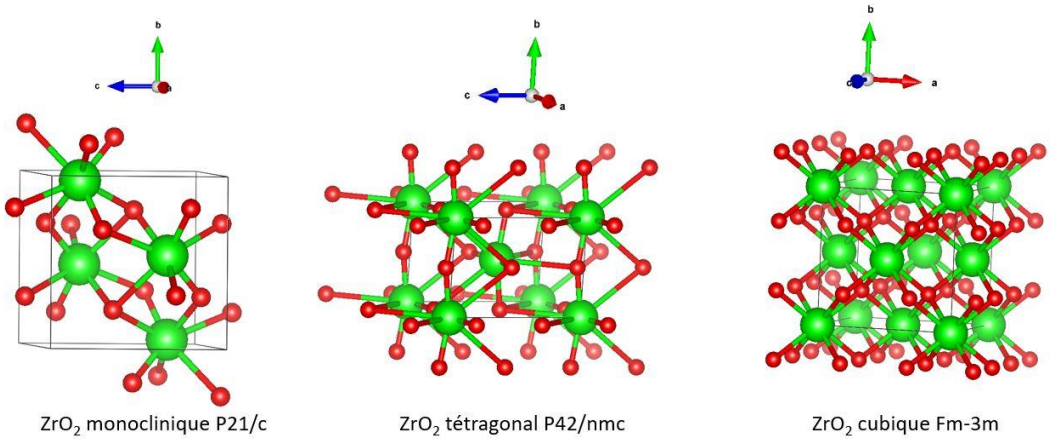


Figure I-11 : Formes allotropiques de la zircone obtenues avec le logiciel Vesta (atomes verts : zirconium, atomes rouges : oxygène).

La zircone pure seule présente un faible pouvoir de conduction des ions [20], un dopage est nécessaire pour augmenter la conductivité ionique. En effet, la substitution de Zr^{4+}par un dopant de valence inférieure, de type X^{3+}, permet de créer une demi-lacune d'oxygène (défaut Schottky) par ion substitué afin de respecter l'électroneutralité du cristal ionique [23]. La teneur en dopant offre la possibilité de contrôler le taux de lacunes et la structure du matériau. Le choix de la nature du dopant est imposé par l'effet stérique et son coût. En effet, la taille de l'ion X^{3+} doit être la plus proche possible de celle de Zr^{4+} pour éviter un blocage des ions oxydes O^{2-}avec des cations trop volumineux [23]. Au regard de sa taille et du stock mondial disponible, l'yttrium est utilisé comme substitut X^{3+} de l'ion Zr^{4+} dans la zircone. La zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) permet de stabiliser la phase cubique de la zircone à l'ambiante. En outre, YSZ présente une bonne stabilité chimique sous atmosphère oxydante et réductrice [26] et, du fait

de la création de lacunes d'oxygène produites par la substitution du zirconium par l'yttrium, elle possède des propriétés de conduction ionique significatives [20]. Les propriétés électriques optimales d'YSZ sont obtenues pour un taux minimum d'yttrine, Y_2O_3, stabilisant la phase cubique de 8% mol [23] [27]. La figure I-12 montre l'évolution de la conductivité d'YSZ avec la teneur en yttrine pour deux températures différentes.

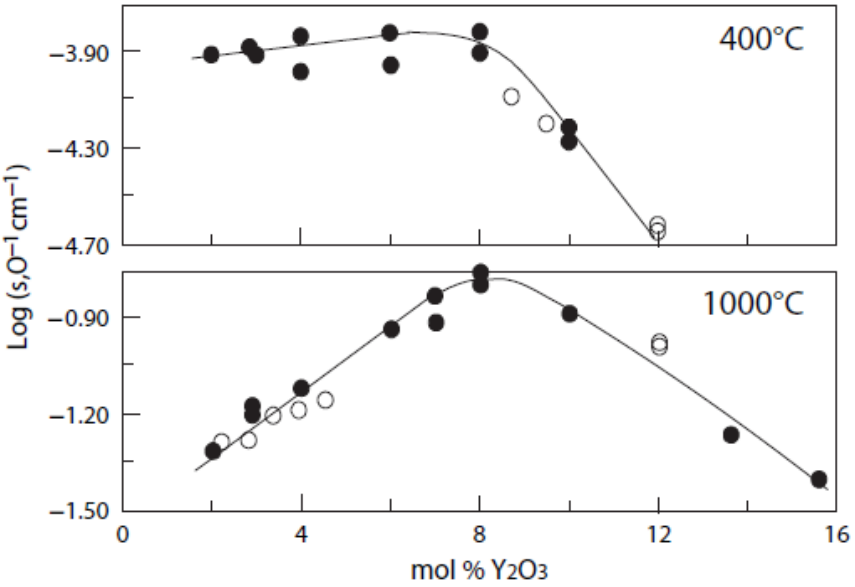


Figure I-12 : Evolution de la conductivité ionique d'YSZ en fonction du taux yttrine (○) monocristal et (●) polycristal [23].

La zircone yttriée est souvent utilisée dans les piles à combustible (SOFC) en tant qu'électrolyte conducteur d'anions O^{2-}dans la gamme de températures 700-1000 °C[28] [26] mais aussi dans des gammes intermédiaires de températures entre 400-700 °C pour les piles à combustibles à oxyde solide de températures intermédiaires (IT-SOFC) [1] [29]. Dans cette thèse, YSZ est utilisée dans une gamme plus basse en température comprise entre 220 et 300 °C sous un mélange réducteur O_2 et C_2H_4. A ces basses températures, la conduction ionique d'YSZ devient limitée par rapport à la conduction ionique à 700 °C. Etant contraint par la sélectivité préférentielle de la réaction de combustion de l'éthylène en CO_2 à haute température, nous nous fixons 300 °C comme température seuil à ne pas dépasser. Dans les composites Ag/YSZ, la zircone yttriée doit avoir pour rôle la promotion de la migration des anions oxygène au point triple entre l'air, l'argent et YSZ. Ceci doit permettre, si l'effet NEMCA opère [30], de former une double couche électrochimique entre l'oxygène ionique et l'oxygène adsorbé (« backspillover ») qui modifie le travail d'extraction du métal et peut moduler la réaction de conversion catalytique de l'éthylène en oxyde d'éthylène.

La zircone yttriée peut être synthétisée par divers méthodes. Dans la littérature, la synthèse de films minces d'YSZ est largement documentée. Par exemple, Sønderby *et al.* ont

étudié sa synthèse par pulvérisation cathodique impulsionnelle (High Power Impulse Magnetron Sputtering : HIPIMS) [31] et Hidalgo *et al.* par ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition : PLD) [32]. La pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive a également montré son intérêt pour la réalisation de films minces d'YSZ [33]. De nombreux paramètres peuvent être variés parmi lesquelles la pression de travail, la température de croissance ou encore la variation de l'angle d'incidence des particules en train de se condenser pour former le film mince. Par exemple, Sønderby *et al.* [34] ont étudié l'influence de la polarisation du substrat sur la texture de l'électrolyte. Dans ce travail, nous utilisons la pulvérisation cathodique magnétron réactive pour synthétiser YSZ à partir d'une cible Zr/Y 84/16 % at. Des études antérieures entreprises par P. Briois durant sa thèse de doctorat à l'université de Lorraine [20] ont montré que l'oxyde à structure fluorite YSZ synthétisé à partir d'une cible 84/16 %at. présentait une meilleure conductivité ionique que les films réalisés avec une cible 80/20 % at. C'est pour cette raison que cette nuance de cible a été sélectionnée pour la réalisation des dépôts à base d'YSZ présentés dans le chapitre 4.

1.5. Composites métal/YSZ et Ag/YSZ

Dans la littérature de nombreux cermets métal/YSZ ont été étudiés pour plusieurs types d'applications. Le système Ni/YSZ est probablement celui qui a fait l'objet de la plus grande attention. Ce système est utilisé comme anode dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells : SOFC)[35]. Son rôle est d'utiliser les ions oxygène issus de la cathode et de les combiner avec le combustible hydrogène pour former de l'eau et produire de l'électricité selon la réaction $O^{2-}+H_2 \rightarrow H_2O+e-$. Afin de remplir ces fonctions, l'électrode doit être conductrice ionique, conduire les électrons et poreuse pour permettre la diffusion de l'hydrogène et de l'eau sous formes gazeuses. Par ailleurs, la microstructure doit présenter un contact intime entre le réseau percolant de nickel métallique qui assure la conduction électronique, le réseau d'YSZ qui assure la conduction ionique par les ions O^{2-} et le réseau de porosités ouvertes assurant la pénétration de la phase gazeuse en son sein. En particulier, Dees *et al.* [36]et Vivet *et al.* [37] ont étudié la percolation du réseau de Nickel dans YSZ et ont observé qu'au-delà de 30% en volume le nickel crée un réseau tridimensionnelle de connectivité et fait chuter la résistivité de 3 ordres de grandeur. Ce seuil de percolation à 30 % est conforme au seuil d'apparition de chemins de conduction électrique dans un milieu isolant prédit par la théorie de la percolation [38] [39]. La réaction catalytique se déroule au niveau des points triples entre les trois phases. Par ailleurs, cette électrode doit supporter sans se dégrader significativement les températures de fonctionnement élevées de la pile, typiquement comprises

entre 450 et 1000 °C. Bien que les anodes Ni/YSZ pour SOFC aient longtemps été réalisées sous forme de couches épaisses par frittage de poudres, la nécessité de réduire les températures de fonctionnement des SOFC, pour des raisons de coût énergétique et de stabilité des constituants aux hautes températures, a appelé le développement des SOFC en couches minces. L'utilisation de couches minces permet de réduire la résistance ohmique des couches constitutives des piles et de les faire fonctionner à des températures inférieures à 700 °C. Ceci a stimulé de nombreuses recherches sur la croissance des films minces de matériaux susceptibles d'être utilisés comme anode, cathode ou électrolyte (YSZ, CGO, ou autres). Des films minces Ni/YSZ synthétisés par pulvérisation cathodique et répondant aux contraintes mentionnées ci-dessus ont ainsi été développés [40] [41]. D'autres métaux ont également été associés à la zircone sous forme de cermets métal/YSZ en couches minces. Il serait fastidieux d'en faire une revue exhaustive. Toutefois, nous présentons quelques travaux qui mettent en relief l'intérêt de tels matériaux pour la catalyse ou révèlent des mécanismes microstructuraux susceptibles d'être appliqués à la présente étude. A l'institut Jean Lamour, des films nanocomposites Au/YSZ ont été synthétisés par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible d'alliage Zr-Y et d'une cible d'or en atmosphère $Ar+O_2$. Ce système peut être considéré comme un système modèle pour la compréhension du développement de la microstructure au sein de films à base de zircone et de métal étant donné que l'or est le seul métal ne présentant pas d'oxyde stable dans les conditions normales de température et pression. Ainsi, lors de la condensation réactive de la phase vapeur constituée d'atomes d'or, de zirconium et d'yttrium pour former un film mince, l'or ségrége spontanément pour former des nanoparticules d'or métallique encapsulées dans une matrice de zircone plus ou moins bien cristallisée en fonction de la teneur en or [42]. Par ailleurs, la conductivité électronique augmente à mesure que la teneur en or est augmentée au sein de tels films composites. Il a également été observé que le recuit sous air à des températures supérieures ou égales à 400 °C produit une croissance de nanoparticules d'or. Par contre, pour les films contenant une fraction volumique supérieure à 30 % d'or, l'or s'extrait spontanément de la matrice de zircone pour remonter à l'interface film/air à partir de 400 °C. L'origine de ce comportement a été interprétée comme étant la formation d'un réseau percolant d'or qui facilite l'autodiffusion de l'or dans les films contenant plus de 30 % en volume d'or. Ainsi, il existe un compromis entre l'obtention d'une conductivité électronique élevée et la résilience thermique de tels films. Une cellule électrochimique constituée d'un catalyseur sous forme d'un film mince Au/YSZ contenant 7,5 at % Au déposé sur une pastille d'alumine β a montré une activité catalytique significative pour l'oxydation partielle de l'éthanol avec une sélectivité élevée envers la production de formate de méthyle. Il

a été possible de promouvoir électrochimiquement cette réaction par l'intermédiaire de l'effet NEMCA impliquant la migration des ions K+ contenus dans l'électrolyte alumine β [43]. Vernoux *et al.* [44] ont également travaillé sur la promotion électrochimique par effet NEMCA de l'oxydation du propane et propène à la surface de cermets Pt/YSZ.

Les cermets Ag/YSZ sont également considérés comme des matériaux intéressants comme électrodes de dispositifs électrochimiques, notamment pour des SOFC fonctionnant à basse température [45] [46] [47]. De façon similaire à ce qui a été mentionné ci-dessus pour les composites Au/YSZ, il a été observé que l'ajout progressif d'argent permet de diminuer la résistivité des films minces Ag/YSZ. Par contre, les études référencées montrent des évolutions différentes de la résistivité en fonction de la teneur en argent. Plusieurs études [48] [49] ont rapporté une chute de la résistivité à partir d'une fraction volumique d'argent supérieure à 30 % alors que Wang *et al.* ont observé une diminution progressive de la résistivité avec la teneur en argent [48]. Wang *et al.* ont également mis en évidence qu'une exposition à 700 °C provoque une augmentation de la résistivité associée à la ségrégation d'argent en surface et son évaporation. Plus récemment, Zakharov *et al.* [50] ont étudié l'incorporation d'argent dans des films minces Ag/YSZ déposés par pulvérisation réactive présentant des ratios de composition atomique Ag/Ag+Zr+Y compris entre 15 et 65 %. Seul le film contenant 65 % d'argent présentait une résistivité électronique mesurable et de $6{,}3.10^{-5}$ Ω.cm à l'état brut d'élaboration, alors que la résistivité de l'argent pur est de $1{,}6.10^{-6}$ Ω.cm. Ceci suggère une importante percolation du réseau d'argent au sein de ce film. Un recuit de 2 heures dans l'air à 300 °C a permis de légèrement diminuer la valeur de la résistivité à $4{,}6.10^{-5}$ Ω.cm et d'induire la formation de cristaux d'argent de taille proche du micron en surface des revêtements. Les films contenant entre 56 et 65 % d'argent, isolants avant recuit, deviennent conducteurs électroniques après recuit avec des valeurs de résistivités comprises entre $2{,}5.10^{-2}$ et $6{,}5.10^{-2}$ Ω.cm. Le recuit a également induit la formation de précipités d'argent de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre. Les films contenant moins de 56 % d'argent restent isolants après recuit mais l'analyse par microscopie électronique en transmission à mis en évidence la présence de nanoparticules d'argent dans la matrice de zircone et l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent sur les spectres de transmittance des revêtements. De plus, l'introduction de 32 % d'argent suffit à faire disparaître la signature de la zircone yttriée sur les diffractogrammes de rayons X. Dans le cadre d'une autre étude menée à l'IJL, il a été observé que l'argent précipite sous forme de nanoparticules d'argent de tailles comprises entre 10 et 30 nm pour un rapport Ag/Ag+Zr+Y de 41 % [51]. Les conditions électriques de pulvérisation étaient légèrement différentes de

celles utilisées dans l'étude précédente. Ceci montre qu'il est important de maîtriser les conditions d'élaboration et de comprendre quels paramètres influent sur la microstructure des films. Ces études étaient menées en utilisant des conditions de pulvérisation à basse pression qui favorisent la formation de films denses. Le travail qui sera décrit dans les chapitres 4 à 6 sur les systèmes Ag/YSZ, Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO s'appuiera sur des conditions de pulvérisation à haute pression permettant la synthèse de films poreux qui n'ont à notre connaissance jamais été explorées pour ce type de systèmes.

1.6. Cérine dopée au gadolinium (CGO)

La cérine, CeO_2, n'a pas besoin de dopant pour cristalliser dans la phase fluorine à l'ambiante contrairement à la zircone [52] [53]. Ce matériau est un conducteur mixte ambipolaire, c'est à dire à la fois ionique et électronique [54] [55]. La cérine non dopée présente une faible conductivité ionique [20]. Ainsi, il est nécessaire d'introduire un dopant pour accroître la conduction anionique O^{2-}. Comme dans le cas de la zircone, la substitution de Ce^{4+} par un cation dopant de type X^{3+} permet de créer des lacunes d'oxygène afin de respecter l'électroneutralité du cristal ionique [20] [53]. En effet, un taux de dopant de 8 à 12 mol. % permet la création de 2 à 3 % de lacunes [56]. De plus, l'ajout de dopant fait baisser la réductibilité de la cérine pour des faibles pressions partielles d'O_2 [57]. Comme pour YSZ, le choix du dopant doit prendre en compte la gêne stérique occasionnée par la substitution d'un ion Ce^{4+} par un ion plus gros et le coût financier des matières premières. Il faut trouver le dopant qui permet d'avoir les meilleures propriétés en termes de conductivité et de résistance à la dégradation en milieu réducteur. Comme le montre la figure I-13, le dopage au samarium permet l'obtention des meilleures valeurs de conductivité. Néanmoins, du fait de son coût et des stocks mondiaux limités, le dopage au gadolinium lui est préféré. Nous suivrons la même logique et utiliserons la cérine dopé au gadolinium (CGO) dans les chapitres 5 et 6 pour réaliser des films Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO. Avec le dopage au gadolinium, la conductivité ionique de la phase fluorine est augmentée tout en maintenant une conductivité électronique élevée. Peu importe le dopage utilisé, les composés à base de cérine possèdent une conductivité ionique supérieure à celles des composés à base de zircone entre 400 et 700 °C [20] [54] [58] [59]. Enfin, le taux optimal d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) ou de samarium (Sm_2O_3) dans la cérine se situe aux alentours des 10 mol. % pour l'obtention de bonnes propriétés électriques du cristal ionique [54].

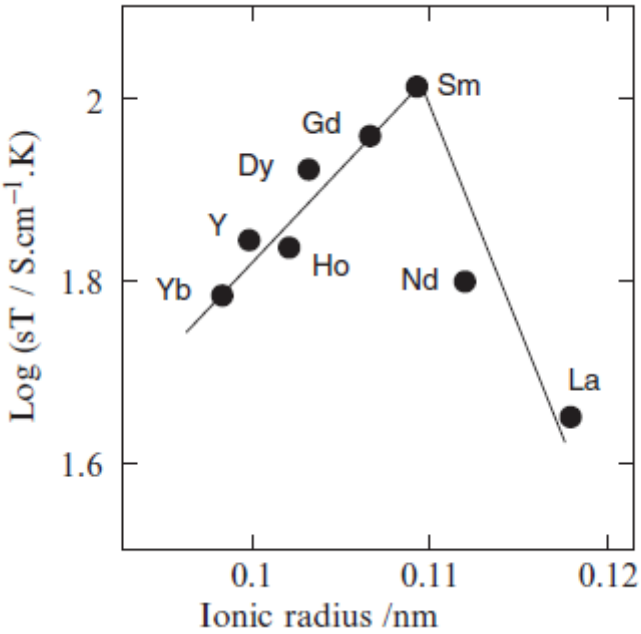


Figure I-13 : Evolution de la conductivité ionique de la cérine en fonction de la nature du dopant [52].

CGO est souvent utilisée comme électrolyte à la place d'YSZ dans les SOFC au regard de ses propriétés de conduction mixte ionique-électronique [60]. Elle peut également être utilisée comme membrane de transport d'oxygène pour des applications de séparation d'oxygène de l'air dans des réacteurs membranaires [61].Cet oxyde ambipolaire peut être fabriqué par différentes techniques du vide telle que la pulvérisation cathodique magnétron en mode radiofréquence[62] [63] ou encore par l'ablation laser pulsée [64]. Lorsque CGO est synthétisée par pulvérisation cathodique magnétron, des cibles d'alliages Ce/Gd 90/10 % at. [20] [65]et Ce/Gd 80/20% at. [66]sont généralement utilisées au lieu des cibles pures de Ce et Gd impliquant une approche multi sources qui ne permet pas toujours de contrôler efficacement le taux de dopant Gd_2O_3 recherché dans la cérine. Dans ce travail de recherche, nous pulvérisons des cibles d'alliage Ce/Gd 80/20 % at. en mode DC pulsé et non en radiofréquence. En effet, en choisissant ce mode de pulvérisation les vitesses d'usure des cibles sont contrôlées pour des vitesses de déposition maximales. De plus, avec une cible Ce/Gd 80/20 % at. nous nous rapprochons des 10 mol % de Gd_2O_3 dans CeO_2, assurant ainsi une conductivité mixte optimale. De plus, avec cette nuance de cible, le taux de dopant Gd_2O_3 obtenu dans CeO_2 est comparable à celui d'Y_2O_3 dans ZrO_2 lorsqu' une cible Zr/Y 84/16 % at. est utilisée. De ce fait, l'oxyde à structure fluorite CGO est formé avec des paramètres de mailles proches de l'oxyde fluorite YSZ (cf. figure I-14). Ceci permet de former des matrices YSZ et CGO de même nature cristallographique dans les composites Ag/YSZ et Ag/CGO.

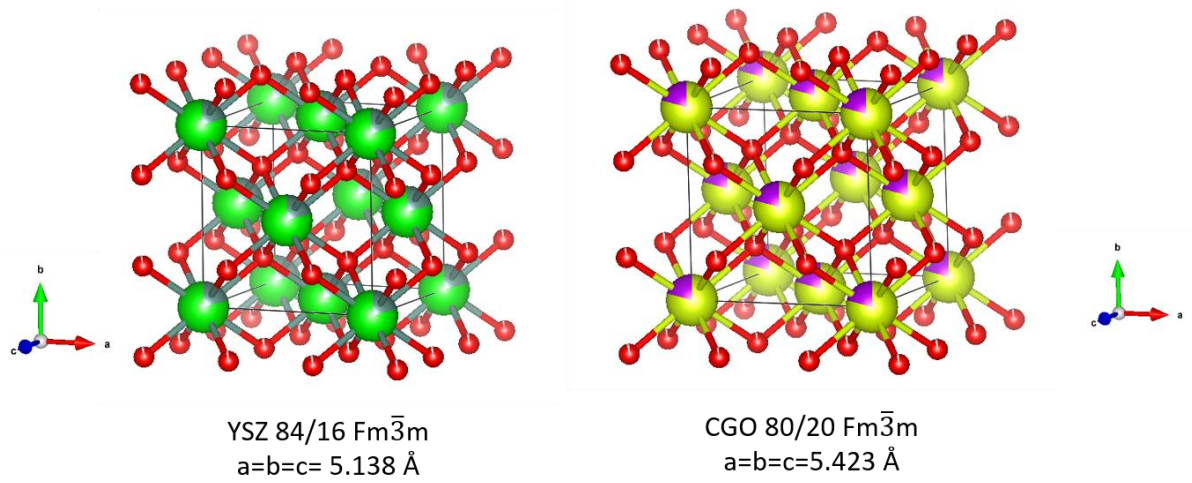


Figure I-14 : Comparaison des structures des oxydes fluorite CGO et YSZ obtenues avec le logiciel Vesta.

1.7. Composites métal/CGO et Ag/CGO

Comme pour les cermets à base d'YSZ, les cermets de CGO sont utilisés dans le domaine de la catalyse et des piles à combustibles SOFC. Caravaca *et al.* [67] ont développé des cermets NiO/CGO par WAR « Wear Acid Resin » pour du reformage de méthane pour la production H_2. Timmermann *et al.* [68] ont également travaillé sur le reformage du méthane dans des applications SOFC avec des cermets Ni/YSZ et Ni/CGO. D'autres cermets à base de CGO ont été développés dans la littérature. Par exemple Cheah *et al*. [69] et Postole *et al.* [70] ont utilisé des cermets Iridium (Ir)/CGO pour le reformage du méthane dans des applications SOFC.

Dans le cas des cermets Ag/CGO, l'argent qui présente une très bonne conductivité électronique et de bonnes propriétés catalytiques en milieux réducteurs et oxydants est associé avec un conducteur anionique O^{2-} rapide pour une utilisation dans les SOFC fonctionnant à températures intermédiaires (IT-SOFC) comprises entre 773 et 973 K. Wang *et al.* [71] ont développé en 2008 des anodes Ag/CGO pour des applications SOFC utilisant le combustible CO par imprégnation d' une solution d'$AgNO_3$ dans du CGO poreux préparés par lixiviation de MgO à partir de céramique MgO-CGO. En 2008, Datta *et al*. [72] ont également étudié la possibilité d'utiliser des cermets Ag/CGO obtenus par frittage pour des applications SOFC mais comme cathode. Quelques années plus tard, en 2011, Seeharaj *et al.* [73] ont synthétisé des cermets Ag-Cu/CGO par infiltration de métal liquide d'oxyde de cuivre-argent (Ag-6 mol% CuO) dans du pré formé CGO. Les auteurs ont étudié les propriétés de transport au sein de ces cermets pour une application en tant que membranes séparatrices d'oxygènes. Le seuil de percolation accompagné d'une faible résistivité a été atteint pour 14% vol d'argent dans CGO. Enfin, en

2015, Ruiz-Trejo *et al.*[74] ont synthétisé des composites Ag/CGO par frittage de nanoparticules dans une solution de toluène. Les cermets obtenus contenaient 7 vol % d'argent. Dans ce travail, les composites Ag/CGO sont utilisés comme membrane perméable à l'oxygène facilitant l'oxydation partielle du méthane en contact du composite.

A notre connaissance, à ce jour aucun cermet Ag/CGO n'a été fabriqué par pulvérisation cathodique magnétron et rapporté dans la littérature. En outre, aucun matériau Ag(Cu)/CGO n'a été développé par techniques du vide et par voies sèches/humides et publié ces dernières années. En conséquence, le développement dans cette thèse de matériaux Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron pour la catalyse de l'éthylène s'inscrit dans une recherche innovante à l'interface de la catalyse et de la science des surfaces.

1.8. Références

[1] T. Cavoué, « Electrocatalyseur à base d'argent pour la promotion électrochimique de la catalyse », Thèse, Lyon, 2020.

[2] « Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés. par MM les secrétaires perpétuels », *Gallicia*, 1859.

[3] L. T. Emile, « Process for the production of ethylene oxide », patent US1998878A, 1935.

[4] H. P. Bloch, « Compressors and modern process applications », *Wiley-Intersci. Hoboken NJ*, 2006.

[5] « Ethylene Oxide/Ethylene Glycol (EO/EG) », *Process Technol.*, [En ligne]. Disponible sur: (https://www.digitalrefining.com/article/1001406,Enhancements_in_Ethylene_Oxide_Ethylene_Glycol_manufacturing_technology.html#.XY33n0dpGM8).

[6] P. A. Kilty et W. M. H. Sachtler, « The mechanism of the selective oxidation of ethylene to ethylene oxide », *Catal Rev*, vol. 10, p. 1-16, 1974.

[7] « International Agency for Research on Cancer, ed., IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 97, 1,3-Butadiene, ethylene oxide and vinyl halides (vinyl fluoride, vinyl chloride and vinyl bromide): this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 5 - 12 June 2007, WHO, Lyon, 2008 ».

[8] C. Hogstedt, O. Rohlen, B. S. Berndtsson, O. Axelson, L. Ehrenberg, et A. Cohort, « Study of mortality and cancer incidence in ethylene oxide production workers », *Occup Env. Med*, vol. 36, p. 276-280, 1979.

[9] « CPMAI - Chemicals & Petrochemicals Manufacturer' Association of India », [En ligne]. Disponible sur: http://cpmaindia.com/eo_about.php.

[10] S. Rebsdat et D. Mayer, « Ethylene Oxide », *Wiley-VCH Verl. GmbH Co KGaA Ed Ullmanns Encycl Ind Chem Wiley-VCH Verl. GmbH Co KGaA Weinh. Ger.*, 2001.

[11] « Ethylene Oxide Process by Union Carbide Corp | Process Engineering », [En ligne]. Disponible sur: https://www.processengineer.info/petrochemical/ethylene-oxide-process-by-union-carbide-corp.html.

[12] « Ethylene Oxide Process by Scientific Design Company, Inc | Process Engineering », [En ligne]. Disponible sur: http://www.processengineer.info/petrochemical/ethylene-oxide-process-by-scientific-design-company-inc.html.
[13] « Ethylene Oxide (EO) Process by Shell Global Solutions International BV | Process Engineering », [En ligne]. Disponible sur: https://www.processengineer.info/petrochemical/ethylene-oxide-eo-process-by-shell-global-solutions-international-b-v.html.
[14] « World Industrial use of ethylene oxide 2007 Source SRI Consulting 2009 », [En ligne]. Disponible sur: https://www.coursehero.com/file/p36urgj/World-Industrial-use-of-ethylene-oxide-2007-Source-SRI-Consulting-2009-Whereas/.
[15] C. Vayenas, « Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: the work function of metal electrodes in solid electrolyte cells », *Solid State Ion.*, vol. 53-56, p. 97-110, juill. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90371-U.
[16] M. Stoukides, « The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver », *J. Catal.*, vol. 70, nº 1, p. 137-146, juill. 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90323-7.
[17] P. Vernoux *et al.*, « Ionically Conducting Ceramics as Active Catalyst Supports », *Chem. Rev.*, vol. 113, nº 10, p. 8192-8260, oct. 2013, doi: 10.1021/cr4000336.
[18] G. Teufer, « The crystal structure of tetragonal ZrO2 », *Acta Crystallogr.*, vol. 15, p. 1187-1188, 1962.
[19] J. Malek, L. Benes, et T. Mitsuhashi, « Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable f-ZrO2 at low temperature », *Powder Diffr*, vol. 12, nº 2, p. 96-98, 1997.
[20] P. Briois, « Synthèse par Pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour pile à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire », Thèse, Nancy, 2005.
[21] H. Boysen, F. Frey, et T. Vogt, « Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », *Acta Crystallogr. B*, vol. 47, nº 6, p. 881-886, déc. 1991, doi: 10.1107/S010876819100856X.
[22] N. Q. Minh, « Ceramic Fuel Cells », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, nº 3, p. 563-588, mars 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.
[23] S. Badwal, « Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity », *Solid State Ion.*, vol. 52, nº 1-3, p. 23-32, mai 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90088-7.
[24] J. Chevalier *et al.*, « Forty years after the promise of «ceramic steel»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, nº 3, p. 1482-1513, mars 2020, doi: 10.1111/jace.16903.
[25] F. Boulc'h, « Stabilité et propriétés électriques des zircones tétragonales nanométriques dopées », Thèse, Grenoble, 2002.
[26] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, et D. Herbstritt, « Materials and technologies for SOFC-components », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, nº 10-11, p. 1805-1811, janv. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00120-0.
[27] J. W. Fergus, « Electrolytes for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 162, nº 1, p. 30-40, nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
[28] A. A. Solovyev *et al.*, « Application of PVD methods to solid oxide fuel cells », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 310, p. 272-277, août 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.163.
[29] S. Hong, D. Lee, Y. Lim, J. Bae, et Y.-B. Kim, « Yttria-stabilized zirconia thin films with restrained columnar grains for oxygen ion conducting electrolytes », *Ceram. Int.*, vol. 42, nº 15, p. 16703-16709, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.123.
[30] D. Tsiplakides, S. Brosda, C. Pliangos, et C. Vayenas, « Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal–Support Interactions: The Unifying Role of Spillover », in

Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, A. Wieckowski, E. Savinova, et C. Vayenas, Éd. CRC Press, 2003.
[31] S. Sønderby, A. Aijaz, U. Helmersson, K. Sarakinos, et P. Eklund, « Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, p. 1-6, févr. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.001.
[32] H. Hidalgo *et al.*, « Yttria-stabilized zirconia thin films deposited by pulsed-laser deposition and magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, nº 19, p. 4495-4499, juin 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.077.
[33] H. Wang *et al.*, « Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC », *Solid State Ion.*, vol. 192, nº 1, p. 413-418, juin 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2010.05.022.
[34] S. Sønderby *et al.*, « Magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 267, p. 452-458, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.101.
[35] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, et S. T. Aruna, « Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, p. 149-179, août 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.043.
[36] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easier, et D. C. Fee, « Conductivity of Porous Ni/ZrO2-Y203 Cermets », vol. 134, nº 9, p. 6, 1987.
[37] N. Vivet *et al.*, « Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 23, p. 9989-9997, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.010.
[38] O. Cekmer, S. Um, et M. M. Mench, « Application of path-percolation theory and Lattice-Boltzmann method to investigate structure–property relationships in porous media », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 86, p. 101-112, juill. 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.023.
[39] S. Hafezian, B. Baloukas, et L. Martinu, « Percolation threshold determination of sputtered silver films using Stokes parameters and in situ conductance measurements », *Appl. Opt.*, vol. 53, nº 24, p. 5367, août 2014, doi: 10.1364/AO.53.005367.
[40] T. Tsai et S. A. Barnett, « Sputter deposition of cermet fuel electrodes for solid oxide fuel cells », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 13, nº 3, p. 1073-1077, mai 1995, doi: 10.1116/1.579588.
[41] E. Rezugina, A. L. Thomann, H. Hidalgo, P. Brault, V. Dolique, et Y. Tessier, « Ni-YSZ films deposited by reactive magnetron sputtering for SOFC applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, nº 15, p. 2376-2380, avr. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.006.
[42] T. Gries *et al.*, « Local Modification of the Microstructure and Electrical Properties of Multifunctional Au–YSZ Nanocomposite Thin Films by Laser Interference Patterning », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, nº 16, p. 13707-13715, août 2014, doi: 10.1021/am503160w.
[43] J. González-Cobos, D. Horwat, J. Ghanbaja, J. L. Valverde, et A. de Lucas-Consuegra, « Electrochemical activation of Au nanoparticles for the selective partial oxidation of methanol », *J. Catal.*, vol. 317, p. 293-302, août 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.06.022.
[44] P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert, et M. Primet, « Electrochemical Promotion of Propane and Propene Oxidation on Pt/YSZ », *J. Catal.*, vol. 208, nº 2, p. 412-421, juin 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3573.
[45] A. Cantos-Gómez, R. Ruiz-Bustos, et J. van Duijn, « Ag as an Alternative for Ni in Direct Hydrocarbon SOFC Anodes », *Fuel Cells*, vol. 11, nº 1, p. 140-143, févr. 2011, doi: 10.1002/fuce.201000068.

[46] L. S. Wang et S. A. Barnett, « Deposition, Structure, and Properties of Cermet Thin Films Composed of Ag and Y-Stabilized Zirconia », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, nº 4, p. 1134-1140, avr. 1992, doi: 10.1149/1.2069353.
[47] D. H. Kim, K. Bae, H. J. Choi, et J. H. Shim, « Ag surface-coated with nano-YSZ as an alternative to Pt catalyst for low-temperature solid oxide fuel cells », *J. Alloys Compd.*, vol. 769, p. 545-551, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.005.
[48] L. Wang, E. Thiele, et S. Barnett, « Sputter deposition of yttria-stabilized zirconia and silver cermet electrodes for SOFC applications », *Solid State Ion.*, vol. 52, nº 1-3, p. 261-267, mai 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90114-5.
[49] C. Xia, « Fabrication of Ag/Y203-Stabilized Zr02 Composite Films by Metallorganic Chemical Vapor Deposition », *J Electrochem Soc*, vol. 145, nº 1, p. 5, 1998.
[50] D. Zakharov, « Incorporation of metal (Cu, Ag, Pd, Au) in YSZ thin films: some physical and chemical features and thermal evolution », Thèse de Master, Nancy, 2009.
[51] R. Pérez-Tanoira *et al.*, « Bacterial adhesion on biomedical surfaces covered by yttria stabilized zirconia », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 27, nº 1, p. 6, janv. 2016, doi: 10.1007/s10856-015-5625-x.
[52] M. Mogensen, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria », *Solid State Ion.*, vol. 129, nº 1-4, p. 63-94, avr. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
[53] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, et H. Arai, « Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, nº 4, p. 527-531, juill. 1988, doi: 10.1007/BF01022246.
[54] H. Inaba, « Ceria-based solid electrolytes », *Solid State Ion.*, vol. 83, nº 1-2, p. 1-16, janv. 1996, doi: 10.1016/0167-2738(95)00229-4.
[55] J.-G. Li, T. Ikegami, et T. Mori, « Low temperature processing of dense samarium-doped CeO2 ceramics: sintering and grain growth behaviors », *Acta Mater.*, p. 8, 2004.
[56] B. Steele, « Appraisal of Ce1−yGdyO2−y/2 electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ion.*, vol. 129, nº 1-4, p. 95-110, avr. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00319-7.
[57] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, et J. Drennan, « Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments », *Solid State Ion.*, p. 10, 1999.
[58] S. M. Haile, « Fuel cell materials and components☆☆☆The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh. », *Acta Mater.*, vol. 51, nº 19, p. 5981-6000, nov. 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.004.
[59] B. Steele*, « Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? », *Solid State Ion.*, vol. 134, nº 1-2, p. 3-20, oct. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00709-8.
[60] P. Coddet, J. Vulliet, C. Richard, A. Caillard, et A.-L. Thomann, « Characteristics and properties of a magnetron sputtered gadolinia-doped ceria barrier layer for solid oxide electrochemical cells », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 339, p. 57-64, avr. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.079.
[61] H. J. Moon, S. Baumann, S. Uhlenbruck, D. Sebold, W. A. Meulenberg, et H. Park, « Fabrication of Ce0.8Gd0.2O2−δ thin-film oxygen transport membranes by reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 526, p. 59-64, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.11.004.
[62] Y.-L. Kuo, C. Lee, Y.-S. Chen, et H. Liang, « Gadolinia-doped ceria films deposited by RF reactive magnetron sputtering », *Solid State Ion.*, vol. 180, nº 26-27, p. 1421-1428, oct. 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2009.08.016.

[63] S. W. Kim et G. M. Choi, « Electrical conductivity of RF-sputtered Gd-doped ceria film measured in across-plane mode », *Solid State Ion.*, vol. 309, p. 58-62, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.07.006.
[64] K. Rodrigo *et al.*, « Nanostructured PLD-grown gadolinia doped ceria: Chemical and structural characterization by transmission electron microscopy techniques », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, nº 12, p. 5341-5346, avr. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.006.
[65] E. Gourba, P. Briois, A. Ringued, M. Cassir, et A. Billard, « Electrical properties of gadolinia-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, nº 9, août 2004, doi: 10.1007/s10008-004-0503-3.
[66] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H. P. Buchkremer, V. A. C. Haanappel, et D. Stöver, « Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O2-δ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells », *Thin Solid Films*, p. 8, 2007.
[67] A. Caravaca, S. Picart, M. Aouine, B. Arab-Chapelet, P. Vernoux, et T. Delahaye, « Development of Highly Nano-Dispersed NiO/GDC Catalysts from Ion Exchange Resin Templates », *Catalysts*, vol. 7, nº 12, p. 368, nov. 2017, doi: 10.3390/catal7120368.
[68] H. Timmermann, D. Fouquet, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, U. Hennings, et R. Reimert, « Internal Reforming of Methane at Ni/YSZ and Ni/CGO SOFC Cermet Anodes », *Fuel Cells*, vol. 6, nº 3-4, p. 307-313, août 2006, doi: 10.1002/fuce.200600002.
[69] S. K. Cheah, L. Massin, M. Aouine, M. C. Steil, J. Fouletier, et P. Gélin, « Methane steam reforming in water deficient conditions on Ir/Ce0.9Gd0.1O2-x catalyst: Metal-support interactions and catalytic activity enhancement », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 234, p. 279-289, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.048.
[70] G. Postole, K. Girona, J. Toyir, A. Kaddouri, et P. Gélin, « Catalytic Steam Methane Reforming Over Ir/Ce $_{0.9}$ Gd $_{0.1}$ O $_{2-x}$: Resistance to Coke Formation and Sulfur Poisoning », *Fuel Cells*, vol. 12, nº 2, p. 275-287, avr. 2012, doi: 10.1002/fuce.201100079.
[71] F.-Y. Wang, S. Cheng, et B.-Z. Wan, « Porous Ag–CGO cermets as anode materials for ITSOFC using CO fuel », *Catal. Commun.*, vol. 9, nº 7, p. 1595-1599, avr. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.01.008.
[72] P. Datta, P. Majewski, et F. Aldinger, « Synthesis and characterization of gadolinia-doped ceria–silver cermet cathode material for solid oxide fuel cells », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 107, nº 2-3, p. 370-376, févr. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.08.001.
[73] P. Seeharaj et A. Atkinson, « Diffusion and conductivity of mixed-conducting Ag/CGO composites », *Solid State Ion.*, vol. 204-205, p. 46-52, déc. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.10.009.
[74] E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, J. L. Medley-Hallam, J. Darr, A. Atkinson, et N. P. Brandon, « Partial oxidation of methane using silver/gadolinia-doped ceria composite membranes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 127, p. 269-275, mai 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.01.047.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

2. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps la technique de pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. Nous aborderons les principes généraux de cette technique du vide mais aussi les protocoles expérimentaux mis en place dans cette thèse.
Dans un second temps nous présenterons de manière concise les techniques de caractérisation utilisés dans ce travail de recherche. Les premières techniques utilisées sont la mesure des épaisseurs et des pertes de masse des cibles et de prise de masse des films. Nous montrerons que leur utilisation est cruciale pour contrôler la qualité et la reproductibilité des synthèses. La résistance électronique des films a été estimée avant et après traitement thermique par la technique de résistance 4 pointes. Les informations sur la structure cristalline des films ont pu être obtenues à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) en configuration Bragg Brentano (θ-2θ). La morphologie de surface et en coupe transverse a été observée à l'aide de microscopes électroniques à balayage (MEB). Pour aller plus loin dans les observations jusqu'à l'échelle atomique, la microcopie électronique en transmission à haute résolution (HRMET) a été déployé durant ce travail de thèse. La spectroscopie de photoélectrons X a également été utilisée afin de déterminer le degré d'oxydation des éléments au sein des films composites à base de cérine dopée au gadolinium (CGO). De plus, les modes de vibrations des oxydes d'argent présentés dans le chapitre 3 ont été révélés grâce à la spectroscopie Raman. En outre, les profils élémentaires des films composites à base de CGO ont pu être mesurés par spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS). Enfin, les mesures catalytiques effectuées en condition d'époxydation de l'éthylène sur les composites Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO ont été réalisées sur un banc de catalyse à l'IRCELYON.

2.1. Pulvérisation cathodique magnétron

2.1.1. Généralités

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de synthèse de couche minces métalliques et de composés appartenant, avec l'évaporation thermique, l'ablation laser, l'évaporation par arc cathodique à la famille des dépôts physiques en phase vapeur dit (PVD pour Physical Vapor Deposition). Cette technique trouve de nombreuses applications dans des domaines divers comme la mécanique [1], l'aéronautique avec les revêtements anticorrosion [2] ou encore la catalyse [3]. Du fait de sa capacité à assurer une bonne reproductibilité des synthèses, la pulvérisation cathodique magnétron est utilisée à l'échelle industrielle avec des vitesses de défilement de plusieurs mètres par seconde et des vitesses de déposition allant

jusqu'à la centaine de nanomètres par minute selon les matériaux à déposer et les conditions opératoires. Comme nous allons le voir dans les parties suivantes, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron s'articule en trois étapes clés successives :

- Création d'une vapeur métallique par bombardement ionique
- Transport en phase gazeuse des particules pulvérisées
- Condensation du flux de particules sur les substrats à revêtir

2.1.2. Pulvérisation diode

La pulvérisation diode, découverte en 1852 par Grove [4], est une technique atomistique permettant l'élaboration de couches minces par pulvérisation d'atomes. Cette technique réside sur l'utilisation d'un plasma froid ($T_{e-} >> T_{ion}$ et degré d'ionisation $\alpha \sim 10^{-6}$ à 10^{-4}) pour pulvériser de la matière. Dans une enceinte étanche est obtenu, par l'intermédiaire d'un groupe de pompage, un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa). Une fois l'atmosphère raréfiée en gaz, une microfuite d'argon est introduite dans le réacteur jusqu'à l'obtention d'une pression de travail de 10^{-2}-10^{-1} mbar (1 à 10 Pa). Une fois la pression ajustée, une différence de potentiel électrique est établie, à l'aide d'un générateur électrique, entre la cathode constituée du matériau à pulvériser et les parois du réacteur reliées à la masse faisant office d'anode. Cela produit un champ électrique qui accélère les électrons présents dans l'enceinte et issus de la pénétration du rayonnement cosmique dans l'atmosphère terrestre [5]. Une fois accélérés, les électrons ionisent une fraction des atomes d'argon pour former un plasma ; nous parlons de décharge électroluminescente car la lumière émise par le plasma est perceptible par l'œil humain, cette dernière est due à la décroissance radiative des états excités de l'argon dans le milieu. Au sein de cette décharge luminescente le plasma est électriquement neutre dans lequel coexistent des ions, des atomes neutres, des radicaux mais aussi des fractions de molécules, des électrons ou encore des photons. En raison de la polarisation négative de la cathode, les ions Ar^+ présents dans le plasma sont accélérés par le champ électrique dans la gaine cathodique (cf. figure I-1 droite) et entrent en collision avec le matériau à pulvériser (la cible). Lors de l'impact entre les ions Ar^+ et les atomes de la cible, se produit un transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique. Des cascades de collisions omnidirectionnelles se produisent alors au niveau des premières couches atomiques de la cible. Des atomes de recul « recoil » ont la possibilité de s'échapper de la barrière de potentielle surfacique si leur énergie de déplacement excède l'énergie de liaison de surface. Les atomes éjectés sous forme de vapeur métallique se déplacent dans le réacteur jusqu'à se condenser sur les surfaces disponibles en formant un film mince. De

surcroît, l'éjection d'atomes neutres s'accompagne d'une émission d'électrons secondaires qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique dans la gaine cathodique en direction de l'anode pour être enfin évacués par la masse. Lors de leur transport, les électrons secondaires ionisent certains atomes d'argon et créent ainsi des pairs électrons primaires-cations qui entretiennent le cycle de pulvérisation. Par ce processus, un auto entretien de la décharge sans extinction du plasma est assuré. Le principe de la pulvérisation diode a été shématisé sur la figure II-1 gauche.

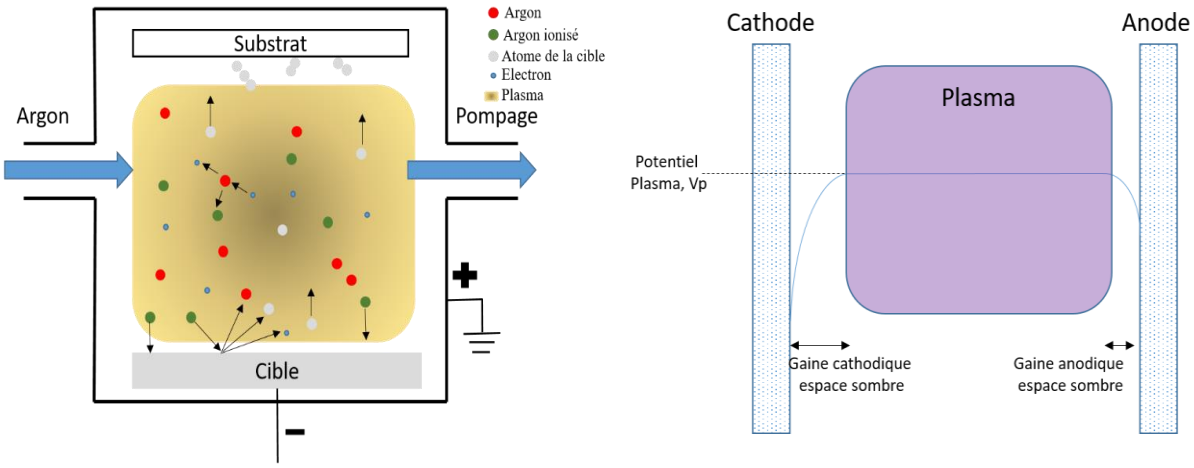


Figure II-1 : Schéma simplifié d'une enceinte de pulvérisation cathodique et des interactions produites entre les ions argon et la surface de la cible (gauche) et illustration schématique des gaines se formant entre la décharge plasma et les parois d'un réacteur (droite).

Même si la pulvérisation diode est un procédé séduisant, elle comporte de nombreux inconvénients. En raison du faible taux d'ionisation par électron il faut en général travailler à des valeurs de pression élevées (10 à 100 Pa) pour augmenter le nombre de collisions ionisantes électroniques et entretenir la décharge électrique. Il en résulte des conséquences néfastes sur la vitesse de déposition et la microstructure des films synthétisées. En effet, il est difficile d'atteindre des vitesses de dépôt de 100 nm/heure lors des synthèses et les films seront poreux et présentent beaucoup de défauts de structure (dislocations, fautes d'empilement etc.).

2.1.3. Effet magnétron

Au regard du faible taux d'ionisation et de la forte pression de travail, la configuration diode est inadaptée pour l'obtention de dépôts épais et denses dans un temps raisonnable. Un des moyens de pallier ces limitations est l'utilisation d'une configuration magnétron. En effet, avec l'utilisation de deux aimants concentriques de polarités inversées (cf. figure II-2), un champ magnétique, B, parallèle à la surface et perpendiculaire au champ électrique confine les électrons au voisinage de la cible.

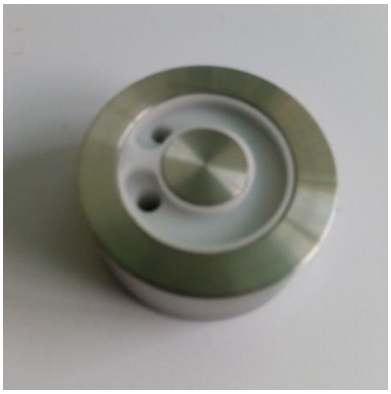


Figure II-2 : Dispositif magnétron constitué d'aimants concentriques de polarités inversées.

La présence d'un champ magnétique influence la trajectoire des électrons en les forçant à se déplacer selon des orbites cycloïdales autour des lignes de champ magnétique sous l'effet de la force de Lorentz. La trajectoire des électrons peut être décrite par l'équation de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \qquad \text{Equation II-1}$$

Avec q la charge négative de l'électron, $\vec{E}$ le champ électrique dans la gaine, $\vec{v}$ la vitesse de l'électron et $\vec{B}$ le champ magnétique. Une fois que l'électron a quitté la gaine cathodique sa trajectoire est définie par $\vec{B}$, la force de Lorentz exercé sur ce dernier va être orthogonal à la direction de vecteur vitesse de l'électron et de la force du champ magnétique. En outre, les électrons se meuvent le long des lignes de champs en tournant autour de ces dernières, cette giration des électrons décrit un rayon dit de Larmor définit comme :

$$r_L = \frac{m.v_\perp}{q.B} \qquad \text{Equation II-2}$$

Avec $v_\perp$la vitesse des électrons perpendiculaire au champ magnétique et m la masse de l'électron. Au regard de la variation de la force du champ magnétique avec la distance par rapport à la cible le rayon de Larmor n'est pas constant. En effet, il diminue lors de la demi-rotation d'approche de la cible (augmentation de l'intensité du champ magnétique et accélération de l'électron) et augmente lors de la demi-rotation d'éloignement de la cible (diminution du champ magnétique et décélération de l'électron). Les électrons sont donc confinés au-dessus de la cible au niveau de l'entrefer des aimants sauf si une collision avec un atome d'argon les éjecte hors de la zone définie par le rayon de Larmor.

Enfin, à l'échelle macroscopique, les électrons possèdent également une trajectoire perpendiculaire au champ magnétique et au champ électrique ; c'est le « Hall drift » ou la dérive E×B qui procure aux électrons un mouvement cyclotronique (figure II-3 gauche). De ce fait, la combinaison du confinement r_L et de la dérive E×B assure un plus long parcours moyen des électrons dans la phase gazeuse. Ceci produit plus de collisions ionisantes et, par conséquent

un bombardement de la cible par les ions argon plus intense au niveau de l'entrefer des aimants. Ceci permet de stabiliser le plasma à de plus faibles valeurs de pression de gaz. Il y aura par conséquent une densité de courant ionique plus importante à l'entrefer des aimants augmentant ainsi la vitesse de pulvérisation. Avec l'utilisation d'un dispositif magnétron, les cathodes tendent à chauffer plus rapidement. Pour cette raison elles sont refroidies afin d'éviter de dépasser la température de Curie des aimants. De plus, l'érosion préférentielle des cibles conduit à la formation d'un sillon d'érosion torique (cf. figure II-3 droite). Ce sillon d'érosion diminue considérablement la durée de vie des cibles. En effet, dans cette thèse la pesée des cibles a permis de montrer que seulement 8 à 10 % en masse des cibles est utilisée, ce qui augmente considérablement le coût des synthèses.

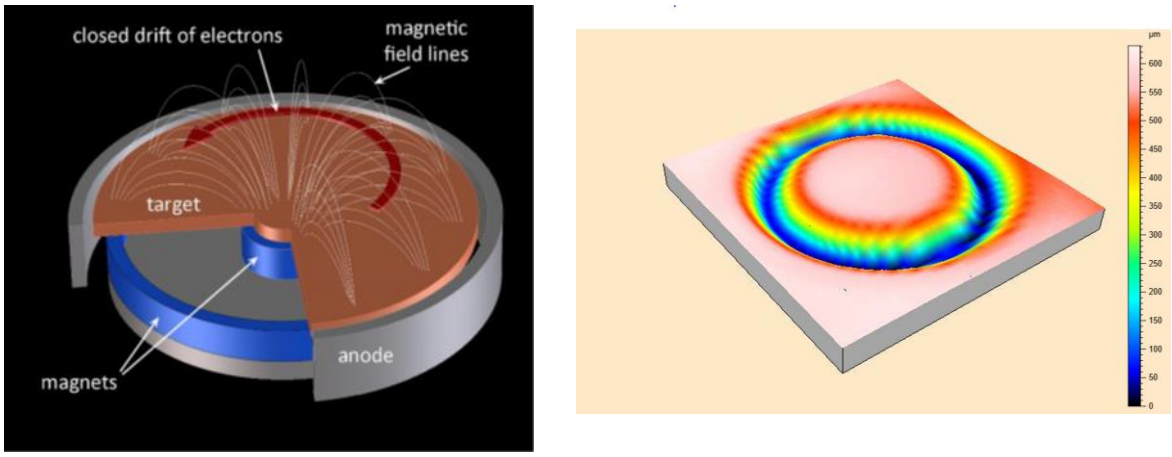


Figure II-3 : Confinement des électrons sur une cible avec dispositif magnétron (gauche)[6] et sillon d'érosion caractéristique de l'effet magnétron (droite).

Les aimants concentriques de polarités inversées peuvent avoir différentes configurations dites équilibrées ou déséquilibrées. Un magnétron équilibré signifie que les lignes de champs se renferment complétement en surface de la cible, alors qu'un magnétron déséquilibré produit des lignes de champs dirigées vers les parois (Type I) ou vers le substrat (type II). Les différentes configurations de magnétron sont schématisées sur la figure II-4.

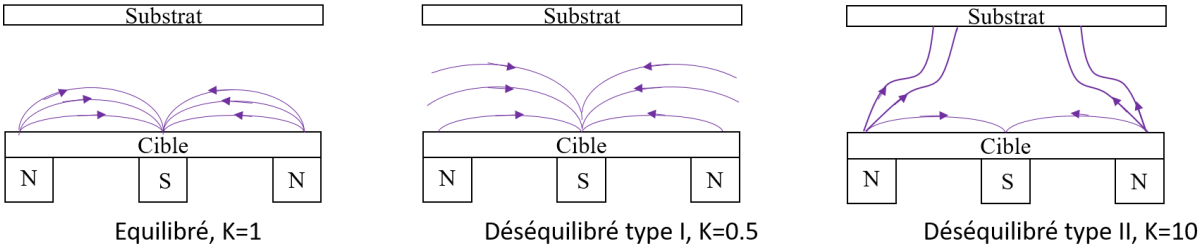
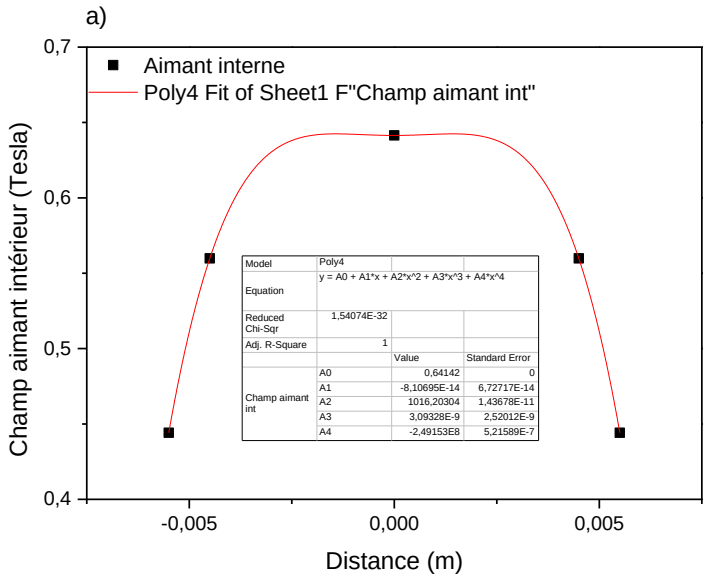


Figure II-4 : Différents types de configurations des aimants d'un dispositif magnétron.

A partir des dimensions des aimants et de l'induction magnétique nous pouvons définir le facteur d'équilibre [7] comme :

$$K = \frac{\int_{S1} B_{\perp} .dS}{\int_{S2} B_{\perp} .dS} \qquad \text{Equation II-3}$$

Avec $B_{\perp}$ la composante perpendiculaire du champ magnétique à la surface de la cible, S1 et S2 respectivement les surfaces transversales de l'aimant extérieur et de l'aimant intérieur. Au cours de ce travail, nous avons utilisés des aimants NdFeB avec une valeur de K= 3,37 donc une configuration déséquilibrée de type 2. A titre d'exemple, nous avons représenté en figure II-5 des mesures de champs magnétique réalisées avec un gaussmètre positionné à 1 cm au-dessus de la housse en cuivre d'une cathode. D'après la figure II-5 nous pouvons voir que l'aimant central de polarité Nord/Sud possède un maximum à 640 mT et l'aimant extérieur de polarité Sud/Nord possède un minimum à-430 mT.



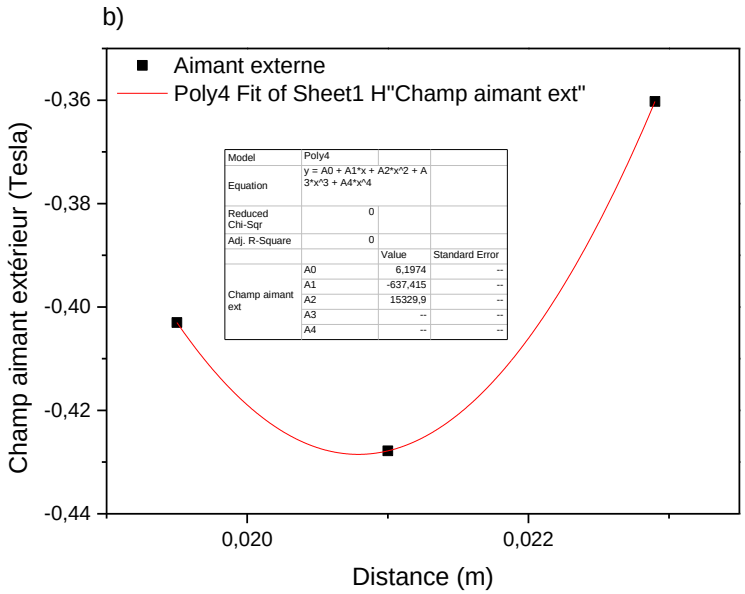


Figure II-5 : Répartition radiale des valeurs de $B_{\perp}$ d'un aimant NdFeB recouvert d'une housse en cuivre a) aimant intérieur et b) aimant extérieur.

2.1.4. Rendement de pulvérisation

Le rendement, ou taux, de pulvérisation est une grandeur caractéristique de la pulvérisation cathodique. Nous définissons le taux de pulvérisation comme le nombre moyen de particules éjectées par ion incident. Lors de l'impact entre les ions et les atomes de la cible, les cascades de collisions consécutives à la première collision entre un ion Ar^+ et la surface (régime cascade linéaire pour E_{ion}<500 eV) repoussent certains atomes de la cible vers la surface. Si l'énergie de déplacement des particules de surface dépasse l'énergie de liaison de surface, Us, une ou plusieurs éjections sont susceptibles d'être observées. Le processus de

pulvérisation est complexe car il dépend de plusieurs paramètres tels que la masse des ions et des atomes à pulvériser, l'état physico chimique de la cible ou encore l'angle d'incidence et l'énergie des ions incidents. Il existe une énergie minimale seuil en dessous de laquelle il n'y a pas de pulvérisation. Les mesures effectuées en 1962 par Stuart et Wehner [8] donnent des valeurs de seuil de 15 à 30 eV, selon le matériau de cible considéré, correspondant à approximativement 4 fois la chaleur de sublimation du matériau à pulvériser. De multiples équations ont été énoncées pour décrire la relation complexe entre les différents facteurs du rendement de pulvérisation. Les travaux de Yamamura *et al.* [9], Matunami et *al.*[10] ou encore Seah [11] donnent une très bonne approche semi-empirique du taux de pulvérisation dont les calculs sont basés sur les travaux théoriques de Sigmund [12]. D'après les recherches de Sigmund, le rendement de pulvérisation pour un bombardement ionique de faible énergie (<1 keV) s'écrit :

$$S = \frac{3.\alpha}{4.\pi^2} \cdot \frac{4m1.m2}{(m1+m2)^2} \cdot \frac{Eion}{U} \qquad \text{Equation II-4}$$

Avec : α nombre adimensionnel dépendant du rapport m_1/m_2, m_1 : masse de l'ion incident (g), m_2 : masse de l'atome cible (g), E_{ion} : énergie de bombardement (eV) et U : énergie de liaison de surface (eV).

L'énergie de liaison de surface est la barrière de potentielle que doit surmonter un atome pour pouvoir être pulvérisé. Cette énergie dépend de la nature des liaisons, de la différence de masse des éléments présents dans la cible et de la coordinence surfacique. Pour les métaux elle équivaut à la chaleur de sublimation, Hs, alors que pour les oxydes sa détermination est plus complexe. En effet, Malherbe dans ses travaux sur les oxydes [13] sépare l'énergie de liaison de l'oxygène, U_O, de l'énergie de liaison du métal, U_M, comme montré ci-dessous.

$$Uo(MxOy) = \frac{x}{x+y} D(M-M) + \frac{y}{x+y} D(O-O) + \frac{x}{x+y} D(M-O) + \frac{1}{2}(\varepsilon_M - \varepsilon_o)^2 \qquad \text{Equation II-5}$$

$$U_M(MxOy) = Hs + \frac{1}{2}(\varepsilon_M - \varepsilon_o)^2 \qquad \text{Equation II-6}$$

Avec : D(M-M) l'énergie de dissociation d'une liaison métal-métal, D(M-O) l'énergie de dissociation d'une liaison métal-oxygène, D(O-O) l'énergie d'une liaison O_2 valant 5,16 eV, ε_M l'électronégativité du métal à et ε_o l'électronégativité de l'oxygène valant 3,44 eV. A titre d'exemple, la chaleur de sublimation, Hs, de l'argent est égale à 2,97 eV et, d'après les équations de Malherbe pour l'oxyde AgO, U_M(AgO) = 4,11 eV et U_O(AgO) = 6,35 eV. Nous pouvons remarquer que la barrière de potentielle de l'oxyde d'argent est plus élevée que celle du métal seul, cela s'explique par la présence de liaisons fortes dans les cristaux d'AgO. L'oxyde d'argent se pulvérise donc plus difficilement que l'argent métallique et, de manière générale, le taux de pulvérisation d'un oxyde est au moins un ordre de grandeur plus faible que

celui du métal associé.

Une autre grandeur caractéristique de la pulvérisation cathodique est le coefficient d'émission d'électrons secondaires par ion incident, γ. Dans le cas des métaux et pour une énergie inférieure à 1 keV, l'émission d'électrons secondaire ce fait par émission potentielle avec 3 types de transitions électroniques possibles. Les deux premières transitions sont la neutralisation résonnante couplée à la désexcitation Auger et la dernière transition correspond à la neutralisation Auger [6][14]. De plus, l'émission potentielle nécessite que l'énergie d'ionisation, Ei, excède le double du travail d'extraction du matériau, Φ et s'exprime empiriquement par l'équation II-7 [15]:

$$\gamma = 0.016(Ei - 2\Phi) \qquad \text{Equation II-7}$$

Pour les oxydes l'émission d'électrons secondaires s'effectue aussi par émission cinétique. De manière globale il faut prendre en compte l'émission potentielle et l'émission cinétique d'une surface de cible pulvérisée en atmosphère réactive. En outre, l'émission d'électrons secondaires d'un métal est inversement proportionnelle à la tension de décharge [16]. Ceci sera une indication utile lors de l'établissement des hystérèses de ZrO_2 : Y_2O_3 ou de CeO_2 : Gd_2O_3. En effet, la chute ou la hausse de tension lorsque nous passons d'un métal à un oxyde nous donne un renseignement direct sur l'augmentation ou la diminution de γ [17].

2.1.5. Croissance et morphologie des couches minces

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Lors de la condensation en phase solide, les atomes perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont adsorbés physiquement (liaison de type Van der Walls avec $E_{liaison}$ <1 eV). Initialement ces adatomes ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Durant ces déplacements, ils peuvent interagir entre eux, créant des « clusters » ou îlots. Ces îlots thermodynamiquement instables ont tendance à se désorber à moins que ces derniers rentrent en collision les uns avec les autres pour atteindre une taille critique. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés (liaison forte avec 1 eV<$E_{liaison}$ <10 eV), et d'une dimension suffisante, se nomme nucléation. Les ilots croissent en nombre et en dimensions jusqu'à atteindre une densité de nucléation dite de saturation. Durant cette étape, la croissance des ilots s'effectue parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidente sur les nuclei.

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la croissance. Durant cette étape les ilots s'agglomèrent entre eux pour former des îles de plus en plus grandes en

dimension et de moins en moins nombreuses. Pendant les premiers instants, les îles sont poreuses avec des trous et de nombreux canaux mais se densifient au fur et à mesure que le film gagne en épaisseur. De plus, la coalescence libère de nouveaux espaces à la surface du substrat créant ainsi de la nucléation secondaire.

En résumé le processus de croissance d'une couche mince est une suite statistique de nucléations, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots. Les îlots deviennent des îles lors de la coalescence et, enfin, la formation d'une couche continue par le remplissage des espaces entre les îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots (cf. figure II-6) peuvent être décrites comme étant [18]:

- de type îles (3D), appelé Volmer Weber
- de type couche par couche (2D), appelé Frank-van der Merwe
- de type mixte, appelé Stranki-Krastanov

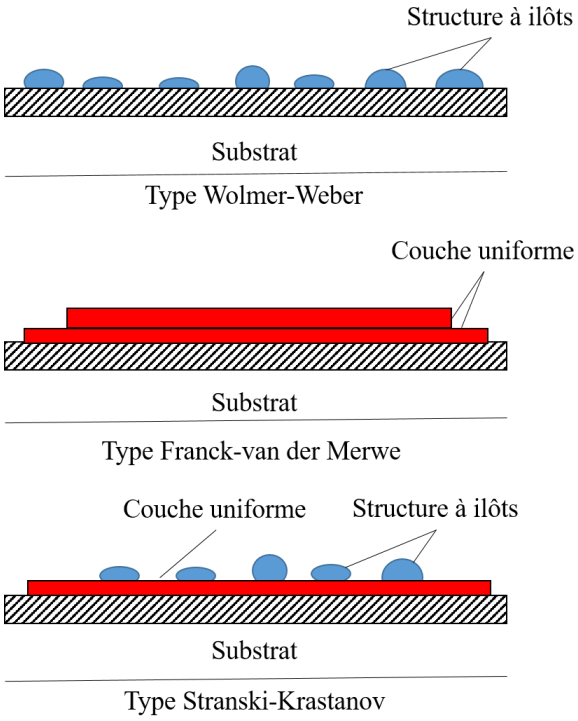


Figure II-6 : Représentation schématique des 3 modes de croissance des couches minces.

Pour réussir à former des nanocomposites ayant la microstructure la plus fine possible (maximum de petits grains d'argent dans une matrice fine d'oxyde de structure fluorite), il faut des fortes vitesses de nucléation et des faibles vitesses de croissance. Pour cela, les espèces incidentes se condensant doivent posséder la plus faible énergie possible (potentielle et cinétique) afin de limiter la diffusion superficielle des adatomes. Par ailleurs, la température du

substrat doit être minimale pour ralentir la diffusion d'îlots et le mûrissement d'Ostwald. En général, l'obtention d'une microstructure fine sera possible lorsque la supersaturation (pression partielle du condensat en phase vapeur supérieure à la pression de vapeur saturante pour une condensation en phase solide dans des conditions d'équilibre thermodynamique) sera élevée, la barrière de nucléation sera faible, l'énergie des espèces incidentes et la température du substrat seront limitées. A contrario, une couche mince à gros grains tend à se former lorsque la supersaturation est faible, la barrière de nucléation élevée, la température de substrat et l'énergie des particules incidentes importantes.

Les détails topographiques et microstructuraux d'une couche mince dépendent de la cinétique de la croissance et, donc, de la température du substrat, de l'énergie des espèces incidentes et des caractéristiques du gaz ambiant (pression et composition). Movchan *et al.*[19] furent les premiers à établir un modèle de structures sous formes de zones permettant de se représenter les microstructures de couches minces (zones 1, 2 et 3) en fonction de la température réduite (température du film (T)/température de fusion (Tm) du film) pour des films synthétisés par évaporation thermique. Quelques années plus tard en 1977, Thornton [20] améliora le modèle de structure en zone en incorporant la pression d'argon comme second axe pour former un diagramme de structures à deux dimensions (P, T) et en introduisant une quatrième zone : la zone T. A leur tour Barna *et al.* [21] investiguèrent l'impact des impuretés sur le changement de morphologie des couches dans les diagrammes de zones de structures. En 2009, Anders [22] refonda le diagramme de structures en prenant en compte cette fois-ci l'énergie (potentielle et cinétique) des particules incidentes au lieu de la pression d'argon, l'épaisseur des couches mais aussi la température réduite du film et l'échauffement local induit par le transfert de l'énergie potentielle des espèces incidentes sous forme thermique à la surface du film. Ce diagramme très détaillé est bien adapté à la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HIPIMS) et pour les dépositions par arc cathodique puisque pour ces deux techniques l'énergie potentielle des particules incidentes (ions multichargés) joue un rôle important sur la qualité des films. Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé comme point de repère le diagramme de zones de structures de Messier [23]. Ce diagramme, dérivé du diagramme de Thornton est reporté sur la figure II-7 contient 5 zones distinctes que nous présentons ci-dessous.

Zone 1 : (T/Tm<0.5) **:** Dans cette zone, la diffusion surfacique des adatomes est limitée et la diffusion en volume est inéxistante. C'est le régime « hit and stick ». Les atomes se condensent et restent près de leur point d'impact. En raison de l'absence de restructuration induite par la diffusion en volume, la densité de défauts de structure et les vides intercolonnaires sont

importants. En outre, la topographie des films de cette zone ressemble à la surface d'un chou-fleur («caulifllower-like structure »). D'un point de vue cristollagraphique, les films possèdent une structure polycrytalline très fine, voire amorphe.Il n'y a pas de compétition de croissance entre les différents grains, l'orientation crystallographique des cristaux constituant les colonnes poreuses est stochastique.

Zone T (T/Tm<0.5) : Dans cette zone intermédiaire aux zones 1 et 2, la diffusion reste limitée. Il y a une compétition de croissance entre les différents grains. La surface des films est facetée et la morphologie des films est fibreuse et exempte de microporosité.

Zone M (T/Tm<0.5) : Dans cette zone M pour « matchstick », les grains sont sous forme de colonnes espacées les unes des autres avec des sommets se terminant par des dômes. Le bombordement ionique contribue à la formation de batonnets par rétropulvérisation des atomes vers les espaces intercolonnaires.

Zone 2 (0.5<T/Tm<0.7) : Dans cette zone, la diffusion en volume devient effective. Les atomes ont suffisament d'énergie pour surmonter la barrière d'Ehrlich Schoebel et passer d'un grain à un autre. Le film est colonnaire et dense. D'un point de vue de la structure cristalline, il y a une orientation crystallographique préferentielle, la surface présente préferentiellement les plans ayant la plus faible énergie de surface.

Zone 3 (T/Tm>0.7) : Dans cette zone la diffusion en volume domine. Il y a recrystallisation et restructuration par migration de joints de grains. De gros gains équiaxes à structure polyhédre peuvent se former.

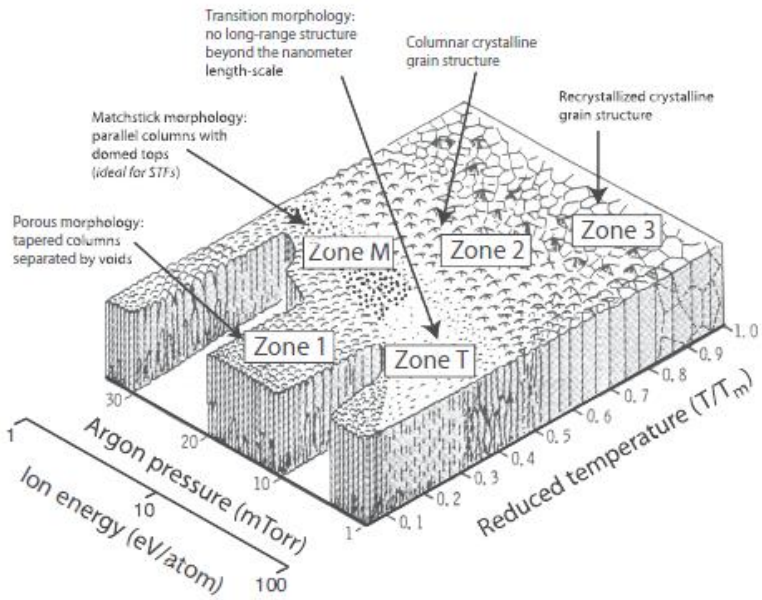


Figure II-7 : Modèle de structure de zone de Messier décrivant la morphologie des films minces en fonction de la température réduite et de la pression d'argon ou de l'énergie des espèces incidentes.

2.1.6. Pulvérisation cathodique à haute pression

Communément nous parlons de dépôts à haute pression en pulvérisation cathodique magnétron lorsque nous effectuons des synthèses au-delà d'un produit pression-distance de travail valant 35 Pa.cm [24]. Dans ce mode de dépôt diffusif, l'écoulement des atomes pulvérisés en phase vapeur s'effectue par une succession de collisions avec le gaz plasmagène. Après un certain nombre de collisions, les atomes pulvérisés sont considérés comme thermalisés, c'est-à-dire que leur énergie cinétique est comparable à l'énergie thermique du gaz (énergie de repos d'un gaz Maxwellien=0.038 eV à 300 K). En outre, le flux d'atomes pulvérisés ayant perdu leur énergie cinétique croit exponentiellement avec le produit distance x pression [25]. D'après Gras Marti *et al.*[26] [27], la fraction de particules non thermalisées chute de 50 % au-delà de 2 Pa.cm. La thermalisation du flux de particules lors de la phase de transport conduit les films en croissance à adopter une morphologie de zone 1 caractéristique du diagramme de zones de structures dépeint dans la section 2.1.5. A contrario, pour un produit pression x distance de travail inférieur à 5 Pa.cm [24], nous nous plaçons dans un régime balistique dans lequel les particules pulvérisées entrent peu en collisions avec le gaz lors de la phase de transport. Elles se déplacent en ligne droite de la cible au substrat. Ce régime est idéal pour la formation de films denses typiques des zones de structures 2 et 3 (cf. section 2.1.5) exempts de défauts ou encore pour des dépôts poreux réalisés en pulvérisation cathodique magnétron à angle oblique ou « GLAD » [28]. En effet, dans le cas des dépôts « GLAD » la pression de travail est abaissée pour amplifier l'effet d'ombrage balistique en collimatant le flux d'atomes pulvérisés durant la phase de transport.

Dans ce travail de recherche, nous utilisons 4 pressions de travails caractéristiques des deux régimes d'écoulement :

-0,5 Pa (2,5 Pa.cm), régime balistique
-4 Pa (20 Pa.cm), régime intermédiaire
-7 Pa (35 Pa.cm), régime diffusif
-11 Pa (55 Pa.cm), régime diffusif

Lorsque la pression de travail est augmentée, le libre parcours moyen des atomes pulvérisés s'amoindrit. Nous définissons le libre parcours moyen comme la distance parcourue entre deux collisions successives. Ce dernier peut être calculé à partir de l'équation II-8 [29] :

$$\lambda = 8.314.10^{14}.\frac{1}{4}.P.(dAr + dX)^2.\sqrt{1 + \frac{MX}{MAr}} \qquad \text{Equation II-8}$$

Avec : P la pression du gaz, dAr et dX les diamètres d'un atome d'argon et de l'atome pulvérisé, MAr et MX les masses atomiques de l'argon et de l'atome pulvérisé. Sur la figure II-8 nous

avons tracé le libre parcours moyen en fonction de la pression pour l'argent et l'oxygène. Les valeurs pour les atomes d'argent sont reportées dans le tableau II-1. D'après le tableau II-1, nous pouvons voir qu'à 0,5 Pa le libre parcours moyen des atomes d'argent est du même ordre de grandeur que la distance inter-électrodes valant 5 cm et est 7 fois plus important qu'à 4 Pa.

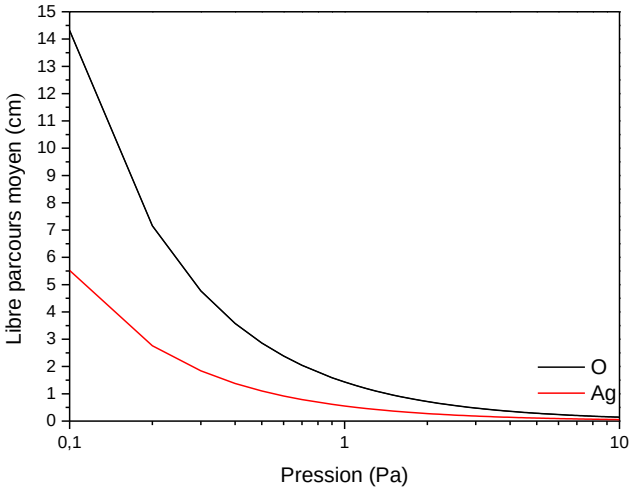


Figure II-8 : Libre parcours moyen de l'argent et de l'oxygène en fonction de la pression de travail.

Pression / Pa	0,5	4	7	11
λ /cm	2,33	0,35	0,19	0,13

Tableau II-1 : Libre parcours moyen de l'argent pour les 4 pressions de travail utilisées au cours de cette thèse.

Chaque collision élastique entre les atomes pulvérisés et le gaz plasmagène va modifier la trajectoire et le vecteur vitesse des atomes pulvérisés. Au cours des collisions successives la fonction de distribution des vélocités tend vers une distribution isotropique pour laquelle la position des atomes pulvérisés arrivant sur le substrat sera indépendante de la position initiale d'éjection. Dans le tableau II-2 nous avons reporté pour l'argent le nombre de collisions moyen et l'énergie des particules se condensant calculés à l'aide du logiciel SIMTRA [30] développé par le groupe Draft de l'Université de Ghent. Pour y parvenir nous avons dimensionné le réacteur utilisé au laboratoire sur SIMTRA (cf. figure II-9) et importé les distributions angulaires naissantes et énergétiques initiales des atomes d'argent à partir de SRIM2008 [31]. Nous pouvons voir d'après le tableau II-2 que pour un même courant appliqué sur la cible d'argent, IAg=35 mA, la tension de décharge chute de 52 V lorsque la pression passe de 0,5 Pa à 4 Pa et reste quasiment constante de 4 à 11 Pa. Le nombre de collisions au cours des trajets des atomes pulvérisés augmente, quant à lui, d'un facteur 100 lorsque la pression passe de 0,5 Pa à 4 Pa et d'un facteur 13 de 4 à 11 Pa. Enfin, l'énergie des particules pulvérisées atteignant le substrat passe de 12 à 1,66 eV lorsque la pression augmente de 0,5 à 4 Pa et se thermalise

complétement à 11 Pa.

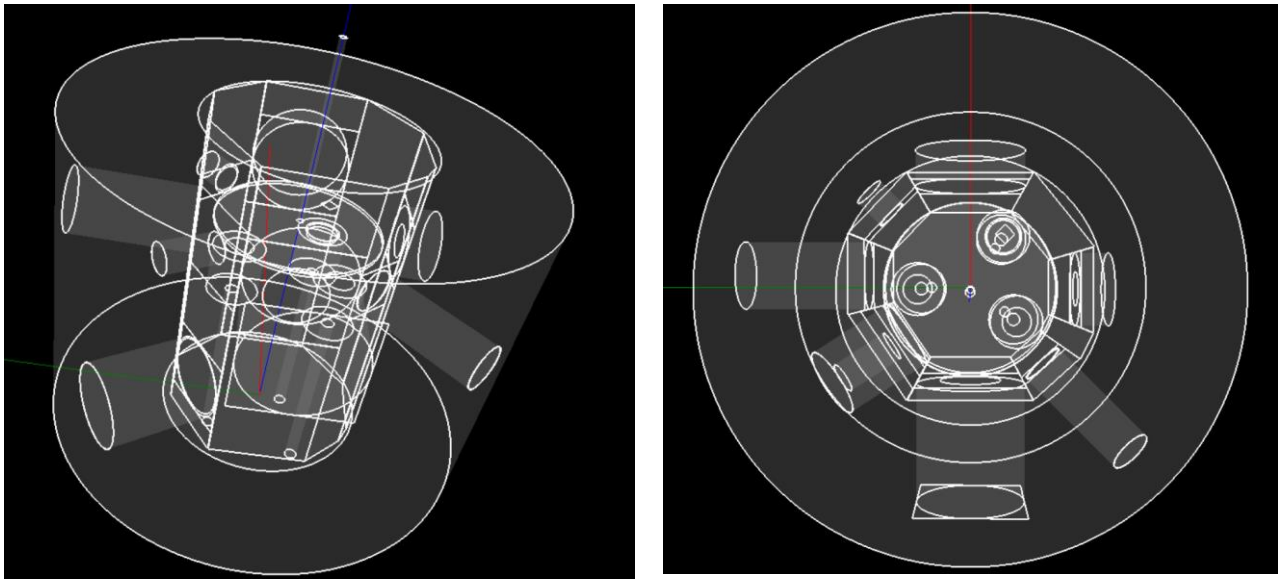


Figure II-9 : Réacteur 3 magnétrons utilisé au cours de ce travail dimensionné sur SIMTRA. Distance cible-substrat = 5 cm, T_{gaz}=300 K, Nombre d'atomes pulvérisés= 1 000 000, Intéraction potentielle de type Moliere.

Pression / Pa	0.5	4	7	11
Tension / V (IAg=35 mA)	294	242	238	237
Taux de pulvérisation / atomes/ion *(SRIM2008)*	1,73	1,49	1,46	1,45
Nombre moyen de collision durant le parcours	3,8	343,5	1488	4448
Energie des particules arrivant sur le substrat / eV	12,4	1,66	0,28	0,038

Tableau II-2 : Grandeurs caractéristiques de la pulvérisation de l'argent extraites de SIMTRA et SRIM pour les quatre pressions de travail utilisées dans ce travail de thèse.

Un autre aspect important des dépôts réalisés à haute pression est la baisse du rendement de pulvérisation. En élevant la pression, la densité du plasma augmente et conduit à une diminution de l'impédance de la décharge (valable pour une non dégradation de l'état de surface de l'anode) qui fait chuter la tension de décharge et l'énergie des ions impactant la cible. De

plus, à haute pression, l'échange de charges symétrique par effet tunnel dans la gaine cathodique est effectif. De ce fait, la cible est percutée par un flux important de neutres rapides (qui présentent une forte probabilité de rebondir sur la cible et de bombarder le film en formation) et d'ions lents faisant ainsi chuter le taux de pulvérisation. Enfin, un phénomène important pour les dépôts à haute pression est l'apparition du phénomène de vent magnétron [32] [33]. En effet, en augmentant le nombre de collisions entre le gaz et les atomes pulvérisés, un échauffement du gaz et l'établissement d'un gradient thermique en son sein sont observés. En conséquence, un flux de gaz est observé dont l'énergie thermique pourra être transférée par conduction aux atomes du film en croissance.

2.1.7. Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive

Durant cette thèse, nous avons réalisé des dépôts PVD en mode métallique et en mode réactif. En mode métallique, seul le gaz noble plasmagène, tel que l'argon dans notre cas, est introduit dans le réacteur alors qu'en mode réactif du dioxygène est introduit en plus de l'argon. Le mode de dépôt réactif est utile pour former des oxydes avec des vitesses de déposition importantes à partir de cibles métalliques sans utilisation de cibles céramiques. L'utilisation de cibles céramiques pour synthétiser des oxydes s'avère délicate. En effet, il est nécessaire d'utiliser des générateurs radiofréquence en régime de puissance à faible rendement de pulvérisation et des rampes de montées et de descentes en énergie afin de ne pas briser les cibles céramiques fragiles et isolantes électroniques.

Lors de l'introduction de dioxygène dans un plasma d'argon, les propriétés de la décharge électrique et l'état physico-chimique des surfaces du réacteur sont modifiés. Sur la figure II-10, nous avons tracé de façon schématique l'évolution de la pression partielle d'O_2 en fonction du débit d'O_2 introduit en régime croissant (segment O-A) et du débit d'O_2 retiré en régime décroissant (segment B-C).

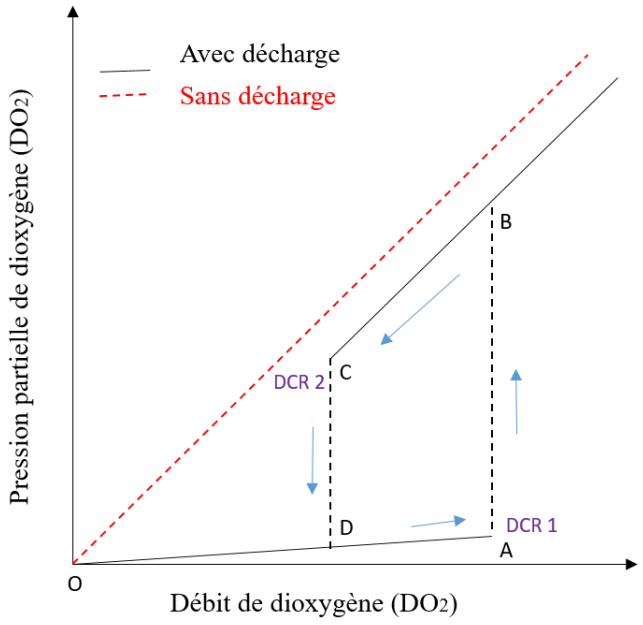


Figure II-10 : Courbe caractéristique de la pression partielle d'O_2 en fonction du débit d'O_2 introduit pour une décharge éteinte et une décharge allumée.

Nous appelons régime de pulvérisation élémentaire, RPE, le régime dans lequel la cible est pulvérisée sous forme métallique (régime croissant, segment O-A). Dans ce régime, le caractère métallique des surfaces du réacteur est renouvelé par la condensation de la vapeur métallique. Il y a consommation d'une grande partie du dioxygène introduit par effet « getter » sur toutes les surfaces disponibles du réacteur. Ceci maintient la pression partielle d'O_2 faible et ralentit l'enrichissement progressif de la cible en métalloïde. Même si en RPE la vitesse d'oxydation n'est pas suffisante pour former un oxyde stable à la surface de la cible, l'oxydation s'effectue par réaction surfacique entre les atomes métalliques et l'oxygène chimisorbé, par implantation direct de cations d'oxygène et par pénétration dans la cible d'oxygène chimisorbé ayant été percuté par des ions Ar^+ « knock on implantation » [6]. A partir d'un débit critique DCR1, la vitesse d'oxydation devient supérieure à la vitesse de pulvérisation de la cible ; il y a un emballement du système. Le piégeage de l'oxygène par effet « Getter » s'affaiblit fortement. Ceci conduit la pression partielle d'O_2 à augmenter à un niveau proche de celui observé lorsque la décharge est éteinte et à augmenter linéairement en fonction du débit O_2 injecté (loi de Dalton). De plus, dans ce régime empoisonné ou de composé, RPC, nous n'assistons plus à la pulvérisation de sous-oxydes ou du métal mais à la pulvérisation de l'oxyde stœchiométrique formé à la surface de la cible. Le passage du mode RPE en RPC entraîne non seulement une élévation de la pression partielle d'O_2 mais aussi un changement de la tension de décharge. En effet, le coefficient d'émission électrons secondaires change lorsqu'un métal s'oxyde (cf. effet Malter dans le cas de l'alumine [34]). Dans le cas du zirconium, la formation de la zircone

entraîne une légère hausse de la tension alors que pour le cérium la formation de cérine fait chuter drastiquement la tension. En régime décroissant (segment B-C), lorsque nous abaissons progressivement le débit d'O_2 introduit nous observons la formation d'une d'hystérèse caractéristique d'un passage de RPC à RPE à un débit d'O_2 critique DCR2 plus bas que DCR1. Cette hystérèse a pour origine la différence de taux de pulvérisation entre le métal pulvérisé en RPE et l'oxyde pulvérisé en RPC ($S_{Métal} \approx 10.S_{oxyde}$). En dessous de DCR2, la pression partielle d'O_2 chute de nouveau puisque l'effet « Getter » devient de nouveau effectif.

La formation d'une hystérèse représente un problème majeur dans l'élaboration d'oxydes multivalents ayant plusieurs stœchiométries possible (cf. Lanthane et Vanadium) car cette dernière forme un domaine d'instabilité inaccessible sans le recourt d'un dispositif (PEM) « Plasma Emission Monitoring » ou de modulation à basse fréquence des paramètres de la décharge électrique. Toutefois, il est possible de diminuer la largeur de l'hystérèse en augmentant la surface des cibles, la vitesse de pompage ou encore an créant un « by-pass » avec l'arrivée des gaz dans le réacteur en injectant directement l'argon sur la cathode et le dioxygène au niveau du porte-substrats.

Nous présenterons dans les chapitres 4 et 5 les courbes caractéristiques de la zircone yttriée $ZrO_2 : Y_2O_3$ et de la cérine gadoliniée $CeO_2 : Gd_2O_3$. Nous n'avons pas réalisé de courbes caractéristiques pour la cible d'argent lorsqu'elle est pulvérisée en co-pulvérisation avec des cibles de terres rares ou de métaux de transitions. En effet, lorsque l'argent, qui est l'élément le plus oxydant après l'or, est pulvérisé avec des cibles d'éléments très réducteurs comme le zirconium ou le Cérium, l'oxygène réagit préférentiellement avec la cible de zirconium ou de terre rare. En outre, nous avons travaillé en RPC descendant dans ce travail de recherche. En effet ; nous introduisons dans la première minute du dépôt un débit important en O_2 (5 Nccm à 4 Pa) pour nous situer en RPC et former un oxyde de structure fluorite à la surface de la cible réductrice, puis nous diminuons au bout de deux minutes le débit d'O_2 (2,5 Nccm à 4 Pa) jusqu'en bordure d'hystérèse sans basculer en RPE. De cette manière, nous introduisons une quantité minimale d'O_2 dans le réacteur qui ira préférentiellement sur la cible la plus réactive vis-à-vis de l'oxygène. Ainsi, la cible d'argent reste dans le mode RPE et la vitesse de pulvérisation de la cible de zirconium ou de terre rare est maximisée en RPC. Afin d'illustrer l'influence de la différence de réactivité des deux types de cibles vis-à-vis de l'oxygène, nous avons collecté des photographies avec une caméra rapide picoseconde des décharges avec un filtre passe bande de l'oxygène à 677 nm. Grâce à ce filtre nous n'observons que les photons issus des transitions radiatives de l'oxygène atomique excité. Sur la figure II-11 nous avons reporté la photographie prise dans le cas de la co-pulvérisation de l'argent et du cérium pour

l'élaboration du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA développé dans le chapitre 5. Nous pouvons observer que l'intensité lumineuse est plus importante au niveau de la cible de cérium qu'à proximité de la cible d'argent et que les transitions radiatives de l'oxygène excité dans le cas de la cible de Ce/Gd se produisent de la cathode jusqu'au porte substrats en formant un panache. Ces observations appuient en partie le fait que l'oxygène introduit dans le réacteur à tendance à être plus concentré autour de la cible de cérium que de la cible d'argent.

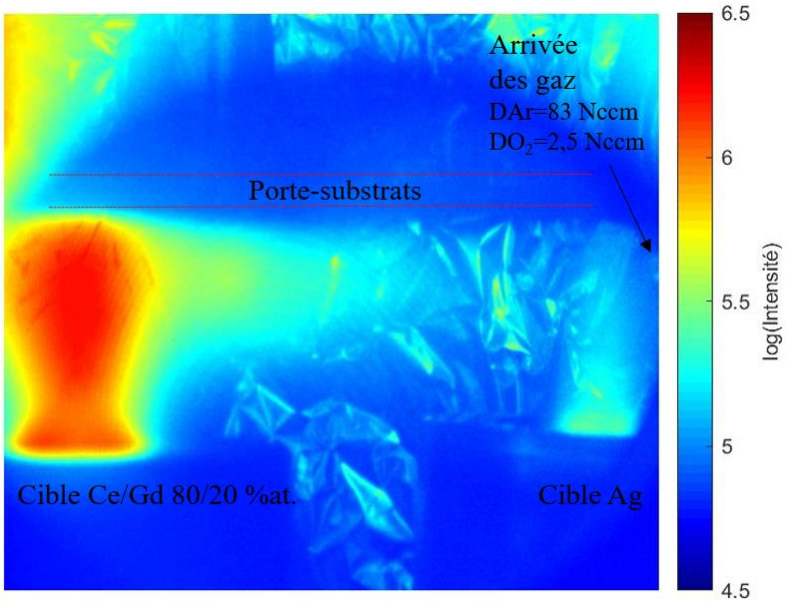


Figure II-11 : Cartographie de transition radiative de l'oxygène atomique à 677 nm durant la co-pulvérisation d'une cible Ce/Gd (Tension=157V, Courant=0,8 A) et de l'Ag (Tension=353V, Courant=0,07A) à 4 Pa.

2.1.8. Description du dispositif expérimental

L'élaboration de couches minces a été effectuée dans un réacteur de synthèse en acier inoxydable d'une capacité de 45 L. Le bâti de pulvérisation est composé de 2 chambres permettant, respectivement de synthétiser des dépôts par co-pulvérisation magnétrons à l'aide de 3 cathodes de 2 pouces (chambre principale) et de créer des « nanoclusters » à l'aide d'une source d'agrégation Nanogentrio Mantis munie de 3 cathodes d'1 pouce (chambre secondaire). Pour cette thèse, nous avons seulement utilisé les cathodes de la chambre principale pour l'élaboration des composites Ag/YSZ, Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO. Dans le cadre de nos recherches nous avons conçu une double paroi amovible en acier amagnétique pour la chambre principale du réacteur (cf. figure II-12) afin d'améliorer la stabilité des conditions opératoires. La feuille d'aluminium recouvrant la double paroi est changée avant chaque série d'expériences, permettant ainsi de conserver le potentiel de l'anode sans modifier les conditions limites de la décharge électrique et surtout d'éviter les contaminations croisées avec les

éléments pulvérisés par d'autres chercheurs utilisant le même bâti de pulvérisation.

Figure II-12 : Réacteur 3 magnétrons couplé à une source de « nanoclusters ».

La raréfaction en gaz dans l'enceinte s'effectue à l'aide d'un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes bi-étagée Leboyld D40B® et d'une pompe turbomoléculaire Adixen ATP300® (vitesse pompage nominal=300 L/s). La lecture de la pression limite se fait à l'aide d'une multi jauge Leboyld (Pirani +Penning) PTR90® de précision 10 % entre 10^{-6}et 10^{-4} mbar alors que la lecture de la pression de travail s'effectue avec une jauge Leboyld capacitive CTR100® 1 Torricelli de précision 0.2% entre 10^{-3} et 10^{-1} mbar. Les gaz plasmagènes Ar et O_2 utilisés sont de type Alphagaz 1 ou grade 5 et les débits de gaz sont asservis à l'aide d'un contrôleur de débit massique Bronkhorst modèle EL-FLOW F-201 CV®. Lors des synthèses la pression de travail est ajustée en réglant la vitesse de rotation de la pompe turbo. Nous avons utilisé 3 vitesses de rotation de la pompe turbomoléculaire afin d'atteindre les pressions visées pour le projet (ces dernières ont été reportées dans le tableau II-3). Les vitesses de pompage ont été calculées à partir de l'équation II-9 et tracées en fonction du débit d'argon introduit (cf. figure II-13).

$$S = \frac{Q}{P} = \frac{k}{\alpha} \qquad \text{Equation II-9}$$

Avec S : vitesse de pompage ($m^3.s^{-1}$), Q : le débit ($Pa.m^3.s^{-1}$), P : pression (Pa), k : le facteur de conversion= $1.689.10^{-3}$ $Pa.m^3.s^{-1}$ et α : la pente ΔP/ ΔQ ($Pa.min.cm^{-3}$)

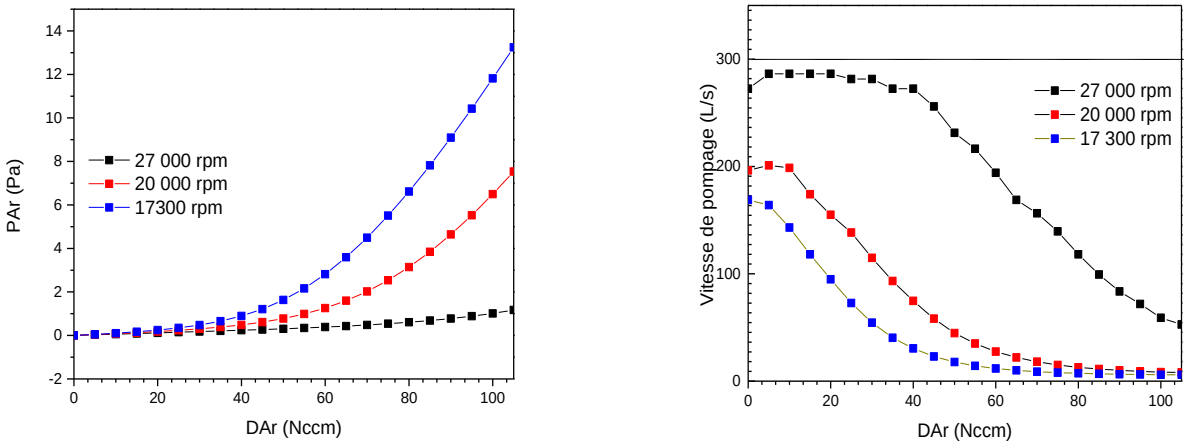


Figure II-13 : Pression de travail et vitesse de pompage en fonction du débit d'argon introduit pour les 3 vitesses de la pompe turbomoléculaires sélectionnées.

Vitesse de la pompe turbomoléculaire / rpm	Débit Argon / Nccm	Vitesse de pompage / $L.s^{-1}$	Pression visée / Pa
27000	75	140	05
20000	83	12	4
17300	80	7,3	7
17300	95	6	11

Tableau II-3 : Conditions opératoires de pompage pour l'obtention des 4 pressions du projet.

Durant les synthèses, les paramètres invariants sont la durée des dépôts qui est fixée à 1 heure, la distance cibles-substrats valant 5 cm (les substrats sont positionnés à 6 cm par rapport au centre du porte-substrats) et la vitesse de rotation du porte-substrats, réglée à 3 tours par seconde. La rotation du porte-substrats permet de garantir l'homogénéité des dépôts en composition chimique et en épaisseur durant la co-pulvérisation de différents éléments avec plusieurs cathodes. De plus, les films sont nettoyés à l'acétone et l'éthanol avant d'être fixés sur le porte-substrats. Dans ce travail de recherche nous avons conçu deux types de porte-substrats démontables en duraluminium (cf. figure II-14). Le premier porte-substrats est utilisé dans la recherche et le développement de films nanocomposites déposés sur silicium alors que le deuxième est utilisé avec un masque pour revêtir les pastilles de CGO ou YSZ recto-verso en configuration 3 électrodes pour les tests électrocatalytique.

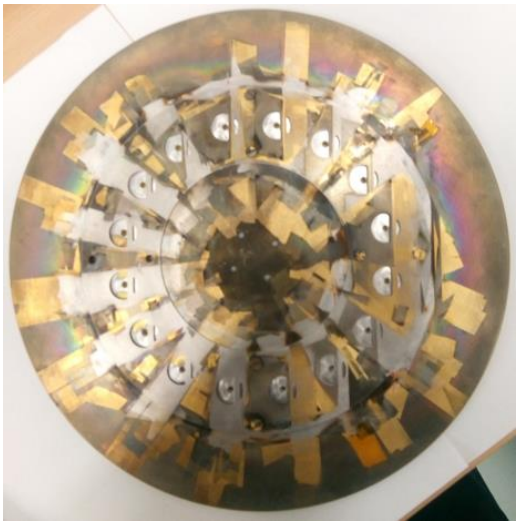


Figure II-14 : Photos des porte-substrats pour dépôt sur silicium (gauche) et sur pastilles CGO/YSZ (droite).

Durant nos campagnes de dépositions nous avons utilisé des cibles de 50,8 mm de diamètre par 3 mm d'épaisseur (excepté pour l'or avec 2 mm) en gardant toujours les mêmes fournisseurs pour un type de cible donné (cf. tableau II-4). Cela permet une bonne reproductibilité sans voir la structure et l'épaisseur des films synthétisés influencées par un changement de cristallographie ou de porosité des cibles en provenance de fournisseurs différents. Lorsque les cibles ne sont pas utilisées elles sont stockées dans un dessiccateur dynamique ayant un vide primaire de 9.10^{-2} mbar conçu à partir d'élément UHV « ultra high vacuum » et d'une pompe « scroll ». Grâce à ce dessiccateur, l'oxydation des cibles est ralentie. Toutefois les deux cibles de Zr/Y et Ce/Gd ont besoin d'être décapées par paliers successifs de courant (10 mA→800 mA par tranches de 100 mA avec maintien de palier pendant 2 minute) dans un plasma d'argon tous les deux dépôts afin d'enlever la couche d'oxyde de surface qui empêche l'amorçage du plasma sur ces cibles réductrices.

Cibles	Pureté %	Fournisseur
Zr/Y 84/16 %at.	99,9	Testbourne
Ce/Gd 80/20 %at.	99,9	Novafabrica
Ag	99,99	Amperindustrie
Ag/Cu 50/50 %at.	99,99	Amperindustrie
Au	99,99	SARL Durand Joaillier

Tableau II-4 : Caractéristiques techniques des cibles utilisées dans cette thèse.

Avant chaque synthèse, le porte-substrats est polarisé dans une atmosphère réactive en utilisant un générateur radiofréquence (RF) Advanced Energy Cesar RF® (fréquence : 13,56 MHz) pendant 5 minutes. Cette étape permet d'augmenter la densité de défauts superficiels ce qui limite les possibilités de lacunes interfaciales dans les premiers instants de croissance du

film. De plus, le décapage permet d'améliorer l'adhérence des dépôts en créant des liaisons pendantes et de rendre volatile les composés organiques présents sur les substrats en les faisant réagir avec l'oxygène du plasma RF. Durant la synthèse des films composites, les métaux nobles, (Au, Ag et Ag/Cu) sont pulvérisés à l'aide d'un générateur Advanced energy MDX 500W® avec un courant appliqué modulé entre 0 et 100 mA, alors que les cibles de Zr/Y et Ce/Gd sont pulvérisées avec un courant appliqué de 800 mA à l'aide d'un générateur de courant continu (DC) pulsé Advanced energy Pinnacle + 5kW®. L'utilisation d'un courant pulsé est indispensable à la pulvérisation de cibles tendant à former une surface isolante par réaction avec l'oxygène. La formation d'une couche non conductrice à la surface de la cible favorise l'accumulation de charges tel un condensateur pendant la pulvérisation et, si la tension appliquée dépasse la tension de claquage diélectrique, des arcs peuvent se produire avec projection de microgouttelettes sur les substrats. Ceci dégrade la qualité des films en croissance. En pulvérisation DC pulsé, nous définissons la fréquence de pulsation comme étant le nombre de périodes/seconde, chaque période est constituée d 'un τ_{off} pendant lequel la cible est polarisée positivement et se décharge et un τ_{on} pendant lequel la cible est polarisée négativement et est pulvérisée. Nous avons testé 3 valeurs de rapport cyclique défini comme $\tau_{on}/(\tau_{on} + \tau_{off})$ pour la pulvérisation des oxydes à structure fluorite. Les valeurs d'épaisseur et de tension de décharge pour la zircone yttriée (YSZ) obtenus pour les 3 rapports cycliques à haute pression ont été reportées dans le tableau II-5.

Pression / Pa	50kHz/ τ_{off} de 4µs Rapport cyclique=80%	35kHz/ τ_{off} de 2.5µs Rapport cyclique=91,25%	25Hz/ τ_{off} de2µs Rapport cyclique=95%
4	298 +/-20 nm // 224 V	373+/-20 nm // 262 V	570+/-20 nm // 263 V
7	243 +/-20 nm // 223V	349+/-20 nm //250 V	531+/-20 nm // 251 V
11	153+/-20 nm // 220V	369+/-20 nm // 248V	263+/-20 nm // 252 V

Tableau II-5 : Epaisseur et tension de décharge de dépôts d'YSZ en fonction de pression et du rapport cyclique (temps de dépôt fixé à 1 h).

Nous pouvons voir dans le tableau II-5 que, pour une pression donnée le passage d'un rapport cyclique de 80 % à 91,25 % augmente de ~30 V la tension de décharge. Ceci améliore la vitesse de pulvérisation et de déposition des films. Le passage de 91,25 % à 95 % n'affecte pas la tension de décharge, mais l'épaisseur des films obtenue est maximale pour le rapport cyclique le plus élevé. Malheureusement, à 95 % nous avons remarqué l'apparition d'arcs sur la cible contrairement aux deux autres rapports cycliques. Au regard de ces résultats, le rapport cyclique de 91,25 % a été sélectionné pour l'obtention d'oxydes de structure fluorite à hautes pressions avec une vitesse de déposition maximale sans formation de microarcs électriques.

En combinant le dépôt à haute pression (zone 1 du diagramme de zones de structures) avec le RPC descendant et le choix d'un rapport cyclique à 91,25 %, les chances d'obtenir des films poreux à grande vitesse de déposition sont maximisées. Dans ce régime, la quantité d'atomes thermalisés reçus par le substrat par unité de temps et par unité de surface est tellement importante que les adatomes s'empilent les uns sur les autres sans possibilité de se mouvoir et de remplir les cavités. Nous pouvons faire une analogie avec ce qu'il se passe au cours d'une partie du jeu « Tetris » en mode rapide.

2.2. Mesures de masse par semi-microbalance

Au cours de cette thèse nous avons mesuré la prise de masse des films synthétisés et la perte de masse des cibles à l'aide d'une semi-microbalance Mettler Toledo (voir figure II-15) à 5 chiffres après la virgule avec une robustesse de plus ou moins 0.00001 g entre deux mesures successives.

Figure II-15 : Semi-microbalance Mettler Toledo.

Nous avons mis en place l'utilisation de la semi-microbalance avant et après chaque dépôt. En effet, la prise de masse des substrats de silicium avant et dépôt, couplée à une mesure d'épaisseur des films, permet d'approximer la densité expérimentale des films déposés sur substrat de silicium. Pour y parvenir les substrats de silicium sont découpés sous forme de carrés de 1.5*1.5 cm, soit une aire réelle de films de 1.95 cm², et sont toujours placés sur le porte-substrats à une distance de 6 cm par rapport à son axe de rotation. De plus, la pesée des films permet de suivre la variation de quantité de matière déposée pour des conditions opératoires identiques ou différentes, entre deux dépôts successifs ou après le remplacement d'une cible

usée.

En parallèle de la pesée des films, la mesure de perte de masse des cibles est systématiquement réalisée avant et après chaque dépôt. Au cours d'une synthèse, la cible perd de la matière par pulvérisation mais gagne aussi de la matière par oxydation en surface, bombardement ionique et re-déposition d'une partie des atomes pulvérisés. En conséquence, la mesure de perte de masse d'une cible est la résultante entre une perte et un gain de matière et cette donnée est très importante pour estimer des rapports de compositions massiques élémentaires des films en complément ou en remplacement des compositions mesurées par spectrométrie de sélection en énergie des photons X (cf. section 2.7). De plus, la mesure de perte de masses des cibles est utile pour suivre l'évolution d'usure des cibles dans le temps et vérifier la reproductibilité des synthèses.

La figure II-16 montre l'évolution de la tension de décharge et de la perte de masse d'une cible Ce/Gd en fonction du nombre dépôts effectués pour une pression de 4 Pa. Nous pouvons voir d'après ce graphique qu'il faut attendre le huitième dépôt pour que la cible entre dans un état de pulvérisation quasi-stable. Il est vrai qu'il faut attendre un certain nombre de dépôt pour que le sillon d'érosion soit bien formé et qu'une couche d'oxyde recouvre la cible métallique. Une fois le palier de quasi-stabilité atteint, nous pouvons réaliser 9 dépôts reproductibles avec une valeur de tension de décharge comprise entre 153 et 160 V pour une perte de masse cible typique de 0,028-0,039 g. Au-delà du dix-septième dépôt la cible commence à être trop usée. Pour une cible Zr/Y la tendance est la même : à 4 Pa uniquement 15 dépôts peuvent être réalisés de façon reproductible.

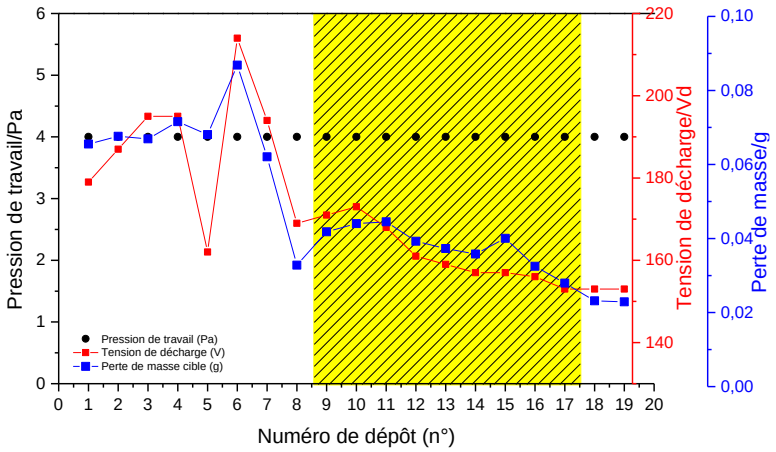


Figure II-16 : Evolution de la perte de masse de cible Ce/Gd et de la tension de décharge en fonction du nombre de dépôts réalisés à 4 Pa (temps de dépôt fixé à 1 h).

La figure II-17 montre l'évolution à 4 Pa de la tension de décharge, de la perte de masse de

cible en fonction du nombre de dépôt d'une cible d'argent. Toutes les courbes présentent les mêmes allures : une relation de proportionnalité est observée entre la perte de masse de cible Ag et la tension de décharge. De plus, nous avons remarqué que, pour les cibles d'argent, la perte de masse lors d'un dépôt est très reproductible d'un dépôt à l'autre et avec plusieurs cibles du même fournisseur. Typiquement à 4 Pa la perte de masse d'une cible d'argent est de 0,14 g pour un courant appliqué de 35 mA et de 0,37 g pour un courant appliqué de 70 mA.

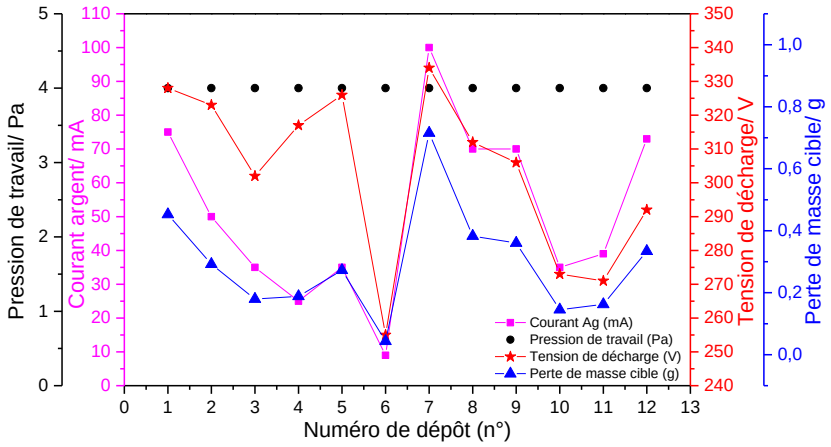


Figure II-17 : Evolution de la perte de masse de cible d'Ag et de la tension de décharge en fonction du nombre de dépôts réalisés à 4 Pa (temps de dépôt fixé à 1h).

2.3. Mesures de topographie et d'épaisseur par interférométrie optique

L'épaisseur des couches minces réalisées par pulvérisation cathodique magnétron a été évaluée à l'aide d'un interféromètre de lumière blanche (White Light Interferometry : WLI) 3D smart WLI extended de la société gbs (voir figure II-18). Il permet l'analyse d'interférences en lumière blanche et de reconstruire la topographie de surface des couches.

Figure II-18 : Appareil de mesure de surface 3D smart WLI extended.

Grâce à l'interférométrie de lumière blanche, nous avons également pu déterminer la rugosité obtenue (voir figure II-19) de substrats de silicium (100) polis une face de la société Siltronix (épaisseur=500 µm, Ω<200 ohm.cm) utilisés pour la R&D des films composites et la rugosité des pastilles de CGO non orientée destinées aux tests catalytiques et fournies par le Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenobles. Les mesures de surfométrie ont montré que la surface des substrats de CGO est très accidentée et présente une rugosité Sz de 20 µm bien plus élevée que la rugosité Sz du silicium qui avoisine les 13,5 nm (voir figure II-19).

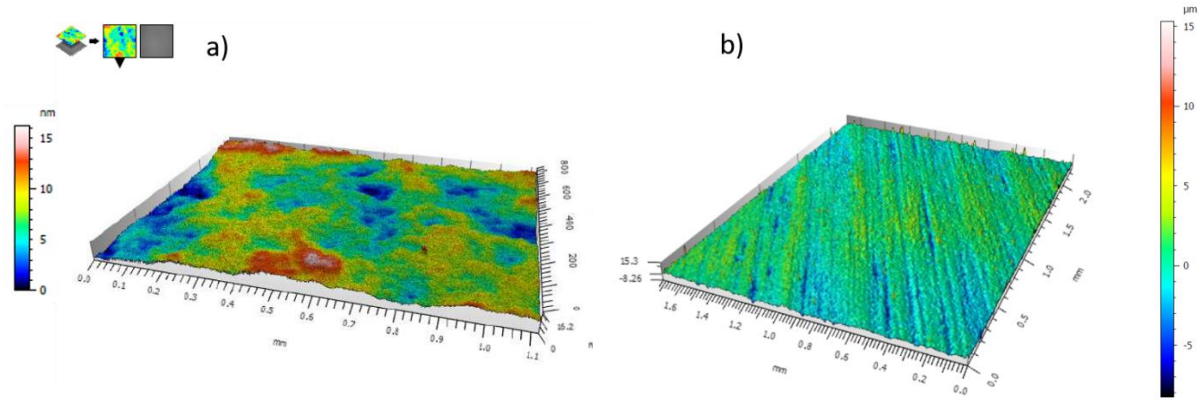


Figure II-19 : Reconstruction de la topographie de surface a) silicium et b) CGO (objectif 5, filtre gaussien, indice d'imbrication 0.86 µm).

Les mesures d'épaisseur sont réalisées à l'aide de la technique de la marche sur un substrat de silicium. Cette méthode consiste à recouvrir une partie du substrat avec de l'adhésif Kapton® avant le dépôt et, une fois la synthèse terminée, de retirer l'adhésif. Nous obtenons ainsi une partie vierge exempte de dépôt et une partie recouverte par le film mince. A partir de la

différence de hauteur de marche mesurée par WLI, nous évaluons l'épaisseur d'un film avec une incertitude de plus ou moins 20 nanomètres. Nous avons représenté sur la figure II-20, la reconstruction de surface de la marche entre le silicium et une couche mince d'YSZ.

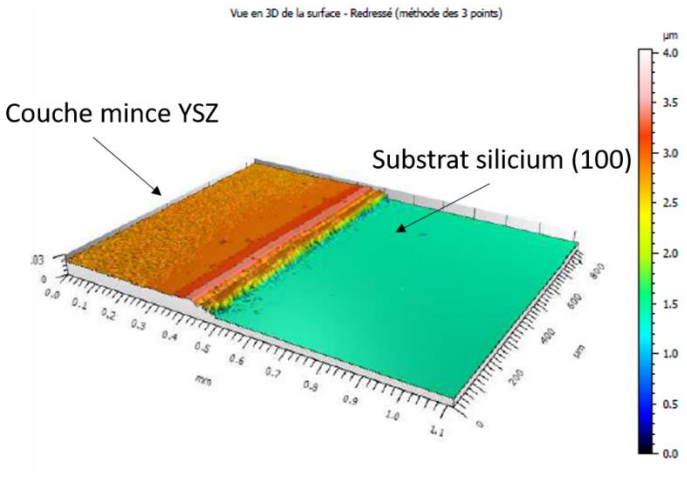


Figure II-20 : Différence de marche entre la surface d'un film d'YSZ et le substrat de silicium sur lequel est déposé le film.

Même si cette technique est rapide à mettre en œuvre et donne des résultats satisfaisants elle reste cependant limitée car tous les échantillons ne permettent pas l'analyse des interférences (du fait d'une trop grande transparence de certains composés ou du parasitage des mesures dû à la formation de puits de lumière dans les films poreux). Dans le cas où les mesures par interférométrie se révèlent impossibles nous utilisons un profilomètre tactile Dectak de la société Bruker permettant de mesurer des différences de marche de 2 nanomètres avec une robustesse de 5 Ångströms entre deux mesures.

2.4. Traitements thermiques des couches minces

Les couches minces synthétisées ont été traitées thermiquement afin de stabiliser la microstructure après un maintien à une température supérieure ou égale à la température utilisée pour les tests catalytiques. Nous avons choisi 350 °C comme température de référence car pour cette valeur les oxydes d'argent Ag_2O et AgO susceptibles de se former pendant la synthèse sont complétement décomposés en argent métallique [35]. Le matériel utilisé pour les recuits à l'air est un four à cassette à chaleur tournante (voir figure II-21). Pour réaliser ces recuits, le four est préchauffé pendant 1 heure à 350 °C après quoi les échantillons sont insérés dans le four par le compartiment à cassette sur une grille de maillage 1 cm² préchauffée préalablement à la température de consigne. Les échantillons sont maintenus à 350 °C pendant 2 heures à l'air libre. Ils sont retirés après le temps écoulé et déposés sur une plaque de marbre. Des mesures de masses ont été réalisées avant/après recuit pour certains films nanocomposites Ag/CGO et

Ag(Cu)/CGO.

Figure II-21 : Four Carbolite à chaleur tournante.

2.5. Mesures de résistivité par la méthode 4 pointes

L'un des objectifs de cette thèse est de fabriquer des composites poreux présentant une faible résistivité électronique suite à la percolation de métaux nobles dans une matrice d'oxyde à structure fluorite. Afin de vérifier si la percolation est effective et suffisante, la résistivité des composites est mesurée sur les échantillons bruts de dépôt et sur ceux ayant subi un traitement thermique.

Conventionnellement, la résistivité des semi-conducteurs ne peut pas être déterminée par la méthode des deux pointes en utilisant la loi d'Ohm. En effet, la résistance de contact entre les électrodes métalliques et le semi-conducteur fausse la mesure réalisée par cette approche. En effet, la mesure n'est pas réalisée dans une configuration ohmique mais de redresseur (rectifiant). Il en résulte que le courant dans le sens métal semi-conducteur est partiellement bloqué, et ce sont des mécanismes spécifiques d'interface comme l'effet thermoélectronique ou l'effet Schottky [36] qui conditionnent le courant I, et non plus la résistance du semi-conducteur avec V=RI qui permettrait de déduire la résistance R du semi-conducteur. Afin de s'affranchir du problème de contact du système à deux électrodes un système à 4 électrodes est utilisé.

En utilisant la configuration 4 pointes, deux électrodes extérieures servent à injecter un courant I (voir figure II-22) à l'aide d'un générateur Keithley 237®. Ainsi, il n'est pas nécessaire de se préoccuper de l'origine du courant et la résistance de contact n'a pas besoin d'être prise en compte. Les deux autres électrodes intérieures indépendantes des deux premières, sont utilisées pour mesurer la tension via un voltmètre Keithley 2700® par une méthode du zéro : le courant étant nul dans le circuit de mesure de V, la nature du contact entre les deux électrodes et le film n'intervient pas et ne conditionne donc pas la mesure de la tension.

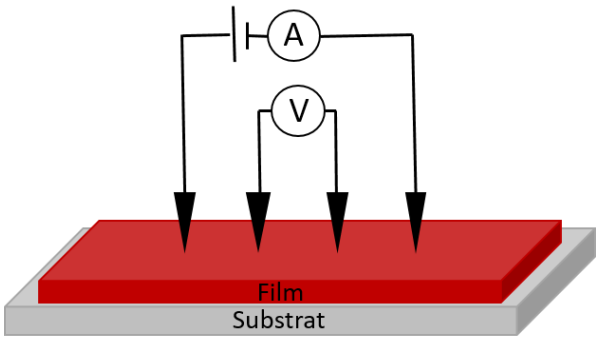


Figure II-22 : Schéma représentant le fonctionnement de la méthode 4 pointes.

Les 4 pointes en configuration linéaire sont espacées de 1 mm et ont un diamètre de 200 µm. Les courants injectés sont compris entre 25 µA et 1 mA et la mesure de la résistance est moyennée sur 400 valeurs. Dans le cas de pointes équidistantes pour une plaque infiniment mince (épaisseur ~1 à 20 µm) avec des mesures réalisées suffisamment loin des bords afin ne pas prendre en considération les facteurs de Valdes [37] la résistivité est définie par l'équation II-10 :

$$\rho = \frac{\pi}{ln2} . \frac{V}{I} . e \ [\Omega.\text{cm}] \qquad \text{Equation II-10}$$

Avec π/ln2 un facteur géométrique, V/I la résistance mesurée avec la configuration 4 pointes à partir de 400 valeurs moyennées et e l'épaisseur du film. Dans ce travail, nous utilisons très peu la résistivité mais plutôt la résistance carrée (voir équation II-11) qui s'affranchit de l'épaisseur du film. Au regard des incertitudes de mesures, nous indiquons uniquement des gammes de valeurs de résistance carrée à la température ambiante et uniquement pour les films avec une résistance moyenne mesurée physiquement significative.

$$R_{\square} = \frac{\pi}{ln2} . \frac{V}{I} . \quad [\Omega/\square] \qquad \text{Equation II-11}$$

Nous prenons toujours comme références la résistance carrée et la résistivité mesurées à 298,15 K de films denses d'or et d'argent déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Ces valeurs ont été reportées dans le tableau II-6.

Matériau	Résistance carrée [Ω/□]	Résistivité [Ω.cm]
Or	0,272	$3{,}32.10^{-6}$
Argent	0,226	$1{,}84.10^{-6}$

Tableau II-6 : Résistance carrée et résistivité de couches minces d'or et d'argent à 298,15 K.

2.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très répandue en chimie des matériaux car cette dernière permet de distinguer les états amorphes des états cristallisés. Dans le cas des états cristallisés, la DRX nous renseigne sur la nature et les textures cristallographiques et les proportions des phases présentes dans le matériau.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques diffusées au cours d'une interaction avec la matière. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, la matière cristallisée joue le rôle de réseau diffractant pour ces photons : les interférences entre les rayons diffusés par les atomes constitutifs de la matière cristallisée sont alternativement constructives et destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons X varie et peut être localement élevé dans un fond continu, de très faible intensité ; ces variations selon la direction forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées communément pics de diffractions, peuvent être déterminées par la loi de Bragg définie comme :

$$2.d_{hkl}sin\theta = n.\lambda \qquad \text{Equation II-12}$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans (hkl) en Ångström, θ l'angle de diffraction en degré, n un entier non nul représentant l'ordre d'interférence (n=1 dans le cas de la diffraction au premier ordre communément utilisée), λ la longueur d'onde des photons émis par l'anticathode en Ångström.

Nous avons utilisé un diffractomètre D8 advanced de la société Bruker en configuration θ-2θ (voir figure II-23) avec une anticathode de cuivre (Kα=1.54056 Å). Dans cette configuration Bragg Brentano ou θ-2θ seuls les plans parallèles à la surface du substrat et en position de Bragg diffractent.

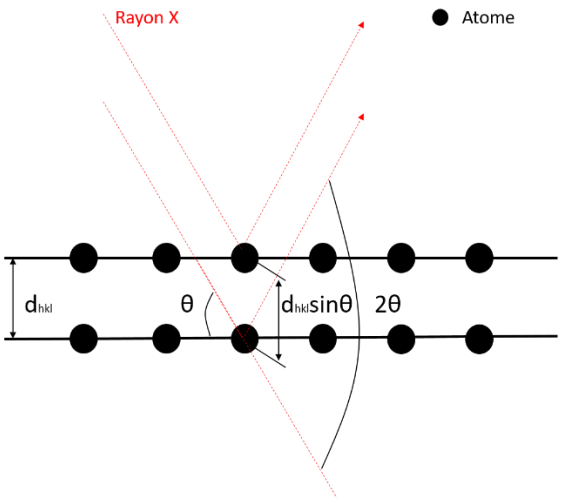


Figure II-23 : Représentation schématique de la loi de diffraction de Bragg.

Les diffractogrammes X obtenus après caractérisation représentent toujours l'intensité des pics de diffractions en fonction de l'angle 2θ. Après acquisition, les diffractogammes X (cf. figure II-24) sont traités sur le logiciel « Diffrac Eva » avec lequel nous déterminons les phases présentes dans le matériau et leurs paramètres de maille à partir des données des phases polycrystallines (désorientation mutuelle isotrope) caractérisées entièrement en DRX et

stockées sur la base de données ICDD sous format de fiches JCPDS. En configuration Bragg Brentano, nous voyons toujours les pics de diffraction du substrat de silicium (400) aux angles 2θ=32,94 ° et 69,17 ° correspondant respectivement aux ordres 2 et 1 de diffraction. En effet la profondeur de pénétration des rayons X dépend de la densité massique et des coefficients d'atténuations massiques et linaires du matériau analysé. Dans le cas de CGO et de l'argent la profondeur de pénétration vaut respectivement 1,238 µm et 1,675 µm ce qui est supérieur à l'épaisseur sub-micrométrique des films que nous déposons dans cette thèse. Par conséquent nous observons toujours le signal de diffraction du substrat orienté. Le signal du silicium est d'une grande utilité car il permet d'ajuster la position en valeur 2θ sur le diffractogrammes X à l'aide de la fiche JCPDS du silicium et, ainsi, de corriger un décalage dû à une erreur de positionnement en hauteur z de l'échantillon avant mesure.

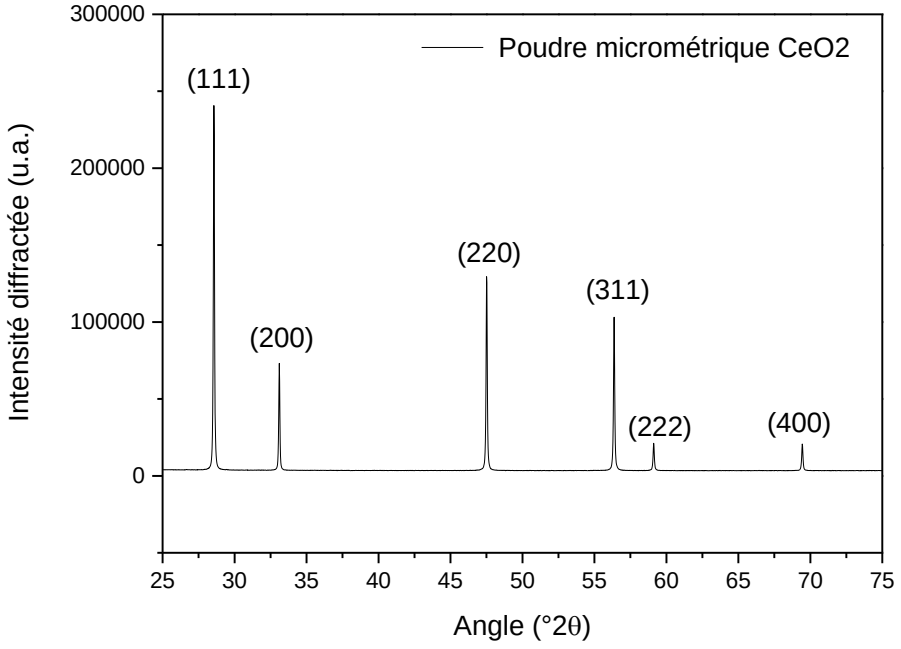


Figure II-24 : Diffractogramme X typique d'une poudre micrométrique de CeO_2.

La largeur des pics donne des informations sur la taille des cristallites. Dans le cas des systèmes amorphes ou nanocristallins, une bosse diffuse avec une grande largeur à mi-hauteur caractéristique d'un ordre à courte distance est présente aux faibles angles alors que pour les systèmes cristallisés à gros grains les pics de diffraction sont très fins. La formule de Scherrer [38] permet d'estimer la taille de cristallites quasi-sphériques dans une direction cristallographique perpendiculaire au plan (hkl). Elle est valable si nous prenons comme hypothèses fortes que toutes les contributions sont Lorentziennes et que l'élargissement des pics est seulement dû à la taille de cristallite. La formule de Scherrer s'écrit :

$$d = \frac{k.\lambda}{(\beta_{mat} - \beta_{inst}).cos\theta} \qquad \text{Equation II-13}$$

Avec d la taille de cristallite, k le facteur de forme valant 0,89 pour un système cubique, λ la longueur d'onde du rayonnement émis par l'anticathode, θ le demi angle de diffraction du pic sélectionné pour le calcul, β_{mat} la largeur à mi-hauteur du pic sélectionné et β_{inst} la contribution instrumentale de l'appareil à l'élargissement du pic. D'après l'équation II-13 nous voyons bien qu'il faut déconvoluer la largeur instrumentale de la largeur du pic mesurée. Pour obtenir β_{inst} à chaque angle 2θ, nous pouvons soit utiliser la régression Linaire de Caglioti [39] de la mesure sur le silicium effectuée sur le diffractomètre (voir figure II-25) soit mesurer de la poudre de cérine CeO_2 cubique micrométrique qui présente un grand nombre de pics de diffraction. En effet, sans contribution instrumentale, les pics de diffraction de CeO_2 (cf. figure II-24) seraient de type Dirac et ne présenteraient pas de largeur à mi-hauteur.

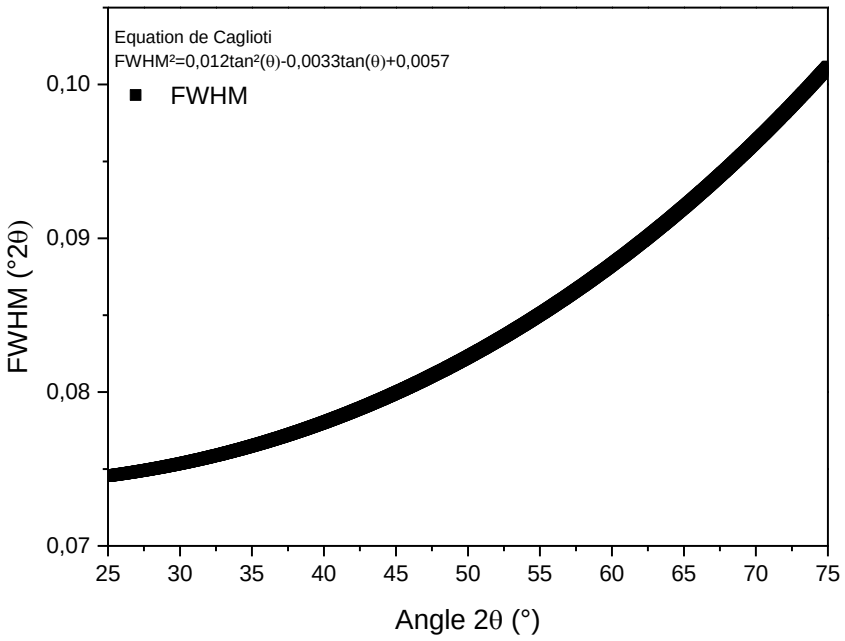


Figure II-25 : Régressement linaire de Caglioti sur Silicium (100).

Nous avons également utilisé la formule de Williamson-Hall [40] pour la détermination de la taille moyenne des cristallites <d>et du taux de microcontraintes <ε> à partir de tous les pics diffractés par les phases cristallines présentes au sein de nos échantillons. La formule de Williamson-Hall utilise pour hypothèse simplificatrice que toutes les contributions ont un caractère Lorentzien et s'écrit :

$$(\beta_{mat} - \beta_{inst}).cos\theta = \frac{k.\lambda}{<d>} + 4.<\varepsilon>.sin\theta \qquad \text{Equation II-14}$$

Avec <d> la taille moyenne de cristallite, <ε> le coefficient de distorsion.

Que ce soit pour la formule de Scherrer ou pour la formule de Williamson-Hall, nous évaluons une taille de cristallites et non une taille de grains car, d'un point de vue structural, un grain peut être constitué de plusieurs cristallites ou domaines de cohérences. Toutefois il est parfois possible d'avoir une seule cristallite dans un grain.

Nous utilisons également le facteur de texture pour l'exploitation des données DRX des films d'YSZ et CGO. Le facteur de texture s'écrit :

$$F_{text} = \frac{\frac{Iexp}{Io}}{\frac{1}{M}\cdot\sum\frac{Iexp}{Io}} \qquad \text{Equation II-15}$$

Avec I_{exp} l'intensité mesurée d'un pic sélectionné, I_o l'intensité de référence donnée par la fiche JCPDS pour le pic sélectionné et M le nombre total de plans diffractant.

2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'outil de caractérisation le plus utilisé au cours de cette thèse après la diffraction des rayons X est le microscope électronique à balayage (MEB). Effectivement, nous avons observé au MEB les microstructures des composites en coupe transverse et en vue de surface afin de vérifier que les conditions d'élaboration explorées ont permis de former des films poreux. Nous avons eu accès à 3 MEB différents. Le premier, XL30 S FEG de la société Philips, a été utilisé à l'IJL (cf. figure II-26 a)) pour l'obtention d'images de surface en haute résolution et pour l'analyse de la composition chimique locale par spectrométrie de sélection en énergie des photons X (EDS) à l'aide d'un détecteur SDD Oxford Instrument Xmax 80 mm². Le second, un MEB analytique Gemini 500 de la marque Zeiss a aussi été utilisé à l'IJL (cf. figure II-26 b)) pour l'acquisition d'images avec un contraste topographique et de phases à basse énergie en ultra haute définition. Le troisième microscope, un Quanta 200 ESEM FEG de l'institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), a été utilisé pour collecter des images en température et en atmosphère oxydante à l'aide d'un four FurnaSEM de la société NewTEC.

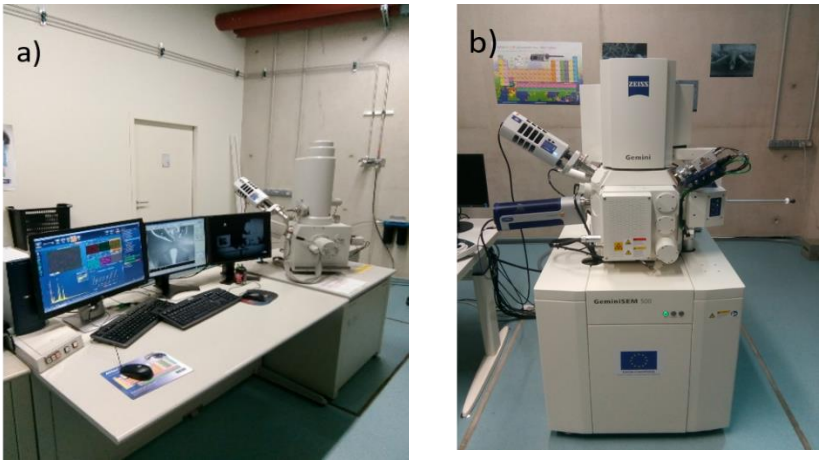


Figure II-26 : Microscopes électroniques à balayage XL30 S FEG a) et Gemini 500 b).

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur l'exploitation des interactions électrons-matière. Lors d'une analyse un faisceau d'électrons primaires vient balayer la surface d'un échantillon ligne par ligne afin de récolter des informations sur le matériau observé. En chaque point d'analyse, une poire d'interaction se forme, comme illustré sur la figure II-27, à partir de laquelle les électrons secondaires, rétrodiffusés ou encore les photons X sont émis. Ils peuvent être mesurés à l'aide de différents détecteurs placés dans la chambre du MEB.

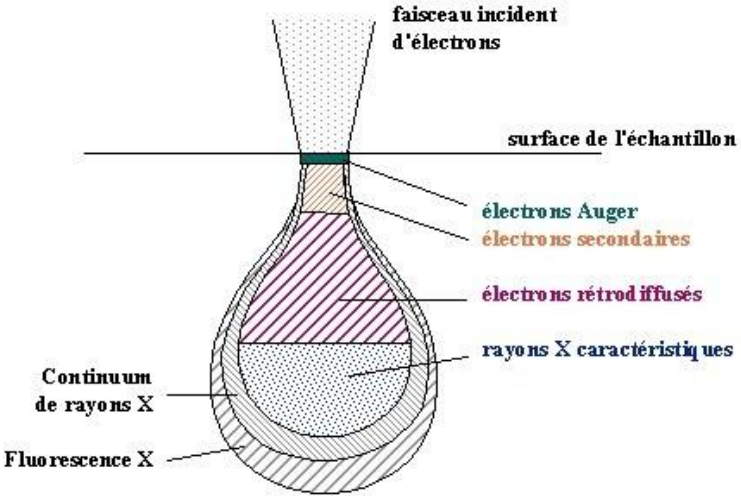


Figure II-27 : Poire d'interaction électron-matière et zones d'émission de différents rayonnements et particules [37].

Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des électrons de valence des atomes de l'échantillon analysé. Ils proviennent des 10 premiers nanomètres et possèdent une distribution en énergie comprise entre 1 et 50 eV. La production des électrons secondaires est multiple, il est classique de nommer comme :

-SE1 : les électrons secondaires d'ordre 1 qui sont produits directement par le faisceau d'électrons incidents

-SE2 : les électrons secondaires d'ordre 2 qui sont produits par les électrons rétrodiffusés

-SE3, SE4 : les électrons secondaires d'ordre 3 et 4 produits hors de l'échantillon sur les pièces polaires et détecteurs par exemple.

Nous utilisons les électrons secondaires pour obtenir des informations sur la topographie de surface des échantillons. D'un point de vue expérimental, en abaissant la tension du faisceau l'ionisation de l'extrême surface est exacerbée et renforce le contraste topographique. Habituellement, nous travaillons à 2 ou 3 kV pour de l'imagerie de surface en ultra haute résolution.

Les électrons rétrodiffusés, ou BSE, correspondent quant à eux aux électrons du faisceau primaire ayant été déviés à de faibles angles suite à des collisions quasi-élastiques avec les

atomes cibles. Le mode BSE offre un contraste chimique ou de phases et permet de séparer les éléments ayant des numéros atomiques Z différents. Les parties claires sur image BSE correspondent à des zones de fortes masses atomiques moyennes alors que les parties les plus sombres correspondent à des zones de faibles masses atomiques moyennes. L'utilisation du mode BSE à basse tension est particulièrement utile pour la différenciation de phases au sein de nanostructures (cf. chapitres 6).

L'émission X caractéristique mesurable au sein d'un MEB provient de la décroissance radiative d'états ionisés ou excités. Celle-ci est utilisée en microanalyse X et donne des renseignements utiles sur la nature des éléments présents dans un échantillon et sur leurs concentrations massiques. A partir de l'intensité mesurée dans un volume homogène et des corrections matricielles (rétrodiffusion, perte d'énergie des électrons, l'absorption des photons et la production du rayonnement X secondaire de fluorescence) de type Phi-rho-z « Φρz », il est possible d'extraire les k-ratios et les compositions massiques. Pour ce travail de thèse, nous utilisons le modèle XPP (Pouchou 1986) pour la fonction de distribution des ionisations, Φ. Basé sur une combinaison de fonctions linéaires et exponentielles, le modèle XPP est bien adapté à l'émission de photons X à angle oblique [41], ce qui est plus adapté à l'analyse de surfaces rugueuses.

L'EDS est un outil indispensable pour la semi-quantification élémentaire, même si cette technique requiert des échantillons conducteurs (ou rendus conducteurs par métallisation à l'aide d'une fine couche de carbone afin d'éviter une accumulation d'électrons à la surface qui résulterait en un ralentissement et une déviation du faisceau d'électrons sur l'échantillon). L'observation de la limite de Duane-Hunt (tension de coupure) en queue de Bremsstrahlung est un moyen simple de vérifier si les échantillons sont bien conducteurs pour l'EDS. En plus de la conductivité, les échantillons doivent posséder une surface plane avec une faible rugosité et être homogènes à l'échelle de l'analyse, ce qui n'est pas toujours le cas dans la problématique des matériaux poreux. Le point le plus limitant en EDS est le volume de la poire d'interaction qui avoisine les 1 μm^3, ce qui est inadapté à l'analyse de couches minces dont l'épaisseur est généralement inférieure à 1 µm. En effet, si nous considérons la relation Kanava-Okayama [40], qui conduit à une profondeur d'interaction proche de celle obtenue par calcul de Monte-Carlo, on s'aperçoit que le seul moyen de diminuer le volume de la poire d'interaction est de descendre la tension d'accélération. En effet, la section efficace élastique est proportionnelle à l'inverse du carré de l'énergie de l'électron, $1/E^2$. Lors d'une diminution de la tension d'accélération, la section efficace augmente et, donc, le taux de diffusion élastique par unité de distance est plus important. La profondeur de pénétration ou Kanava-Okayama range est donnée par la relation

suivante :

$$R_{KO} = \frac{0{,}0276.A.Eo^{1,67}}{.Z^{0,89}.\rho}\,[\mu m] \qquad \text{Equation II-16}$$

Avec A la masse atomique, Z le numéro atomique, ρ la densité du matériau et E_o la tension d'accélération. La profondeur de pénétration est donc fonction de la nature de la cible (ρ, Z, A) et de l'énergie des électrons du faisceau incident (E_o). Nous avons représenté à l'aide du logiciel Casino sur la figure II-28 les trajectoires des électrons avant arrêt au sein du volume de la poire d'interaction pour une couche mince d'argent d'épaisseur 200 nm sur substrat de silicium pour deux tensions 7 et 16 kV.

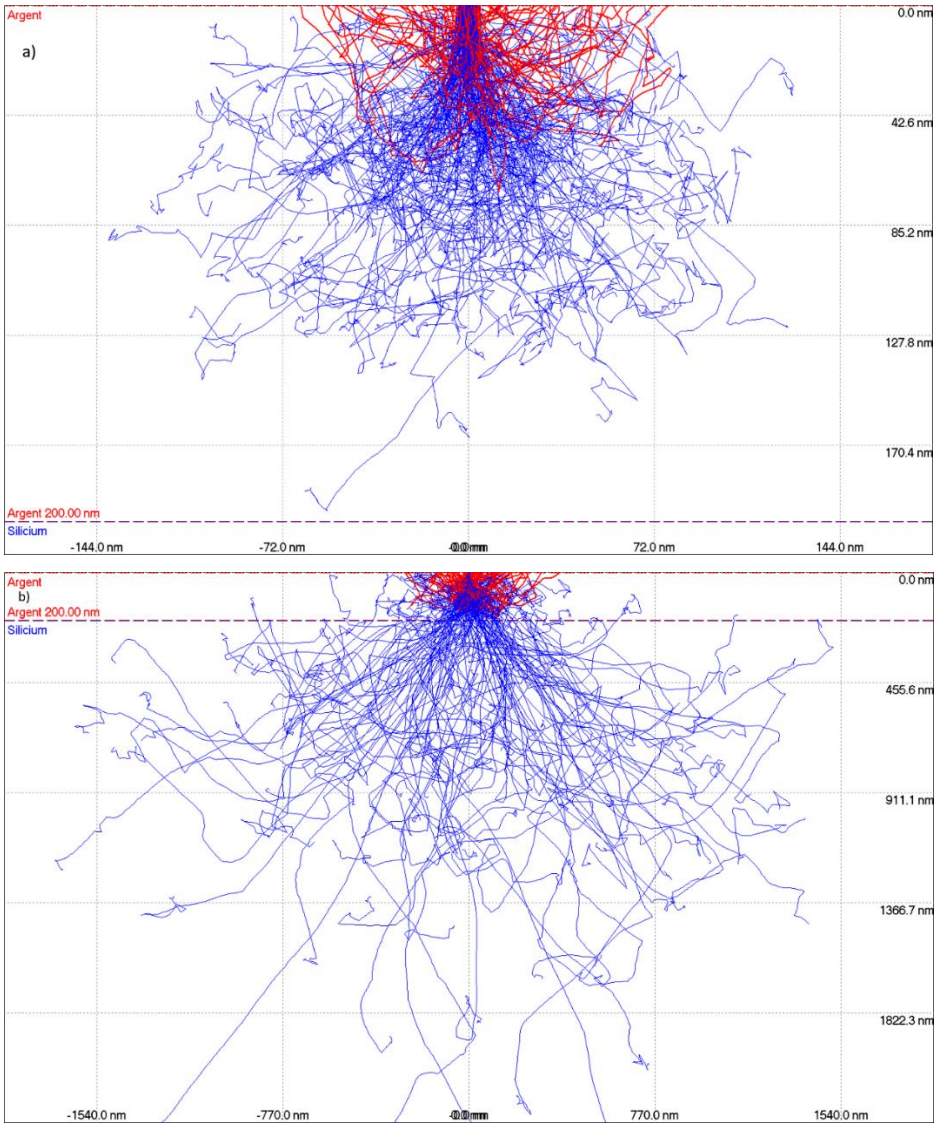


Figure II-28 : Trajectoires des électrons jusqu'à arrêt pour un couple argent (200 nm)/silicium massif à 7 kV a) et 16 kV b) (Casino-20 000 électrons largeur de faisceau de 6 nm).

Pour une tension de 16 kV (figure II-28 b)), la poire d'interaction pénètre dans le substrat de silicium jusqu'à 1,82 µm de profondeur alors que pour 7 kV (figure II-28 a)) le volume de la poire est contenu dans les 170 premiers nanomètres de film d'argent et ne touche pas le substrat.

L'influence du substrat en microanalyse X peut fausser complètement la détermination des titres massiques des éléments présents dans les couches étant donné que l'émission de photons X du substrat s'ajoute aux photons X issus du film. Comme le volume analysé n'est plus homogène, les calculs de corrections habituelles ne peuvent plus s'appliquer. Notamment l'absorption des photons X n'est plus du tout la même et dépend de l'épaisseur de la couche. Pour cette raison, il est préférable de travailler avec une tension d'accélération basse tout en ayant un taux d'excitation U_0 (U_0=Energie faisceau/Energie de liaison) supérieur à 1,8 pour avoir une section efficace d'ionisation suffisante et ainsi récupérer suffisamment de photons X sur le détecteur EDS. Effectivement, la section efficace d'ionisation du niveau l d'un atome par les électrons dépend du taux d'excitation E_o/E_l (Energie du faisceau/Energie d'ionisation du niveau l). Elle atteint un maximum lorsque : $E_o/2>E_l>E_o/8$.Nous avons reporté dans le tableau II-7 le taux d'excitation des éléments utilisés au cours de cette thèse pour différentes tensions d'accélération. Nous pouvons voir à partir du tableau 7 que la tension minimale à utiliser doit être fixée à 7 kV pour que les raies L de l'Argent, du Zirconium et de l'Yttrium et les raies M du Cérium et du Gadolinium soient excitées.

Nature des raies	Energie de transition (keV)	Energie de liaison (keV)	U_o (16 kV)	U_o (12 kV)	U_o (10 kV)	**U_o (7 kV)**	U_o (6 kV)	U_o (5 kV)
Y $L1_{2s}$	1,9226	2,373	6,74	5,05	4,214	**2,949**	2,528	2,107
Zr $L1_{2s}$	2,0424	2,532	6,319	4,739	3,949	**2,764**	2,369	1,974
Hf $M1_{3s}$	1,6446	2,601	6,151	4,613	3,844	**2,691**	2,307	1,922
Ag $L1_{2s}$	2,9844	3,806	4,204	3,152	2,62	**1,839**	1,576	1,313
Ce $L1_{2s}$	4,837	6,549	2,44	1,832	1,527	**1,069**	-	-
Ce $M1_{3s}$	0,884	1,436	11,14	8,356	6,963	**4,874**	-	-
Gd $L1_{2s}$	6,050	8,376	1,91	1,432	1,194	**-**	-	-
GdM_α	1,181	1,881	8,506	6,379	5,316	**3,721**	-	-
Cu K_{1s}	8,0413	8,979	1,782	1,34	1,114	**-**	-	-
Cu $L1_{2s}$	0,9297	1,0967	14,59	10,942	9,118	**6,382**	-	-

Tableau II-7 : Calcul du taux d'excitation pour les différents éléments constituants les films nanocomposites étudiés dans ce travail.

Afin de mieux prendre en compte le substrat dans les résultats EDS et l'épaisseur de la couche, nous pouvons utiliser un logiciel de couches minces développé par Oxford instrument « Layer probe ». Dans Layer Probe, les épaisseurs et densités des couches minces sont utilisées

comme paramètres d'entrée pour simuler au mieux les spectres EDS avec des tensions optimales proposées par le logiciel. Dans le chapitre 3, nous utiliserons Layer probe pour la quantification EDS des compositions de films d'oxydes d'argent avec standards et mesure de courant de faisceau.

Pour la caractérisation des composites Ag/YSZ par EDS, nous utilisons le ratio élémentaire massique Rm, défini par l'équation II-17. Dans le cas des composites Ag/CGO, nous utilisons de façon analogue l'équation II-17 sauf que nous remplaçons les pourcentages massiques des métaux de transitions par ceux des terres rares.

$$R_{massique\ EDS} = \frac{\%m.Ag}{\%m.Si+\%m.Y+\%m.Zr+\%m.Ag+\%m.Hf} \times 100 \quad [\%] \qquad \text{Equation II-17}$$

Nous avons étudié l'influence de la tension d'accélération sur l'évolution de la composition massique des éléments présents pour les composites Ag/YSZ (cf. tableau II-8).

Tension faisceau (kV)	% m. Ag	% m. Zr	% m. Y	% m. Si	σm	$R_{massique}$ EDS (%)	$R_{massique}$ perte de masse cibles (%)
10	53,97	25,44	4,75	3,66	0,08	61,04	69,9
9	57,93	24,42	4,4	1,88	0,07	64,94	
8	61,12	23,25	4,08	0,93	0,07	67,97	
7	65,16	21,39	3,85	0,36	0,06	70,30	

Tableau II-8 : Evolution des compositions et ratios massiques en fonction de la tension de faisceau (épaisseur film Ag/YSZ=600 nm).

D'après le tableau II-8, nous constatons que la composition massique de silicium diminue avec la baisse de tension de faisceau et à 7 kV le ratio massique $R_{massique\ EDS}$ est semblable au ratio massique de perte de masse des cibles défini par l'équation II-18.

$$R_{massique\ perte\ de\ masse\ cibles} = \frac{\Delta mcible\ Ag}{(\Delta mcible\ Ag+\Delta mcible\ X)} \times 100\ [\%] \qquad \text{Equation II-18}$$

Avec ΔmcibleAg : la perte de masse d'une cible d'argent et ΔmcibleX la perte de masse d'une cible Zr-Y ou Ce-Gd au cours d'une expérience.

Ainsi, à 4 Pa pour une tension d'accélération de 7 kV, les ratios massiques EDS et de pertes de masses des cibles sont équivalents avec une incertitude de +/-5 % dans nos conditions types de pulvérisation cathodique magnétron (cf. section 2.1.8). Cela signifie que la pesée des cibles avant et après chaque synthèse en plus de permettre de réaliser un suivi de l'état des cibles, donne des résultats équivalents au ratio massique EDS. Nous avons tracé en figure II-29 les valeurs obtenues pour les deux ratios élémentaires massiques susmentionnés pour les composites Ag/YSZ synthétisés à 4 Pa.

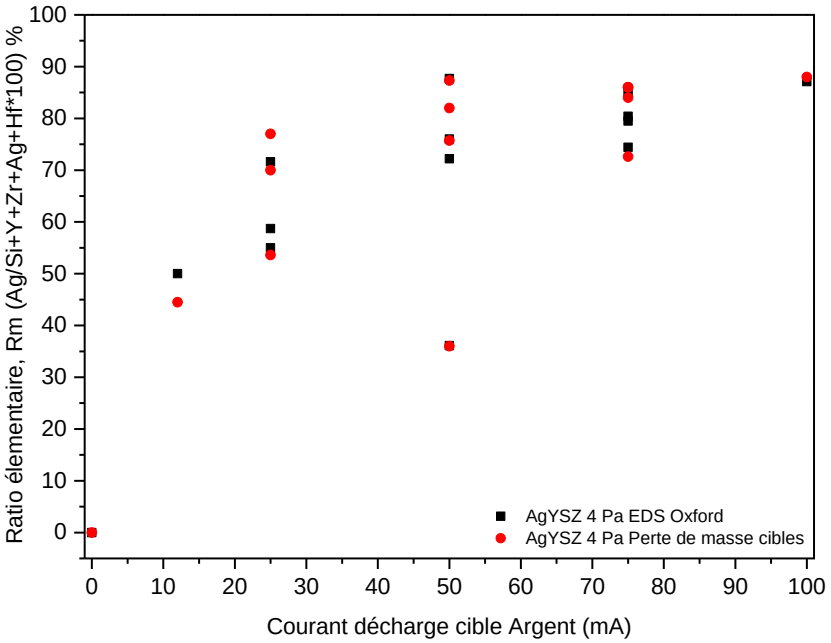


Figure II-29 : Concordance des ratios massiques EDS et de perte de masses des cibles pour les films composites Ag/YSZ synthétisés à 4 Pa.

2.8. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil particulièrement puissant qui permet d'obtenir des informations locales sur la composition chimique, la structure cristallographique et la morphologie des couches minces de l'échelle sub-micrométrique à l'échelle atomique. Nous avons utilisé un microscope JEOL ARM 200 Cold FEG (voir figure II-30) doublement corrigé en sonde et détecteur. Le faisceau électronique (sonde) est obtenu via un canon à électrons à émission de champ froid où les électrons sont accélérés par une tension de 200 kV à travers le Wehnelt.

Figure II-30 : Microscope électronique en transmission ARM 200 cold FEG.

Dans nos recherches nous utilisons les modes MET et balayage (STEM). Dans le mode MET, le faisceau électronique est parallèle lorsqu'il arrive sur l'échantillon et permet d'acquérir des images avec une résolution latérale de 0,19 nm avec un grandissement allant de X50 jusqu'à X2 000 000. Il est possible d'obtenir des images en haute résolution (HRMET) (cf. figure II-31 gauche) dans lesquelles des colonnes atomiques au sein des domaines de cohérences sont perceptibles. Pour ce faire, un diaphragme sélectionne le faisceau transmis et quelques faisceaux diffractés pour donner une image d'interférences. En réalisant une transformée de Fourrier sur l'image d'interférences, un cliché de diffraction électronique est obtenu (cf. figure II-31 droite).

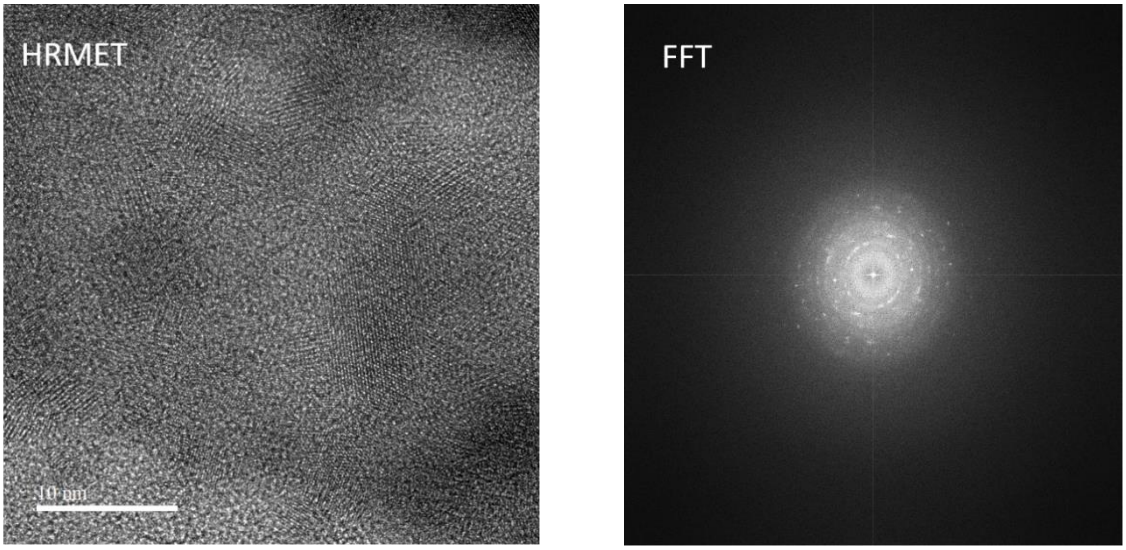


Figure II-31 : Image HRMET d'un filmAg(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit (gauche) et FFT associée à l'image HRMET (droite).

Dans le mode de microscopie en transmission à balayage (STEM), le faisceau d'environ 1 nm de diamètre balaye la surface de l'échantillon. Le faisceau électronique converge et est focalisé en chaque point de l'échantillon avec une résolution de 0.08 nm. Après interaction avec le film mince, les électrons du faisceau incident sont diffusés avec des angles différents par rapport à l'axe optique du microscope. Pour le mode champ clair ou « Bright Field » (BF) (cf. figure II-32 gauche), le détecteur ne collecte que les électrons faiblement diffusés, les éléments légers apparaissent en clair sur l'image et les éléments lourds en foncé. En mode champ sombre ou « High Angle Annular Dark Field » (HAADF) (cf. figure II-32 droite), le détecteur ne collecte que les électrons fortement diffusés, les éléments lourds sont en clair et les éléments légers sont en foncé. En HAADF, le contraste de l'image est sensible au numéro atomique de l'élément rencontré.

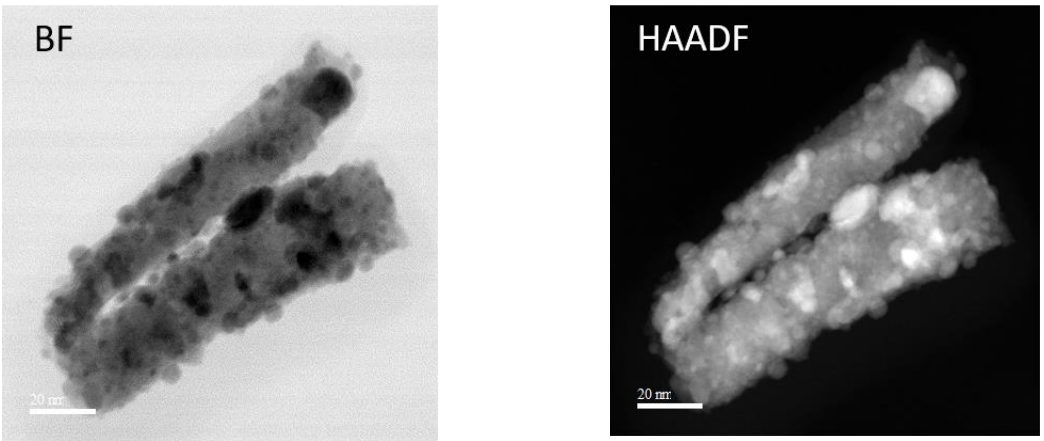


Figure II-32 : Images en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) d'un film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

En outre, en STEM il est possible de collecter les photons X pour réaliser des cartographies X (cf. figure II-33) par zone d'intérêt avec analyse de la composition chimique locale, EDS, avec corrections Z.A.F. Le mode STEM-EDS est très utile dans ce travail de recherche pour connaître la localisation des éléments au sein des films nanocomposites formés.

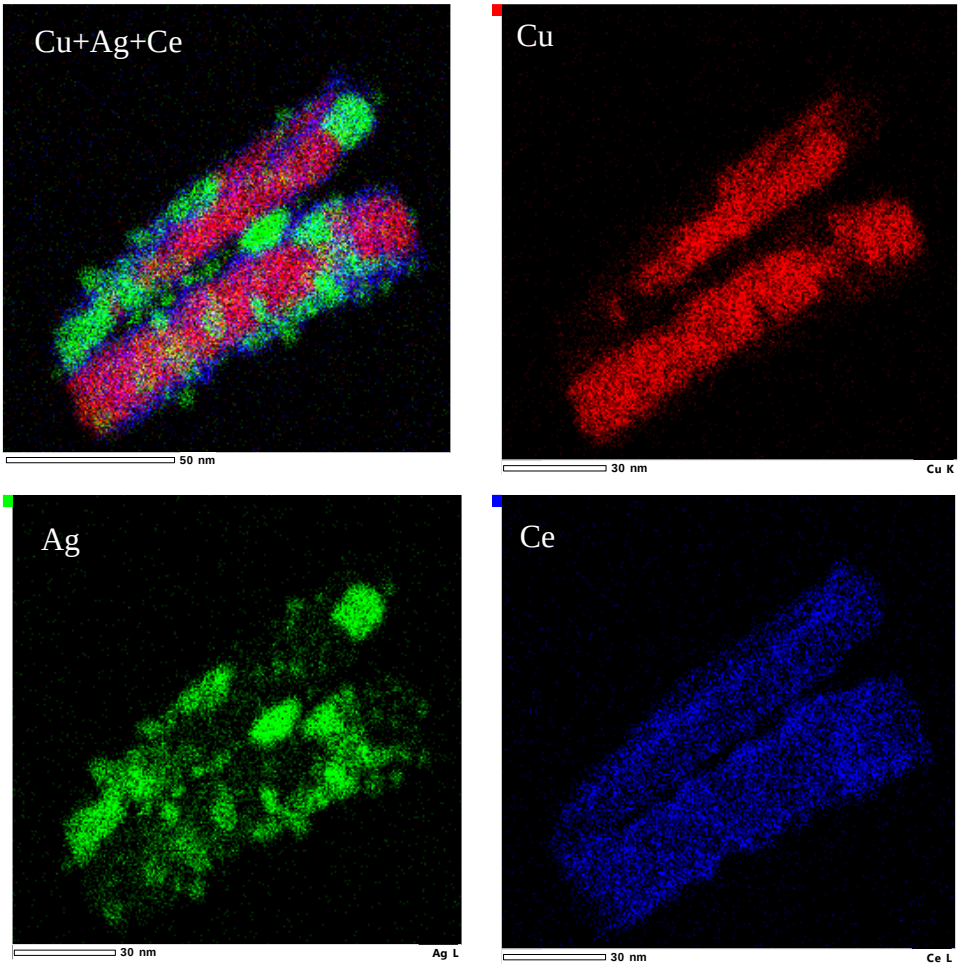


Figure II-33 : Cartographies STEM-EDS de fragment d'un film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Avant les observations au MET, nous prélevons des fragments de films ou des nanocolonnes

avec un scalpel pour les déposer ensuite sur des grilles de nickel avec membrane en carbone. Nous utilisons le Focused ion beam (FIB) qu'en de rares occasions pour extraire des lames minces (cf. figure II-34) car le faisceau ionique est susceptible de produire la coalescence de l'argent et de modifier complétement l'échantillon. De plus, les matériaux poreux sont particulièrement sensibles au FIB et requièrent parfois une encapsulation dans une résine thermodurcissable pour pouvoir être préparés sans endommagements.

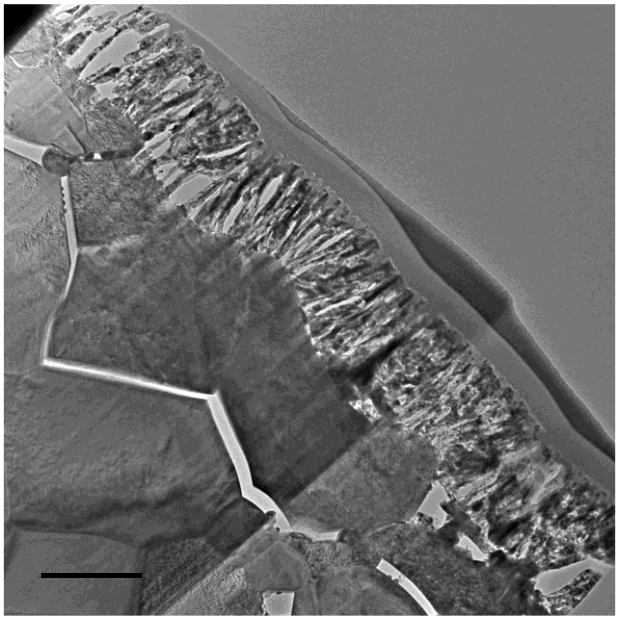


Figure II-34 : Image MET d'une lame FIB extraite d'un film Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur pastille de CGO.

2.9. Spectroscopie de photoémission électronique X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'extrême surface (épaisseur sondée jusqu'à 10 nm) qui permet d'obtenir la composition atomique, la nature des liaisons chimiques et le degré d'oxydation des éléments constituant le matériau à analyser. L'XPS permet d'analyser de manière quantitative à l'aide de standards de référence tous les éléments du tableau période. Pour nos études, la technique XPS est particulièrement utile pour déterminer les degrés d'oxydations de l'argent chose difficilement réalisable en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) au MET.

Le principe de l'XPS est basé sur l'effet photoélectronique ; lorsqu'un faisceau mono énergétique de photons X irradie une zone d'analyse, comme le montre la figure II-35, les photons sont absorbés par la matière. L'énergie transférée, hν, sert à ioniser des électrons de cœur des atomes présents dans le matériau qui peuvent s'extraire du matériau avec une certaine énergie cinétique et être détectés. L'énergie de liaison E_B d'un niveau donné caractéristique de l'atome s'exprime en fonction de l'énergie incidente, hν, de l'énergie cinétique de l'électron détecté, E_K, et de la fonction de travail du spectromètre Φ_s tel que $E_B = h\nu - E_K + \Phi_s$. A partir de

cette formule, nous pouvons voir qu'en mesurant $E_K + \Phi_s$, il est possible de déterminer E_B et de remonter à la structure électronique des premières couches atomiques de la surface qui donne des informations sur l'environnement chimique des éléments.

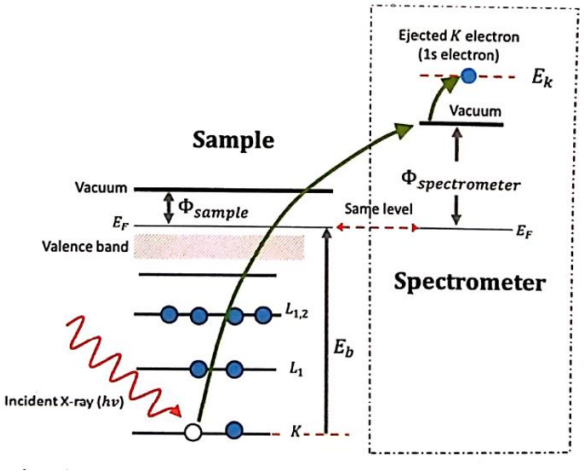


Figure II-35 : Schéma de principe de la technique XPS [42].

L'acquisition des spectres XPS des composites Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) à Nancy. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD. La source utilisée est un faisceau monochromatique de photons X provenant de la radiation Aluminium Kα avec une énergie de 1486,6 eV. Les spectres ont été ajustés avec le pic du carbone à 284,6 eV et aucun décapage par bombardement ionique n'a été réalisé en prétraitement puisque cela pourrait dégrader les microstructures poreuses sensibles des composites élaborés dans cette thèse.

2.10. Analyse par spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation non destructive utilisée majoritairement dans le domaine des matériaux cristallins. Cette technique apporte des informations sur les transitions vibrationnelles spécifiques aux liaisons chimiques et à la symétrie du système étudié. L'effet Raman résulte de l'interaction de photons d'une source de lumière monochromatique avec les liaisons chimiques d'un matériau. Lors de l'interaction une partie du faisceau est diffusé. En effet, une diffusion élastique ou Rayleigh et une diffusion inélastique « Stokes et anti-Stokes » se produisent. La diffusion inélastique ou Raman apparaît à des longueurs d'onde décalées par rapport au faisceau incident. Cette variation d'énergie correspond à une transition vibrationnelle des liaisons.

La spectrométrie Raman a été utilisée pour la caractérisation des oxydes d'argent déposés à

haute pression dans le chapitre 3. Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre LabRAM HR 800 de la société HORIBA JOBIN YVON. La source d'excitation utilisée est un laser Hélium Néon à la longueur d'onde 633 nm avec une puissance 9 mW et un diamètre du faisceau 1,5 µm en grandissement x100. La calibration de l'appareillage se fait à l'aide de la vibration Si-Si à 520,7 cm^{-1}. Afin d'atténuer les pics « spikes » dûs au rayonnement cosmique, plusieurs spectres ont été intégrés par zone d'analyse. Par ailleurs, la puissance a été divisée par 4 (D06) soit une puissance de 2,25 mW afin de ne pas brûler la surface de l'échantillon et surtout de ne pas modifier la structure cristalline du matériau lorsqu'il y a focalisation du rayon laser.

2.11. Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) permet d'établir le profil de concentration élémentaire en profondeur d'un échantillon à partir de sa surface. La technique repose sur l'utilisation d'un faisceau primaire d'ions monoatomiques tel que O^+, Cs^+ ou encore Ga^+ de basses et moyennes énergies (1 à 50 keV). Le faisceau primaire est accéléré puis freiné juste avant de bombarder le matériau à analyser. L'interaction du faisceau incident avec le matériau engendre des cascades de collisions qui provoquent l'éjection de neutres, d'électrons, de photons, ou encore d'ions chargés. Les particules chargées, typiquement MCs^+ avec M un isotope de l'élément dont nous souhaitons obtenir le profil de concentration sont accélérées et filtrées en masse dans un spectromètre pouvant mesurer des ions de 1 et 400 unités de masse atomique. Nous obtenons alors de manière semi-quantitative le profil résolu en temps de l'ablation des éléments constituants l'échantillon.

Le spectromètre Cameca IMS 7F (voir figure II-36) muni d'une source d'ions Cs^+ produits par la sublimation d'une source $CrCs_2O_4$ a été utilisé pour la détermination des profils élémentaires des composites Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO avant et après traitement thermique. Nous ne pouvons pas quantifier les éléments présents mais, nous pouvons étudier la forme des profils de concentration ainsi que leur évolution après traitement thermique

Figure II-36 : Spectromètre Cameca IMS 7F.

2.12. Mesures électrocatalytiques

Le banc utilisé à l'IRCELYON pour la réalisation des tests catalytiques sur les composites Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO est représenté sur la figure II-37.

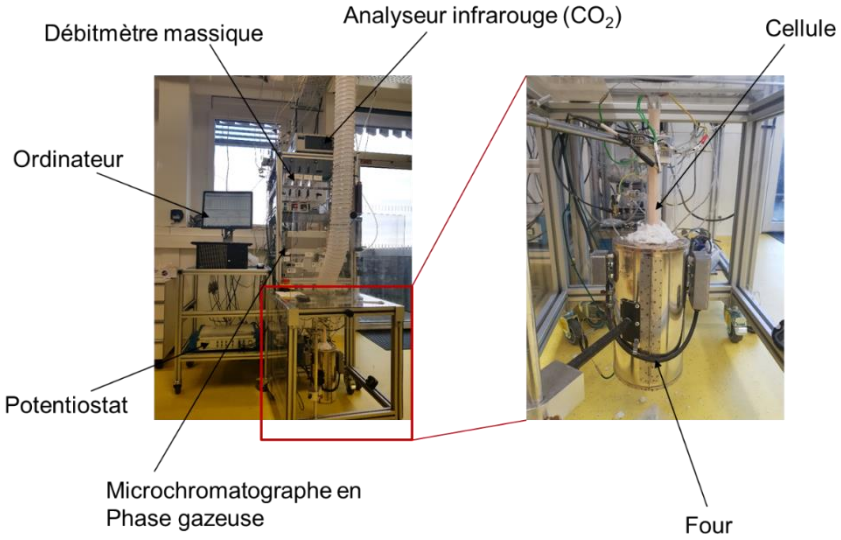


Figure II-37 : Banc de mesures des performances catalytiques de IRCELYON.

Le banc est équipé de 4 débitmètres massiques Bronkorst El-Flow® contrôlés par ordinateur. Le mélange réactionnel pour l'étude en époxydation de l'éthylène a été réalisé à partir d'une bouteille à 8 % d'éthylène dans l'hélium et une bouteille d'O_2 à 5 % dans l'hélium (Air Product, 99.95% de pureté). Le four et le réacteur se situent tous les deux dans un caisson ventilé pour des raisons de sécurité. La partie analytique est composé d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (µGC) de la marque SRA instrument, modèle R-3000, contrôlé par le logiciel Soprane qui permet l'analyse quantitative des espèces : O_2, CO_2, C_2H_4 (éthylène), C_2H_4O (oxyde d'éthylène). Le banc de catalyse est également équipé d'un détecteur infrarouge Horiba VA-3000® qui permet de détecter le CO_2 en faisant passer un laser à travers les flux de gaz. Un ordinateur permet l'acquisition de la température et des données analytiques (µGC et IR). Le

galvanostat /potentiostat utilisé est de type Voltalab PGZ402® (Radiometer Analytical). Ce potentiostat permet de réaliser des mesures de spectroscopie d'impédance entre 100 kHz à 1 mHz via le logiciel Voltamaster

Les pastilles de CGO revêtues en configuration 3 électrodes, avec un film d'or en électrode de référence et contre électrode et le nanocomposite d'Ag/CGO ou Ag(Cu)/CGO en électrode de travail sont placées dans une cellule électrocatalytique mono chambre (une seule atmosphère) (cf. figure II-38) après avoir été préalablement recuites à l'aire à 350 °C pendant 2 heures.

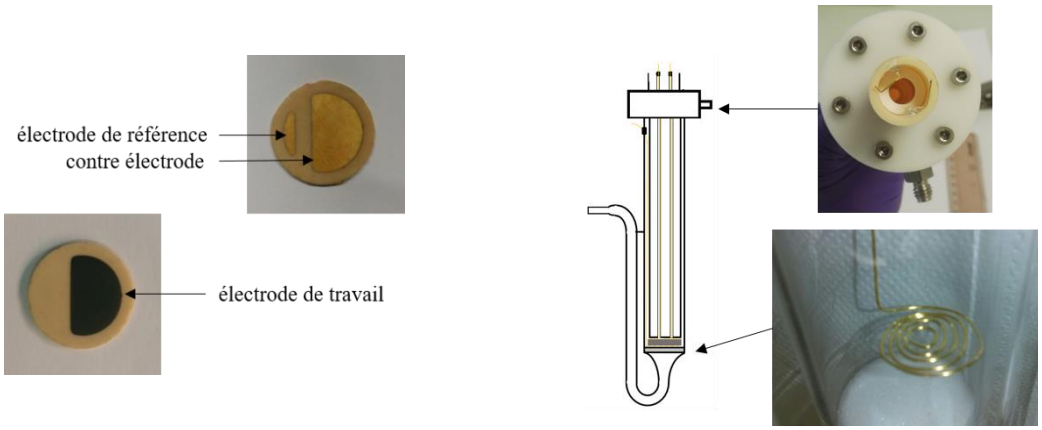


Figure II-38 : Pastille en configuration 3 électrodes (gauche) et cellule electrocatalytique (droite).

La cellule utilisée pour réaliser les mesures catalytiques a été développée par Dr. T. Cavoué durant son doctorat au sein du projet EPOX. Une explication très détaillée des différents modules du réacteur et de l'ingénierie utilisée derrière la fabrication de la cellule est disponible dans son manuscrit de thèse [43]. De manière simplifiée, la cellule permet d'écouler le mélange réactionnel de part et d'autre de la pastille et contient des pistes d'or permettant, grâce au contact avec les différentes électrodes de la pastille, de faire des mesures de Spectroscopie d'Electrochimie d'Impédance (SIE) et des impositions de courant en configuration 3 électrodes. Une fois placée dans le four de catalyse la cellule est chauffée jusqu'à 300 °C avec une montée en température de 1 °C/min sous hélium à 3 L/h. Ensuite est introduit le mélange réactionnel composé de 3,8 % d'éthylène et 1,1 % de dioxygène en condition réductrice avec un flux total de 3 L/h est une pression totale de 1 atm à l'intérieur du réacteur. Les mesures catalytiques sous polarisation peuvent ensuite être lancées pendant des dizaines d'heures en condition isotherme et en réalisant ponctuellement des mesures SIE. Une fois les mesures terminées le réacteur est refroidi jusqu'à l'ambiante dans de l'hélium sous un flux de 3 L/h.

Différentes expressions ont été utilisées pour décrire le comportement des composites catalyseurs sous mélange réactionnel. Tout d'abord, le taux de conversion de l'éthylène durant la réaction d'époxydation nous renseigne sur l'activité catalytique des catalyseurs définit par l'équation II-19.

$$Conersion\ (\%) = \frac{C_2H_{4entrant} - C_2H_{4sortant}}{C_2H_{4entrant}} \times 100 \qquad \text{Equation II-19}$$

Avec $C_2H_{4entrant}$ et $C_2H_{4\ sortant}$ respectivement les concentrations en ppmV de C_2H_4 entrant et sortant du banc de catalyse.

Ensuite, le calcul de la sélectivité de la conversion de l'éthylène vers l'oxyde d'éthylène plutôt que vers le CO_2 peut être réalisé. Cette sélectivité renseigne sur la performance catalytique du catalyseur et est définie par l'équation II-20 :

$$Sélectivité\ en\ OE\ (\%) = \frac{C_2H_4O}{C_2H_4O + \frac{CO2}{2}} \times 100 \qquad \text{Equation II-20}$$

Avec C_2H_4O et CO_2, les concentrations en ppmV d'oxyde d'éthylène et de dioxyde de carbone formés durant l'expérience de catalyse.

2.13. Références

[1] F.-D. Duminica, R. Belchi, L. Libralesso, et D. Mercier, « Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 337, p. 396-403, mars 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.052.

[2] W. Lauwerens, A. De Boeck, M. Thijs, S. Claessens, M. Van Stappen, et P. Steenackers, « PVD Al–Ti and Al–Mn coatings for high temperature corrosion protection of sheet steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 146-147, p. 27-32, sept. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01468-2.

[3] J. González-Cobos, D. Horwat, J. Ghanbaja, J. L. Valverde, et A. de Lucas-Consuegra, « Electrochemical activation of Au nanoparticles for the selective partial oxidation of methanol », *J. Catal.*, vol. 317, p. 293-302, août 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.06.022.

[4] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, et R. Bandorf, « Magnetron sputtering – Milestones of 30 years », *Vacuum*, vol. 84, nº 12, p. 1354-1359, juin 2010, doi: 10.1016/j.vacuum.2009.12.014.

[5] T. K. Gaisser, R. Engel, et E. Resconi, *Cosmic Rays and Particle Physics*, 2e éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

[6] A. Anders, « Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, p. S1-S9, juill. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.081.

[7] D. Depla et S. Mahieu, Éd., *Reactive sputter deposition*. Berlin: Springer, 2008.

[8] R. V. Stuart et G. K. Wehner, « Sputtering Yields at Very Low Bombarding Ion Energies », *J. Appl. Phys.*, vol. 33, nº 7, p. 2345-2352, juill. 1962, doi: 10.1063/1.1728959.

[9] Y. Yamamura et H. Tawara, « ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, nº 2, p. 149-253, mars 1996, doi: 10.1006/adnd.1996.0005.

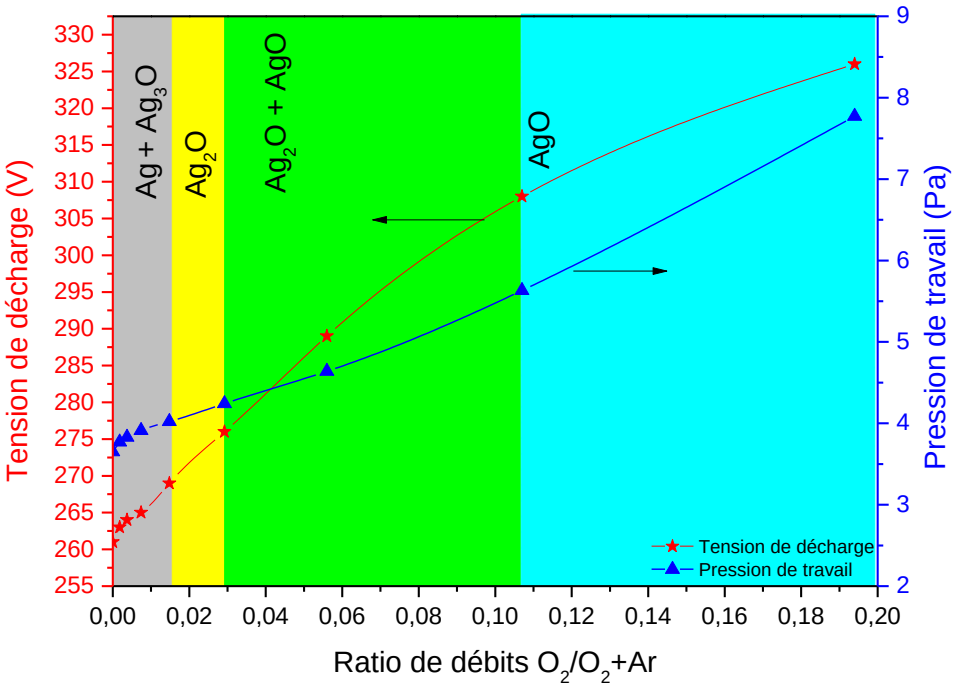
[10] N. Matsunami *et al.*, « Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 31, nº 1, p. 1-80, juill. 1984, doi: 10.1016/0092-640X(84)90016-0.

[11] M. P. Seah, « An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 229, nº 3-4, p. 348-358, avr. 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2004.12.129.

[12] H. H. Andersen et R. Behrisch, Éd., *Sputtering by particle bombardment. 1: Physical sputtering of single-element solids*. Berlin: Springer, 1981.
[13] J. B. Malherbe, S. Hofmann, et J. M. Sanz, « Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 27, nº 3, p. 355-365, déc. 1986, doi: 10.1016/0169-4332(86)90139-X.
[14] R. A. Baragiola, « Electron emission from surfaces by impact of polyatomic ions and cosmic dust », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 88, nº 1-2, p. 35-43, avr. 1994, doi: 10.1016/0168-583X(94)96077-1.
[15] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, et R. De Gryse, « Discharge voltage measurements during magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, nº 14-15, p. 4329-4338, avr. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.166.
[16] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, et R. De Gryse, « Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, nº 1, p. 013301, janv. 2007, doi: 10.1063/1.2404583.
[17] D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Determination of the effective electron emission yields of compound materials », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, nº 20, p. 202003, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/20/202003.
[18] A. Richardt et A.-M. Durand, *Les interactions ions énegétiques-Solides*, In Fine. 1997.
[19] K. H. Guenter, « Revisiting structure zone models for thin film growth », *SPIE*, vol. 1324, nº Modeling of Optical Thin Film II, 1990, doi: 10.1117/12.22411.
[20] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, nº 1, p. 239-260, août 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
[21] P. B. Barna et M. Adamik, « Growth mechanisms of polycrystalline thin films », in *Science and Technology of Thin Films*, world scientific, 1995, p. 1-28.
[22] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, nº 15, p. 4087-4090, mai 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.
[23] R. Messier, « The nano-world of thin films », *J. Nanophotonics*, vol. 2, nº 1, p. 021995, sept. 2008, doi: 10.1117/1.3000671.
[24] C. Jin, « Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée. », Thèse, Orsay, 2011.
[25] A. Palmero, H. Rudolph, et F. H. P. M. Habraken, « Generalized Keller-Simmons formula for nonisothermal plasma-assisted sputtering depositions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, nº 21, p. 211501, nov. 2006, doi: 10.1063/1.2392830.
[26] A. Gras-Marti et J. A. Valles-Abarca, « Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions », *J. Appl. Phys.*, vol. 54, nº 2, p. 1071-1075, févr. 1983, doi: 10.1063/1.332113.
[27] D. Depla et W. P. Leroy, « Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling », *Thin Solid Films*, vol. 520, nº 20, p. 6337-6354, août 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.032.
[28] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, et M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
[29] W. D. Westwood, « Calculation of deposition rates in diode sputtering systems », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, nº 1, p. 1-9, janv. 1978, doi: 10.1116/1.569429.
[30] K. Van Aeken, S. Mahieu, et D. Depla, « The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, nº 20, p. 205307, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/20/205307.
[31] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, nº 11-12, p. 1818-1823, juin 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.

[32] S. M. Rossnagel et H. R. Kaufman, « Charge transport in magnetrons », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 5, nº 4, p. 2276-2279, juill. 1987, doi: 10.1116/1.574434.
[33] S. M. Rossnagel, « Gas density reduction effects in magnetrons », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 6, nº 1, p. 19-24, janv. 1988, doi: 10.1116/1.574988.
[34] L. Malter, « Thin Film Field Emission », *Phys. Rev.*, vol. 50, p. 48-58, 1936.
[35] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, et J. B. Metson, « The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, nº 17, p. 3838-3845, 2001, doi: 10.1039/b103226g.
[36] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*. Paris: Springer-Verlag France, 2011.
[37] A. Moliton, *Solid-State Physics for Electronics*. London, UK: ISTE, 2009.
[38] A. Monshi, M. R. Foroughi, et M. R. Monshi, « Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD », *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, nº 03, p. 154-160, 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.
[39] L. Lutterotti et P. Scardi, « Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 23, nº 4, p. 246-252, août 1990, doi: 10.1107/S0021889890002382.
[40] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, et B. S. Kumari, « X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation », *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 04, nº 01, p. 21-28, 2014, doi: 10.4236/wjnse.2014.41004.
[41] Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de microanalyses, *Microcopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP sciences. François Brisset et Monique Repoux, 2018.
[42] J. F. Watts et J. Woltsenholme, *An Introduction To Surface Analysis By XPS and AES*, Wiley. 2003.
[43] T. Cavoué, « Electrocatalyseur à base d'argent pour la promotion électrochimique de la catalyse », Thèse, Lyon, 2020.

Chapitre 3 : Les oxydes d'argent



3. Introduction

Au sein de ce chapitre nous présentons l'étude de la synthèse à haute pression et de la structure de films minces d'oxydes d'argent. Ces films serviront de références pour les études des films pour les études des films composites Ag/oxydes à structure fluorite présentés dans les chapitres 4 et 5 et synthétisés dans des conditions réactives proches. Les différents films obtenus seront caractérisés en DRX, MEB-EDS et spectroscopie Raman.

3.1. Formation d'oxydes d'argent à l'aide d'un plasma Ar + O_2

3.1.1. Diffraction des rayons X

Pour former des oxydes d'argent, nous utiliserons une pression de travail avoisinant les 4 Pa (83 Nccm Ar et vitesse de la pompe turbomoléculaire = 20 000 rpm) avec un courant appliqué sur la cible d'argent de 35 mA et nous réalisons des dépôts avec une augmentation progressive de la pression partielle d'O_2 dans le réacteur. La synthèse d'oxydes d'argent Ag_2O et AgO a été étudiée par Reddy *et al.* [1] [2] pour des pressions de travail inférieures à 1 Pa. La particularité de notre étude est la synthèse de films d'oxydes d'argent à haute pression, au-dessus de 3,8 Pa. Ces oxydes serviront de témoins dans l'éventualité où la synthèse de nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO s'accompagnerait de la formation d'oxydes d'argent dont la signature en DRX serait perceptible.

Nous avons représenté sur la figure III-1 les différents oxydes d'argent stables et relevés dans la littérature avec les degrés d'oxydation de l'argent correspondant et les concentrations massiques d'argent et oxygène associées. Nous allons, dans cette étude tenter de former et de séparer les différents oxydes d'argent existants.

Métal

Degrés d'oxydation	Composition massique	Densité (g/cm³)	Volume par mole d'Ag (cm³/mol)
(0)	Ag ($Ag_{100\ \%\ m.}$)	10,49	10,34
(0)	Ag_3O ($Ag_{95,29}O_{4,71}$% m.)	9,3	12,74
(+I)	Ag_2O ($Ag_{93,10}O_{6,9}$% m.)	7,22	17,15
(+I,+III)	AgO ($Ag_{87,08}O_{12,92}$% m.)	7,48	18,69
(+II,+III)	Ag_3O_4 ($Ag_{87,49}O_{16,51}$% m.)	7,14	18,10
(+III)	Ag_2O_3 ($Ag_{81,80}O_{18,20}$% m.)	6,58	6,68

Oxyde

Figure III-1 : Degrés d'oxydation, compositions massiques, densités et volumes par mole d'argent des différents oxydes d'argent connus.

Dans le tableau III-1, sont répertoriés les huit dépôts effectués successivement à partir la même cible d'argent avec une élévation du débit d'O_2 progressive et des conditions d'élaboration décrites en section 2.1.8. Les débits d'O_2 ont été augmentés de 0 à 20 Nccm (valeur maximal débitmètre) correspondant à des ratios de débits O_2/O_2+Ar allant de 0 à 0,194. Pour les débits compris entre de 0 et 0,62 Nccm, les valeurs de pression de travail sont proches et se situent autour de 4 Pa. La légère augmentation de tension avec le débit O_2 s'accompagne d'une très légère diminution de la perte de masse de cible et d'une augmentation de vitesse de déposition. La pression partielle d'oxygène est très faible et la cible d'argent garde son caractère métallique.

Pour les valeurs de débit comprises entre 2,5 Nccm et 20 Nccm, la pression de travail augmente de 4,240 à 7,756 Pa. De plus, les tensions de déchargent augmentent de 272 V à 321 V (ΔV=+49V) et s'accompagnent d'une baisse de la perte de masse de la cible d'argent, de la vitesse de déposition et de la quantité de matière reçue par unité de surface du substrat. A haute pression, l'augmentation de la tension n'augmente pas la vitesse de déposition contrairement aux dépôts basse pression. En effet, il faut prendre en compte la modification de la fonction de distribution d'énergie des ions impactant la cible suite aux collisions dans la gaine cathodique, la re-déposition et la diffusion des particules éjectées par le gaz. En plus, pour de fortes valeurs de pression partielle d'oxygène, l'oxydation de la surface de la cible est avancée, ce qui produit une chute du taux de pulvérisation. En outre, l'augmentation de pression partielle d'O_2 modifie les processus d'excitation dans le plasma Ar+O_2.

La densité du film d'argent (0 Nccm d'O_2) est inférieure à celle de l'argent massif (ρAg=10,49 g.cm^{-3}). Ceci peut s'expliquer par la forte porosité induite par le dépôt à haute pression. Puis la densité expérimentale du film augmente pour 0,15 Nccm. Il n'y a pas de raison pour que la morphologie du revêtement change drastiquement entre 0 et 0,15 Nccm d'O_2. Par contre, l'insertion d'oxygène dans la maille CFC de l'argent à volume de maille constant (rO=60 pm et rAg=160 pm) peut expliquer une augmentation de la densité. En effet, le rayon de site octaédrique de la maille CFC de l'argent vaut 0,41*rAg soit 65,6 pm, permettant aux atomes d'oxygène de s'insérer facilement dans les sites octaédriques de l'Ag sans déformer la maille. L'insertion d'oxygène peut donc contribuer à l'augmentation de densité sans affecter l'épaisseur du film. De 0,15 à 0,62 Nccm la densité expérimentale diminue et l'épaisseur des films augmente du fait de la formation progressive d'une phase Ag_3O, perceptible en DRX (cf. figure III-2), décrite comme étant une phase hexagonale compacte d'argent avec 1/3 des sites octaédriques occupés par l'oxygène. Ainsi, le remplissage progressif des sites interstitiels par l'oxygène stabilise la phase Ag_3O qui possède une densité inférieure à celle de l'argent

(ρAg_3O=9,3 g.cm^{-3}) et un volume par mole d'argent plus important (cf. figure III-1) que l'argent seul. Il est donc logique que la densité diminue et que l'épaisseur augmente entre 0,15 et 0,62 Nccm. A 2,5 Nccm la densité est plus faible qu'à 0,62 Nccm. Il est possible que l'augmentation de la pression de travail augmente la porosité du film. De plus, l'épaisseur du film à 2,5 Nccm augmente par rapport à celle à 0,62 Ncm, ce qui peut en partie s'expliquer par une augmentation de la tension de décharge lors de la synthèse. Toutefois, la formation de la phase Ag_2O, observable en DRX (cf. figure III-3), peut contribuer de façon notable à ces deux phénomènes. En effet, elle possède une densité inférieure à celle de l'argent et d'Ag_3O ainsi qu'un plus grand volume par mole d'argent (cf. figure III-1). La figure III-4 montre qu'à 10 et 20 Nccm les films sont formés de la phase AgO et présentent une densité expérimentale plus faible qu'AgO massif (ρAgO=7,48 g.cm^{-3}). Toutefois, la valeur de densité obtenue pour 20 Nccm doit être considérée avec prudence car la faible épaisseur du film induit une incertitude importante au niveau de la pesée.

Débit O_2 (Nccm)	Ratio débits O_2/O_2+Ar	Pression de travail (Pa)	Tension de décharge (V)	Perte de masse cible Ag (g) +/10^{-5}g	Prise de masse films moyen (g) +/-10^{-5} g	Epaisseur (nm) +/- 2 nm	Densité expérimentale g/cm^3
0	0	3,856	249	0,1527	3,1.10^{-4}	188	8,46
0,15	0,0018	3,911	251	0,1440	3,9.10^{-4}	191	10,47
0,31	0,0037	3,928	251	0,1425	3,9.10^{-4}	227	8,81
0,62	0,0074	3,956	255	0,1409	4,2.10^{-4}	239	9,01
2,5	0,0292	4,240	272	0,1293	4.10^{-4}	343	5,98
5	0,0568	4,677	288	0,1158	1,8.10^{-4}	230	4,01
10	0,107	5,006	307	0,0928	1,5.10^{-4}	120	6,41
20	0,194	7,756	321	0,0783	7.10^{-5}	98	3,66

Tableau III-1 : Valeurs caractéristiques du procédé et de quelques caractéristiques physiques des films pour les différents ratio O_2/Ar+O_2 étudiés.

Sur la figure III-2 sont représentés les diffractogrammes X des films obtenus pour les débits de 0, 0,15, 0,31 et 0,62 Nccm d'O_2. A 0 Nccm les pics (111), (200) et (220) de l'argent CFC du système Fm$\bar{3}$m (Fiche JCPDS 00-004-0783) sont perceptibles ainsi que des pics de faibles intensités autour de 32,5 et 36 ° qui pourraient correspondre à des traces de phase Ag_3O. Comme expliqué précédemment, cette phase hexagonale correspond à un réseau d'argent dans lequel 1/3 des sites octaédriques sont remplis. Cela suggère que la phase d'argent CFC obtenue avec cette condition contient également de l'oxygène. Les synthèses étant réalisées en vide secondaire et non dans des conditions d'ultravide, la présence d'oxygène au sein de films métalliques est tout à fait courante.

Lorsque le débit d'O_2 augmente, les pics (100), (110), (002),($\bar{2}\bar{1}$1) de la phase hexagonale Ag_3O

du système P-31m (Fiche JCPDS 04-014-3850) apparaissent clairement avec le pic ($\bar{1}\bar{1}1$) d'Ag_3O qui se superpose au pic (111) de l'argent. L'intensité des pics d'Ag_3O se développe et est maximale pour le dépôt réalisé avec le débit de 0,62 Nccm. Ainsi, les phases Ag et Ag_3O coexistent pour les ratios O_2/O_2+Ar compris entre 0,0018 et 0,0074. Dans la gamme de conditions de synthèse explorées, il n'a pas été possible d'isoler la phase Ag_3O.

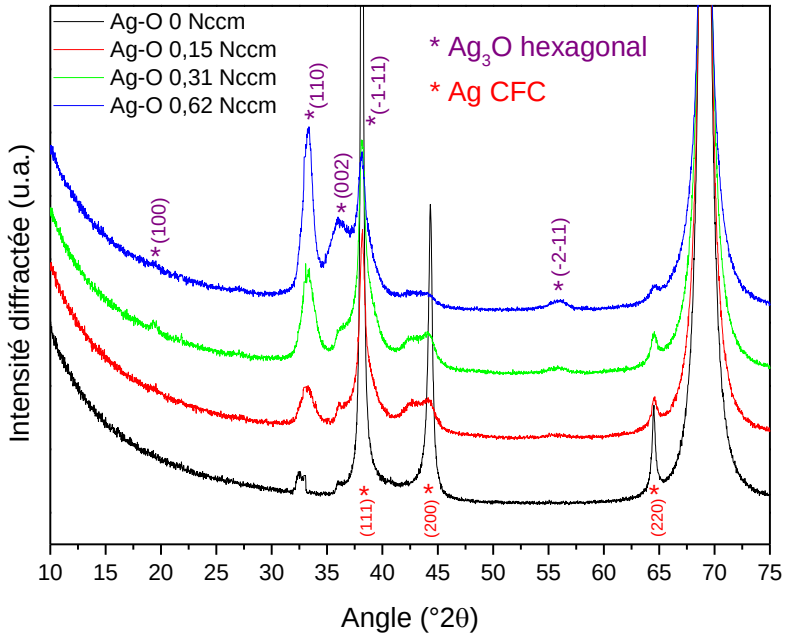


Figure III-2 : Diffractogrammes X des films d'argent et d'oxydes d'argent synthétisés avec des valeurs de débit d'O_2 variant de 0 à 0,62 Nccm.

La figure III-3 présente les diffractogrammes X des dépôts synthétisés avec des débits d'O_2 de 2,5 et 5 Nccm. Pour la condition 2,5 Nccm, les plans de réflexions (111), (200) et (220) de la phase Ag_2O cubique du système Pn-3m (Fiche JCPDS 00-041-1104) sont observables ainsi qu'un pic de faible intensité autour de 32,6 ° qui pourrait correspondre au pic ($\bar{1}11$) de la phase AgO monoclinique présente à l'état de traces. Pour la condition 5 Nccm, les pics de diffractions d'Ag_2O sont toujours présents mais sont accompagnés de deux épaulements caractéristiques des plans ($\bar{1}11$) et (111) et du pic (020) de la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 du système P21/c (Fiche JCPDS 00-043-1038). Nous sommes donc en présence d'un système biphasé constitué d'Ag_2O et AgO. Le paramètre de maille, a, de la phase cubique Ag_2O a été évalué à l'aide du logiciel EVA pour les deux conditions 2,5 et 5 Nccm. Ce dernier vaut 4,6 Å et est inférieur à la valeur théorique de 4,72 Å. Plusieurs paramètres sont susceptibles de modifier les valeurs de paramètres de maille, tels qu'un écart à la stœchiométrie ou la présence de contraintes au sein des films.

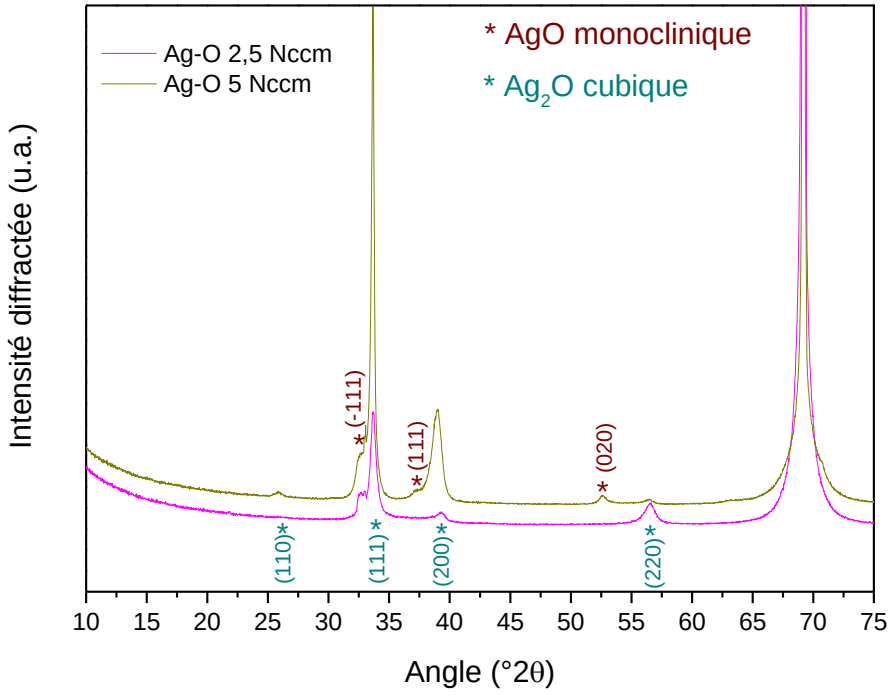


Figure III-3 : Diffractogrammes X des oxydes d'argent synthétisés avec des débits d'O_2 de 2.5 et 5 Nccm.

Sur la figure III-4 sont présentés les deux diffractogrammes X des conditions 10 et 20 Nccm. Les pics ($\bar{1}11$), (111), (020), ($\bar{3}11$) (220), (022) et ($\bar{2}22$) caractéristiques de la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 sont clairement observés pour ces deux conditions. Un pic de faible intensité est également observé au niveau du pied du pic (111) de la phase AgO et pourrait correspondre au pic (200) de la phase Ag_2O présente sous forme de traces. Lorsque le débit est doublé, passant ainsi de 10 à 20 Nccm, le film s'oriente plus selon la direction [111] d'AgO et le signal qui pourrait correspondre au pic (200) de la phase Ag_2O perd en intensité. Les paramètres de maille a, b et c de la phase monoclinique pour ces deux conditions ont été évalués à l'aide du logiciel EVA. Les valeurs calculées sont a=6,04 Å, b=3,45 Å et c=5,46 Å, ce qui est différent des valeurs théoriques d'AgO avec a=5,86 Å, b=3,48 Å et c=5,50 Å. A nouveau, nous pouvons invoquer l'hypothèse d'un possible écart à la stœchiométrie ou la présence de contraintes comme sources de déviation des paramètres de maille. La taille moyenne des cristallites d'AgO dans la direction [$\bar{1}11$] a été évaluée à l'aide de l'équation de Scherrer et cette dernière vaut 51 nm pour la condition 10 Nccm et 49 nm pour la condition 20 Nccm ; ceci confirme le caractère nanocristallin des films d'AgO. A titre de comparaison, nous trouvons une taille de cristallites trois fois supérieure à celle trouvé par Reddy *et al.* [3] pour AgO synthétisé par PVD magnétron à 0.09 Pa.

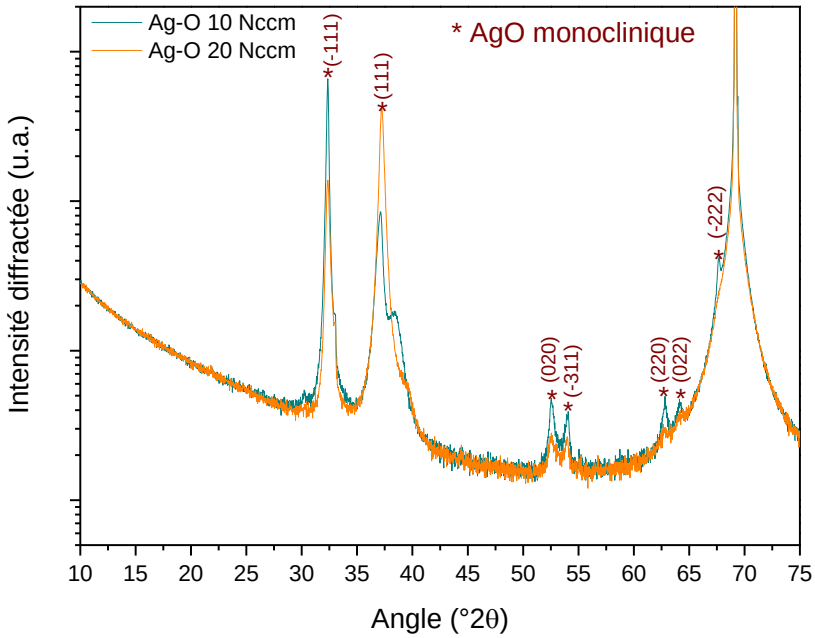


Figure III-4 : Diffractogrammes X des oxydes d'argent synthétisés avec des débits d'O_2 de 10 et 20 Nccm.

3.1.2. Quantification élémentaire EDS

La composition chimique des films déposés dans les 7 conditions de synthèse réactive explorées a été mesurée par EDS avec l'utilisation de standards à l'aide du logiciel de couche mince Layer Probe et du moteur stratagem. Les paramètres d'entrée étaient les densités expérimentales et les épaisseurs des différents oxydes. Comme témoin d'argent nous avons utilisé le dos d'une cible d'argent de pureté 99,99% et pour doser l'oxygène nous avons déterminé le pourcentage massique d'oxygène dans le composé CeO_2 : Gd_2O_3 qui se forme aisément dans l'air à la surface d'une cible Ce/Gd 80/20 % at.

Le tableau III-2 indique que l'augmentation progressive du débit d'O_2 au cours des synthèses enrichit progressivement les films en oxygène. La condition 0,62 Nccm donne une composition massique de 5,3 %m. d'O, correspondant à la formule $Ag_{72,6}O_{27,4}$ déterminée par Layer Probe. Ces valeurs sont très proches de celles attendues pour le composé Ag_3O, en accord avec l'observation d'Ag_3O en DRX comme phase majoritaire pour cette condition. La condition 2,5 Nccm donne 6,7 % m d'O. correspondant à la formule chimique $Ag_{67.4}O_{32.6}$. Ceci est très proche des valeurs attendues pour l'oxyde Ag_2O et corrobore les résultats de diffraction des rayons X montrant que ce dépôt est quasiment exclusivement constitué d'Ag_2O. Enfin, pour les conditions 10 et 20 Nccm, l'oxygène est dosé à 12,6 et 12,93 %m. O, ce qui est très proche des 12,9% m. O attendus pour la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3. La formule chimique $Ag_{50,7}O_{49,3}$ correspondante présente un ratio d'un atome d'argent pour un oxygène.

Ces mesures corroborent également les observations en DRX qui ont montré que ces films sont très majoritairement constitués de la phase AgO.

Echantillon	% m. O Layer probe	% Erreur réel	% sigma réel	Composé prédit Layer probe
Ag-O 0,15 Nccm O_2	2,29	-2,29	3,5	$Ag_{86,3}O_{13,7}$
Ag-O 0,31 Nccm O_2	4	-7,85	2,1	$Ag_{78,1}O_{21,9}$
Ag-O 0,62 Nccm O_2	5,3	-5,3	1,78	$Ag_{72,6}O_{27,4}$
Ag-O 2,5 Nccm O_2	6,7	1	1,43	$Ag_{67,4}O_{32,6}$
Ag-O 5 Nccm O_2	8,59	6,37	1,38	$Ag_{61,2}O_{38,8}$
Ag-O 10 Nccm O_2	12,6	-12,6	1,01	$Ag_{50,7}O_{49,3}$
Ag-O 20 Nccm O_2	12,93	-12,93	1,13	$Ag_{50}O_{50}$

Tableau III-2 : Dosage de l'oxygène et prédiction des formules chimiques des composés correspondants par le logiciel Layer Probe pour les différents oxydes d'argent élaborés dans plasma Ar+O_2.

3.1.3. Spectroscopie Raman

Les échantillons ont également été caractérisés par spectroscopie Raman afin de révéler les modes de vibrations propres aux oxydes d'argent. Les spectres Raman des échantillons réalisés dans les conditions de 0,62, 2,5, 5, 10 et 20 Nccm d'O_2 ont été reportés sur la figure III-5. A notre connaissance, la littérature ne contient pas de données Raman pour Ag_3O mais des données sont disponibles pour AgO et Ag_2O. Ag_2O présente deux contributions autour de 430 cm^{-1} et 490 cm^{-1}. La contribution à 490 cm^{-1} a été attribuée au mode d'élongation ν_s (Ag-O) alors que la contribution autour de 430 cm^{-1} pourrait correspondre à un produit de décomposition sous le faisceau laser. Toutefois, elles sont apparues comme très mal définies et convoluées. Par ailleurs, Waterhouse *et al.* [3] ont reporté 6 signaux caractéristiques pour AgO situés entre 217 et 488 cm^{-1} ; les modes de vibrations correspondant à quatre de ces contributions sont reportés dans le tableau III-3. Le pic à 217 cm^{-1} est attribué au mode de flexion « bending mode » des liaisons Ag^{III}-O dans le plan carré de la structure monoclinique. Les pics à 429 et 467 cm^{-1} correspondent aux modes d'étirement « stretching mode » asymétrique et symétrique des liaisons Ag^{III}-O dans le plan carré de la structure monoclinique. Le dernier mode de vibration, à 488 cm^{-1}, correspond au mode d'étirement d'une liaison linéaire Ag^{I}-O. AgO possède également vraisemblablement deux contributions de faibles intensités à

275 et 300 cm^{-1} mais qui n'ont pas pu être associées à des modes de vibrations spécifiques [3]. Pour la condition 0,62 Nccm, le spectre est mal défini. Il présente une bosse vers 410 cm^{-1} et un pic de faible intensité vers 300 cm^{-1}. Pour la condition 2,5 Nccm, une large bosse centrée autour de 400 cm^{-1} est observée accompagnée d'un épaulement vers 360 cm^{-1}. La forme du signal est proche de celle observée par Waterhouse pour Ag_2O mais avec un décalage important (environ 70 cm^{-1}) vers les faibles nombres d'onde. Les résultats de diffraction des rayons X sont suffisamment clairs pour conclure sur la présence de cette phase. Pour la condition 5 Nccm, les modes de vibrations qui apparaissent à 217, 300, 429, 467 et 488 cm^{-1} sont propres à la structure monoclinique d'AgO (cf : tableau III-3). Un large épaulement est également observable à gauche du pic 467 cm^{-1}. Il pourrait correspondre à une convolution du signal d'AgO avec la large bande mentionnée pour la condition 2,5 Nccm. Ces observations renforcent les résultats de diffraction des rayons X qui montrent la coexistence des phases Ag_2O et AgO au sein du film pour cette condition. Enfin, pour les conditions 10 et 20 Nccm, les 6 contributions attendues pour AgO et reportées par Waterhouse *et al.* [3] sont observées.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
488	ν_s (Ag-O) Ag(I) linéaire
467	ν_s (Ag-O) $Ag^{III}O_4$ plan carré
429	ν_{as} (Ag-O) $Ag^{III}O_4$ plan carré
217	$\delta_s(AgO_2)$ $Ag^{III}O_4$ plan carré

Tableau III-3 : Modes de vibration d'AgO monoclinique calculés par Waterhouse et al. [3].

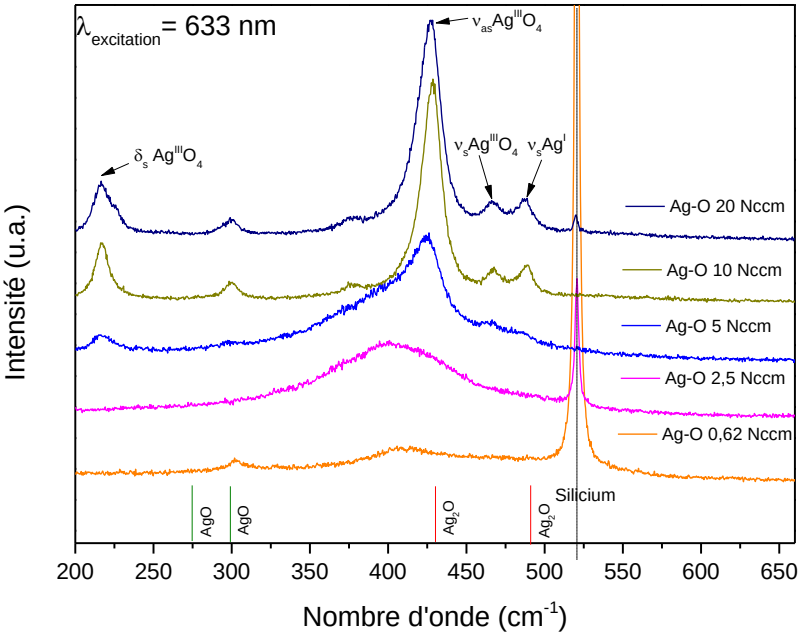


Figure III-5 : Spectres Raman des différents films d'oxydes d'argent élaborés dans un plasma Ar+O_2.

A partir des résultats en DRX, en quantification EDS et en spectroscopie Raman nous proposons, sur la figure III-6, un diagramme de zones d'existence des différents oxydes d'argent en fonction de la pression de travail et de la tension de décharge pour un courant appliqué de 35 mA. Les phases présentes sous forme de traces ne sont pas considérées pour établir cette construction. Jusqu'à une valeur de ratio de débits O_2/O_2+Ar valant 0,0074 les films sont biphasés Ag+Ag_3O. La phase Ag_2O est ensuite formée pour une valeur débits O_2/O_2+Ar de 0,0292 à laquelle AgO apparaît sous forme de traces. Lorsque la pression partielle d'O_2 augmente jusqu'à un ratio de débits O_2/O_2+Ar de 0,107, la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 se développe en plus d'Ag_2O. Pour cette dernière valeur, la phase Ag_2O est présente sous forme de traces. Enfin, quand la pression partielle en O_2 devient très importante, seule la phase AgO monoclinique est présente. Ce diagramme d'existence des oxydes d'argent à haute pression complète les observations faites par Her *et al.* [4] sur les domaines d'existence des oxydes d'argent.

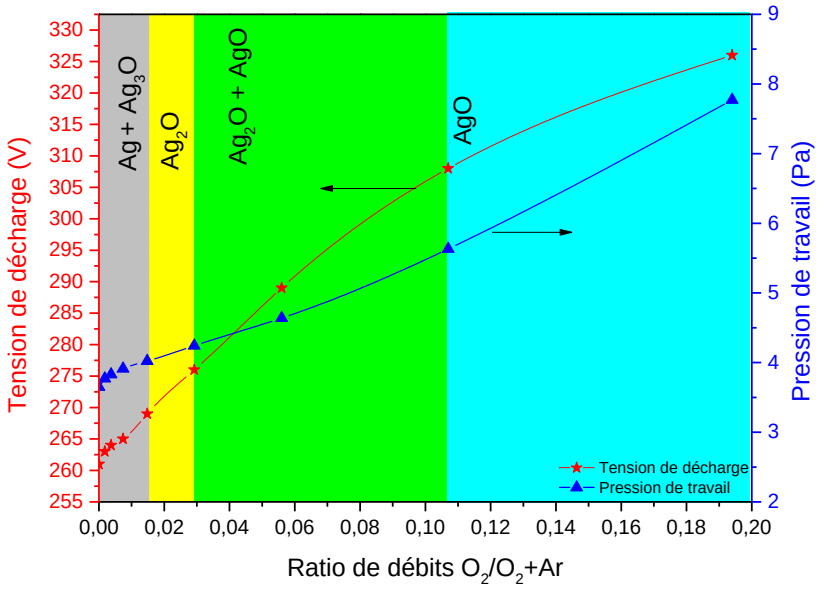


Figure III-6 : Zones d'existence des oxydes d'argent en fonction du ratio $O_2/Ar+O_2$, de la pression de travail et de la tension de décharge relevée sur la cible d'argent.

Afin de tester la stabilité d'AgO, dans des conditions proches de celles qui seront utilisées pour réaliser les tests catalytiques sur les films composites, un film d'AgO a été recuit pendant 2h sous air à 350. Sur la figure III-7 nous avons reportés les micrographies avant et après traitement thermique. Nous constatons qu'avant le recuit le film est continu et rugueux. Par contre, après traitement thermique, seuls des cristaux d'argent sont visibles à la surface du substrat ; la réduction de l'oxyde d'argent AgO est observée. Ce résultat est intéressant car il implique que la formation de cet oxyde au cours de la synthèse en parallèle des films composites (Ag/YSZ, Ag/CGO) puis sa décomposition thermique devrait présenter deux avantages :

- Des porosités supplémentaires sont susceptibles d'être générées dans les films après recuit, AgO jouant ainsi le rôle d'agent porogène.
- Le traitement thermique devrait permettre de garder l'argent sous forme métallique, ce qui est intéressant pour la catalyse.

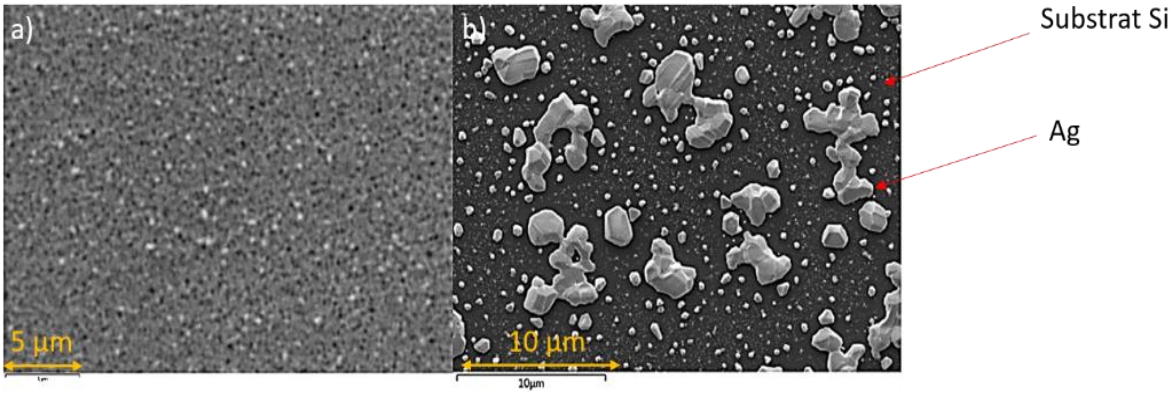


Figure III-7: Micrographies en électrons secondaires (MEB XL30 S FEG) d'un film d'AgO avant (a) et après traitement thermique (b).

3.2. Formation d'oxydes d'argent à l'aide d'un plasma d'O_2 pur

3.2.1. Diffraction des rayons X

Nous avons vu dans la section 3.1 qu'en augmentant le ratio de débits O_2/O_2+Ar jusqu'à 0,194 nous pouvions former de l'AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3. A présent, nous allons nous placer à un ratio de débits O_2/O_2+Ar maximal égal à 1 et augmenter progressivement le courant appliqué. Ceci doit permettre d'augmenter l'énergie cinétique des électrons et d'ioniser les atomes d'argent pour pouvoir synthétiser AgO pur et tester la possibilité de synthétiser Ag_3O_4 et Ag_2O_3. Nous nous appuyons pour cela sur les paramètres développés dans la section 2.1.8. La vitesse de la pompe turbomoléculaire est réglée à 10 000 rpm et le débit d'O_2 à 20 Nccm. Dans le tableau III-4 sont reportées les valeurs de tensions de décharge, pressions de travail et les mesures de masses et d'épaisseur des quatre films synthétisés dans des plasmas d'O_2 pur. L'augmentation progressive du courant appliqué diminue la pression du milieu. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité d'argent métallique pulvérisée qui réagit sur les parois avec l'oxygène, cet effet Getter est responsable de la dépression dans le milieu réactionnel. En outre, lorsque le courant appliqué passe de 35 mA à 200 mA, la tension de décharge augmente de 94 V et la perte de masse de la cible d'argent, la prise de masse de l'échantillon par unité de surface ainsi que la vitesse de déposition augmentent d'un facteur 10. Dans ces conditions d'élaboration, des films allant de la centaine de nanomètres au micromètre (durée de dépôt fixée à 1h) avec des densités expérimentales différentes sont synthétisés.

Courant de décharge	Pression de travail (Pa)	Tension de décharge (V)	Perte de masse cible Ag (g) +/-10^{-5}g	Prise de masse films moyen (g) +/- 10^{-5}g	Epaisseur (nm) +/- 2 nm	Densité expérimentale (g/cm^3)
35	2,140	367	0,0587	$1,8.10^{-4}$	110	8,8
50	2,131	379	0,0882	$2,3.10^{-4}$	240	6,7
100	2,087	423	0,2054	$7,2.10^{-4}$	584	5,5
200	2,006	461	0,4561	$1,82.10^{-3}$	1300	7,2

Tableau III-4 : Valeurs caractéristiques du procédé et quelques paramètres physiques des films obtenus pour les différents courants appliqués avec un ratio débits O_2/O_2+Ar=1.

Sur la figure III-8, sont reportés les diffractogrammes X obtenus pour les conditions explorées. Les pics $(\bar{1}11)$, (111) et (020) de phase AgO monoclinique sont observés pour les conditions 35 et 50 mA. Lorsque le courant appliqué est augmenté de 35 à 50 mA, le film d'AgO s'oriente davantage selon la direction [020]. Les paramètres de mailles de la phase AgO ont été calculés avec EVA et valent a=6,04 Å, b= 3,45 Å et c= 5,46 Å. La taille moyenne des cristallites dans la direction $[\bar{1}11]$ a également été évaluée à l'aide de l'équation de Scherrer, elle avoisine les 12 nm pour 35 et 50 mA. Ces paramètres de mailles sont similaires à ceux des films d'AgO déposés dans un plasma Ar+O_2 pour les conditions 10 et 20 Nccm développées en section 3.1.

Pour la condition 100 mA, le film commence à s'orienter préférentiellement selon la direction $[\bar{1}11]$ et devient complétement texturé pour la condition 200 mA avec la présence des pics $(\bar{1}11)$ et $(\bar{2}22)$ uniquement. Les paramètres de maille d'AgO, calculés via le logiciel EVA, valent a= 5,65 Å, b=3,45 Å et c=5,46 Å, ce qui est inférieur aux valeurs théoriques d'AgO avec a=5,86 Å, b=3,48 Å et c=5,50 Å. Une compression importante du paramètre de maille est observée selon l'axe a, contrairement aux conditions 35 et 50 mA. Ceci explique le décalage des pics $(\bar{1}11)$ et $(\bar{2}22)$ vers les grands angles. L'origine de cette compression peut être liée à l'augmentation de densité de flux de particules pulvérisées aux forts courants qui génère du microgrenaillage ionique et atomique «atomic peening »[5]. Une autre possibilité est une déviation de la composition par rapport à la stoechiométrie d'AgO. La taille moyenne des cristallites dans la direction [-111] a été évaluée à 25 nm pour ces conditions, soit le double de la valeur obtenue à 35 et 50 mA. A travers ces quatre conditions d'élaboration nous avons la possibilité de choisir la texture de la phase AgO monoclinique.

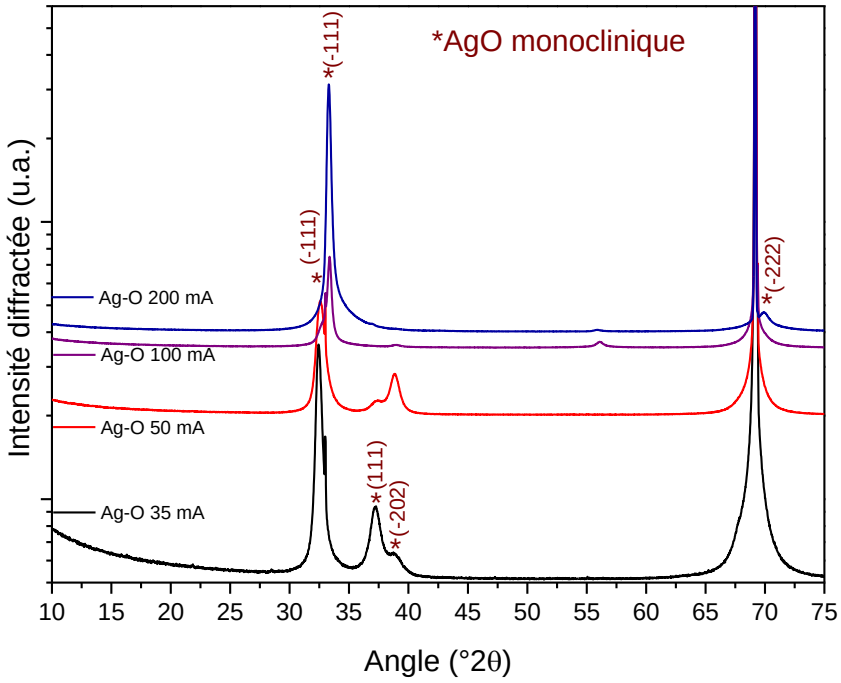


Figure III-8 : Diffractogrammes X des films d'oxydes d'argent AgO élaborés dans des plasmas d'O_2 pur.

3.2.2. Quantification élémentaire EDS

Nous avons quantifié la composition des films synthétisés dans les plasmas d'O_2 à l'aide du logiciel Layer Probe (cf. tableau III-5). L'oxygène a été dosé entre 10,79 et 11,22 pour les quatre conditions d'élaboration, ce qui est légèrement inférieur aux 12,9 %m. O attendus pour AgO. Ainsi les films obtenus sont légèrement enrichis en argent par rapport à AgO stoechiométrique. Néanmoins, les formules chimiques des composés calculés par Layer Probe vont de $Ag_{54}O_{46}$ à $Ag_{55,1}O_{44,9}$ et donnent des ratios atomiques proches d'1 atome d'argent pour 1 atome d'oxygène du composé $Ag_{50}O_{50}$.

Echantillon	% m. O Layer probe	% Erreur réel	% sigma réel	Composition prédit Layer probe
Ag-O 35 mA	11,17	-10,95	1,07	$Ag_{54.,1}O_{45,9}$
Ag-O 50 mA	11,19	-3,68	1,06	$Ag_{54,06}O_{45,94}$
Ag-O 100 mA	11,22	-2,62	1,06	$Ag_{54}O_{46}$
Ag-O 200 mA	10,79	1,38	1,09	$Ag_{55,1}O_{44,9}$

Tableau III-5 : Dosage de l'oxygène et calcul par le logiciel de couches minces Layer Probe des formules chimiques des composés formés pour les différents films d'oxydes d'argent élaborés dans des plasmas d'O2 pur.

3.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée afin de révéler les modes de vibrations propres aux films synthétisés dans des plasmas d'oxygène pur. Les spectres Raman des conditions 35, 50, 100 et 200 mA ont été reportés sur la figure III-9. Pour les conditions 35, 50 et 100 mA les quatre modes de vibrations propres à la structure à AgO prédits par Waterhouse *et al.* [3] à 217, 429, 467 et 488 cm^{-1}(cf. tableau III-6) et le pic autour de 300 cm^{-1} également propre à cette structure sont observés. Le pic à 217 cm^{-1} est lié au mode de flexion « bending mode » des liaisons Ag^{III}-O dans le plan carré de la structure monoclinique. Les pics à 429 et 467 cm^{-1} correspondent aux modes d'étirement « stretching mode » asymétrique et symétrique des liaisons Ag^{III}-O dans le plan carré. Le dernier mode de vibration à 488 cm^{-1} correspond au mode d'étirement d'une liaison linéaire Ag^{I}-O. Pour la condition 200 mA, le spectre est moins bien défini mais présente tout de même le mode de flexion et le mode d'étirement asymétrique à 217 et 429 cm^{-1} des liaisons Ag^{III}-O dans le plan carré de la structure monoclinique.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
488	ν_s (Ag-O) Ag(I) linéaire
467	ν_s (Ag-O) $Ag^{III}O_4$ plan carré
429	ν_{as} (Ag-O) $Ag^{III}O_4$ plan carré
217	$\delta_s(AgO_2)$ $Ag^{III}O_4$ plan carré

Tableau III-6 : Modes de vibration d'AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 calculés par Waterhouse [3].

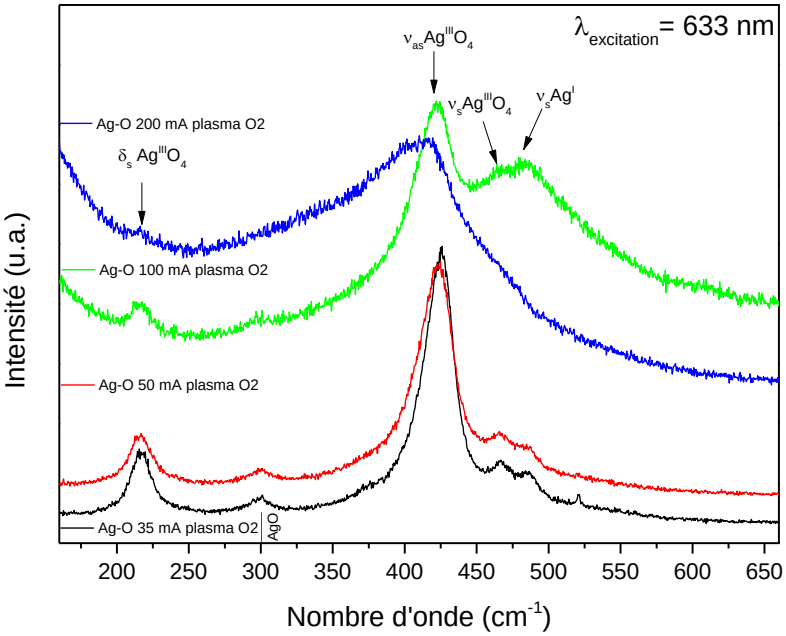


Figure III-9 : Spectres Raman des différents films d'oxydes d'argent élaborés dans des plasmas d'O_2 pur.

A partir des résultats obtenus en DRX, en quantification EDS et en spectroscopie Raman, nous avons pu construire un diagramme de zone d'existence (cf. figure III-10) des différents oxydes d'argent en fonction de la pression de travail et de la tension de décharge pour les quatre courants appliqués. Seul l'oxyde AgO monoclinique est formé pour les quatre courants imposés avec un ratio de débits O_2/O_2+Ar=1. Nous pouvons conclure qu'il n'est pas possible d'observer une fois les échantillons exposés à l'air les oxydes Ag_3O_4 et Ag_2O_3 synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive conventionnelle en configuration planaire. L'élaboration de films d'oxydes d'argent par pulvérisation impulsionnelle (HIPIMS) réactive pourrait être une approche alternative qui permettrait d'augmenter la réactivité des espèces.

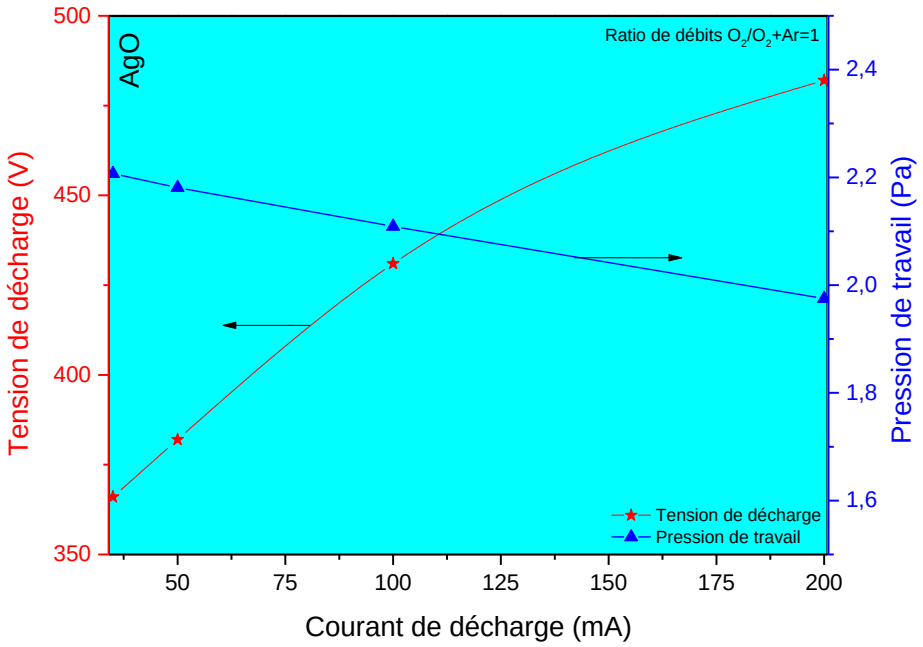


Figure III-10 : Zone d'existence d'AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 en fonction du courant appliqué, de la pression de travail et de la tension de décharge relevée sur cible d'argent.

Nous avons observé au MEB les films d'oxyde d'argent AgO pour les différentes conditions d'élaboration en plasmas d'O_2 pur. Les micrographies d'AgO synthétisés à 35 et 200 mA ont été reportés sur la figure III-11. Pour la condition 35 mA (figure III-11 a)), la morphologie de surface montre un film présentant de nombreux trous donnant à la surface un aspect mousseux. La taille de ces trous augmente avec la valeur du courant appliqué (figure III-11 b)). Il est ainsi possible de former des films d'AgO poreux avec une épaisseur et une morphologie ajustables avec l'intensité du courant de décharge. Même si de telles investigations sortent du cadre de cette étude, de tels échantillons pourraient s'avérer idéaux pour des applications pharmaceutiques antibactériennes pour la lutte contre la bactérie *Staphylococcus epidermidis* [6].

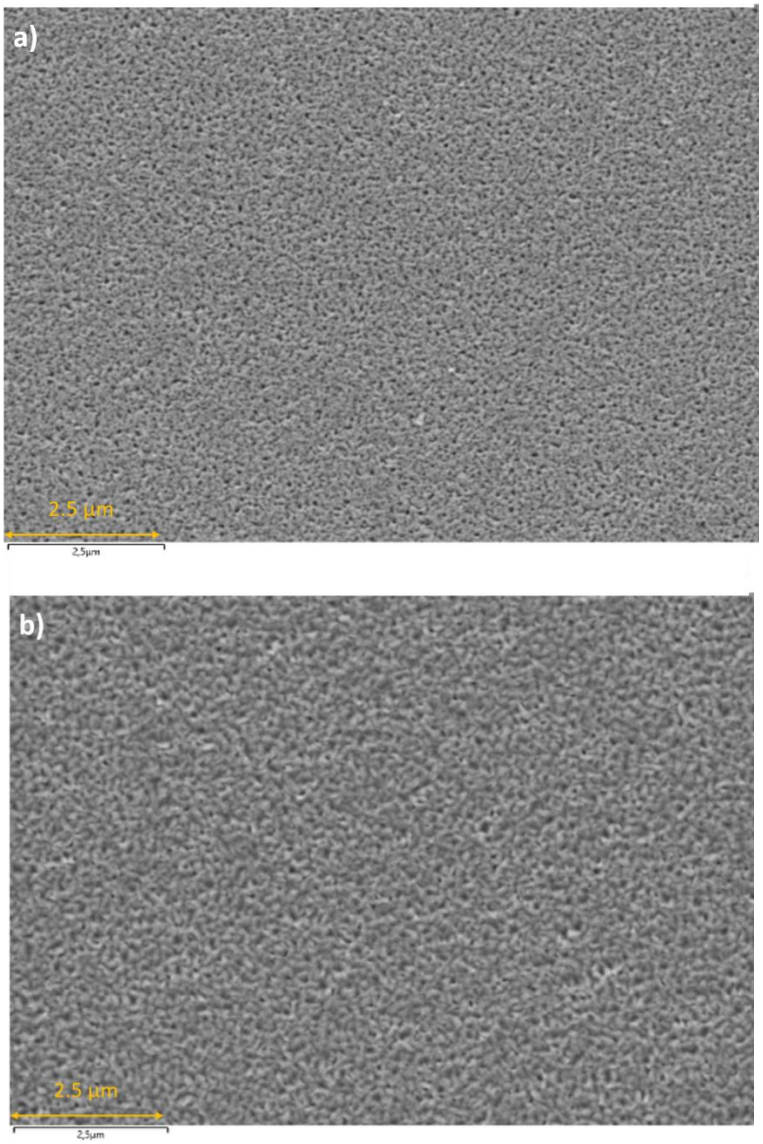


Figure III-11 : Micrographies MEB XL30 S FEG d'AgO 35 mA a) et AgO 200 mA b).

3.3. Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les films d'oxydes d'argent élaborés dans des plasmas d'Ar+O_2 et d'O_2 pur. Dans le cas des plasmas Ar+O_2, nous avons pu tracer, à partir des résultats collectés en DRX, MEB-EDS et spectroscopie Raman, un diagramme d'existence des différents oxydes en fonction de la pression partielle d'O_2, de la tension de décharge sur cible d'argent et de la pression de travail. Pour les faibles pressions partielles de dioxygène un système biphasé d'Ag_3O et Ag se forme (ratio de débits O_2/O_2+Ar<0,0074) puis de l'Ag_2O seul apparaît lorsque la pression partielle O_2 augmente (ratio de débits O_2/O_2+Ar=0,0292). En élevant d'avantage la pression partielle de dioxygène, la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 apparaît en plus d'Ag_2O (ratio de débits O_2/O_2+Ar=0,0568) et pour des fortes pressions partielles d'O_2, seule la phase AgO se forme (ratio de débits O_2/O_2+Ar>0,107).

Pour les couches minces réalisés dans des plasmas d'O_2 pur, quatre dépôts ont été réalisés avec des courants de décharge allant de 35 à 200 mA. Il a été vu à partir de la DRX, du MEB-EDS et de la spectroscopie Raman que seule la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 se formait pour les quatre conditions de synthèse ; il est impossible de former les oxydes Ag_3O_4 et Ag_2O_3 dans les conditions d'élaboration explorées. Il a été vu également, qu'avec l'augmentation du courant de décharge, les films obtenus deviennent texturés dans la direction $[\bar{1}11]$ et présentent une porosité en surface de plus en plus importante. Au regard des résultats obtenus dans des plasmas d'Ar+O_2 et d'O_2 pur, il serait intéressant de tester les films AgO pour des applications antibactériennes. L'étude des films d'oxydes d'argent menée dans ce chapitre comme témoin pourra servir de base de comparaison pour comprendre l'état de l'Ag dans les films composites Ag/YSZ, Ag/CGO.

3.4. Références

[1] P. N. Reddy, M. H. P. Reddy, J. F. Pierson, et S. Uthanna, « Characterization of Silver Oxide Films Formed by Reactive RF Sputtering at Different Substrate Temperatures », *ISRN Opt.*, vol. 2014, p. 1-7, 2014, doi: 10.1155/2014/684317.

[2] P. Narayana Reddy, A. Sreedhar, M. Hari Prasad Reddy, S. Uthanna, et J. F. Pierson, « The effect of oxygen partial pressure on physical properties of nano-crystalline silver oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering », *Cryst. Res. Technol.*, p. n/a-n/a, juin 2011, doi: 10.1002/crat.201100206.

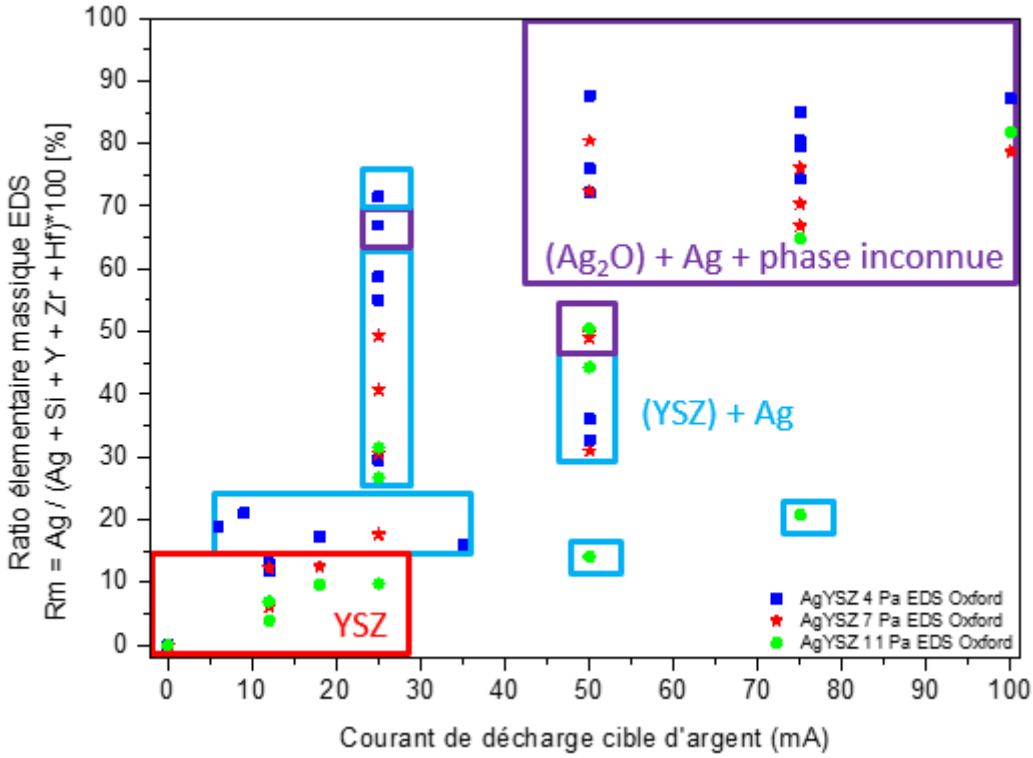
[3] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, et J. B. Metson, « The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 17, p. 3838-3845, 2001, doi: 10.1039/b103226g.

[4] Y.-C. Her, Y.-C. Lan, W.-C. Hsu, et S.-Y. Tsai, « Effect of constituent phases of reactively sputtered AgOx film on recording and readout mechanisms of super-resolution near-field structure disk », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 3, p. 1283-1288, août 2004, doi: 10.1063/1.1767978.

[5] A. Miyamura, K. Kaneda, Y. Sato, et Y. Shigesato, « Effects of internal stress on photocatalytic properties of TiO2 films », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 14, p. 4603-4608, mai 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.079.

[6] R. Rebelo, S. V. Calderon, R. Fangueiro, M. Henriques, et S. Carvalho, « Influence of oxygen content on the antibacterial effect of Ag-O coatings deposited by magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 305, p. 1-10, nov. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.064.

Chapitre 4 : Nanocomposites Ag/YSZ



4. Introduction

Au sein de ce chapitre nous nous consacrerons dans une première partie à l'étude de l'influence de la pression de travail sur la structure et la morphologie des dépôts de zircone yttriée (YSZ). La seconde partie de ce chapitre sera dédiée aux films Ag-YSZ synthétisés à 4, 7 et 11 Pa avec l'étude de l'influence de la pression de travail sur la structure et la microstructure des différents films obtenus. Enfin, les évolutions de la morphologie des films et de la résistance carrée après traitement thermique des films Ag-YSZ seront étudiées pour la pression de travail la plus prometteuse pour l'application visée.

4.1. Synthèse de zircone yttriée (YSZ) en fonction de pression de travail

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les dépôts d'oxydes d'argent à haute pression. Dans cette section, l'influence de la pression de travail sur la structure et la microstructure de la zircone yttriée sera discutée.

Dans la section 2.1.7 nous avons discuté de l'existence de deux régimes de pulvérisation en fonction du débit de dioxygène introduit lors de la pulvérisation, à savoir le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et le régime de pulvérisation de composé (RPC). La réactivité du zirconium et de l'yttrium vis-à-vis de l'oxygène étant élevée, il est important de caractériser le comportement de la décharge en fonction de la composition de la phase gazeuse. Pour cela, des mesures de cycles d'hystérésis avec un maintien de 2 minutes pour chaque point de mesure ont été réalisés pour des pressions de 0,5, 4, 7 et 11 Pa. Un courant constant a été appliqué sur la cible de Zr/Y 84/16 % at. Les vitesses de pompages et débits d'argon introduits pour chaque pression ont été recensés en section 2.1.8. Sur la figure IV-4 sont représentées les évolutions de la pression de travail et de la tension de décharge en fonction du débit d'O_2 introduit pour la pression de travail de 0,5 Pa. L'absence d'hystérésis lors du passage de RPE à RPC est observé. Cela est dû à la forte vitesse de pompage évoquée en section 2.1.8 pour cette condition. De plus, du fait de l'augmentation du coefficient d'émission électronique secondaire, la formation d'un oxyde stœchiométrique ZrO_2 : Y_2O_3 en régime empoisonné fait chuter la tension de décharge lors du passage RPE en RPC.

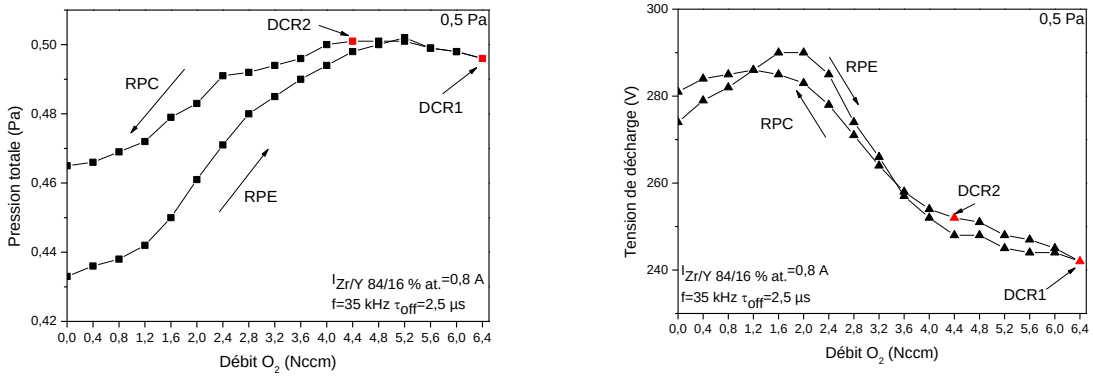


Figure IV-1 : Evolution de la pression totale et de la tension de décharge en fonction du débit d'O_2 introduit à 0,5 Pa.

Sur la figure IV-2, sont représentées les évolutions de la pression totale et de la tension de décharge en fonction du débit d'O_2 introduit pour les trois autres valeurs de pression. Ces conditions donnent toutes lieu à la formation d'hystérésis entre les chemins aller et retour. Ensuite, plus la pression de travail est augmentée plus la valeur du débit critique DCR1 caractéristique du passage de RPE à RPC est faible. En effet, à 4 Pa DCR1=2,75 Nccm, à 7 Pa DCR1=2,25 Nccm et à 11 Pa DCR 1=1,5 Nccm. Nous remarquons également un décalage vers les faibles débits de la valeur de DCR2 caractéristique du passage de RPC à RPE lorsque la pression de travail est augmentée (2,25 Nccm à 4 Pa, 1,5 Nccm à 7 Pa et 1,25 Nccm à 11 Pa). Ces décalages de DCR1 et DCR2 s'expliquent par le fait que la cible d'alliage Zr/Y s'oxyde plus rapidement à haute pression du fait de l'augmentation de la re-déposition. Ensuite, nous observons une différence entre les valeurs de départ et d'arrivée pour les trois pressions de travail. Cela peut s'expliquer par un échauffement de la cible au cours des mesures qui échauffe le gaz et libère progressivement les gaz occlus dans la cible. En outre, au niveau de la transition entre les régimes RPE et RPC, un pic de tension de décharge est observé sur les chemins aller et retour pour les 3 valeurs de pression. Cette hausse de tension est liée à la formation transitoire, à la surface de la cible, de sous oxydes $ZrO_{2-\delta}$ « sub-oxides » [1] dont les coefficients d'émissions d'électrons secondaires sont plus faibles que ceux des oxydes.

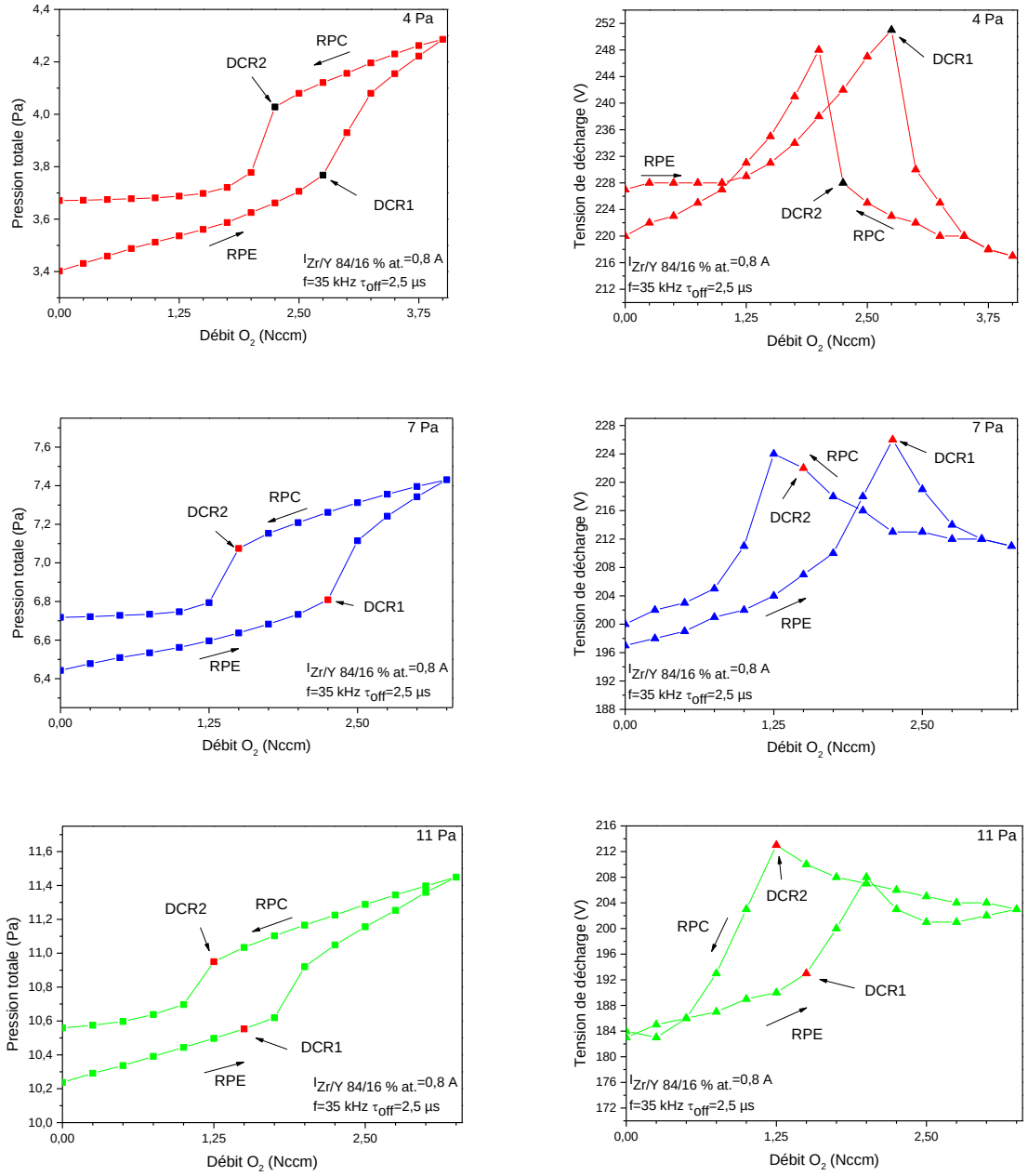


Figure IV-2 : Evolution de la pression totale et de la tension de décharge en fonction du débit d'O_2 introduit à 4, 7 et 11 Pa.

Des dépôts de zircone yttriée ont été réalisés pour les quatre valeurs de pression de travail en RPC descendant avec un débit d'O_2 fixé à DCR2. Les vitesses de pompage et les débits d'argon pour chaque pression ont été tabulées en section 2.1.8. Les diffractogrammes X des films synthétisés sont présentés sur la figure IV-3. Pour les quatre valeurs de pression la zircone yttriée cristallise, *in situ*, lors de la synthèse sans la nécessité de passer par un recuit de cristallisation. De plus, nous pouvons remarquer que plus la pression de travail augmente plus les pics s'élargissent. Cet élargissement suggère une augmentation de la quantité de défauts et/ou une diminution de la taille moyenne des cristallites. Enfin, le pic de la direction [200]

présente l'intensité maximale, indiquant une possible orientation préférentielle.

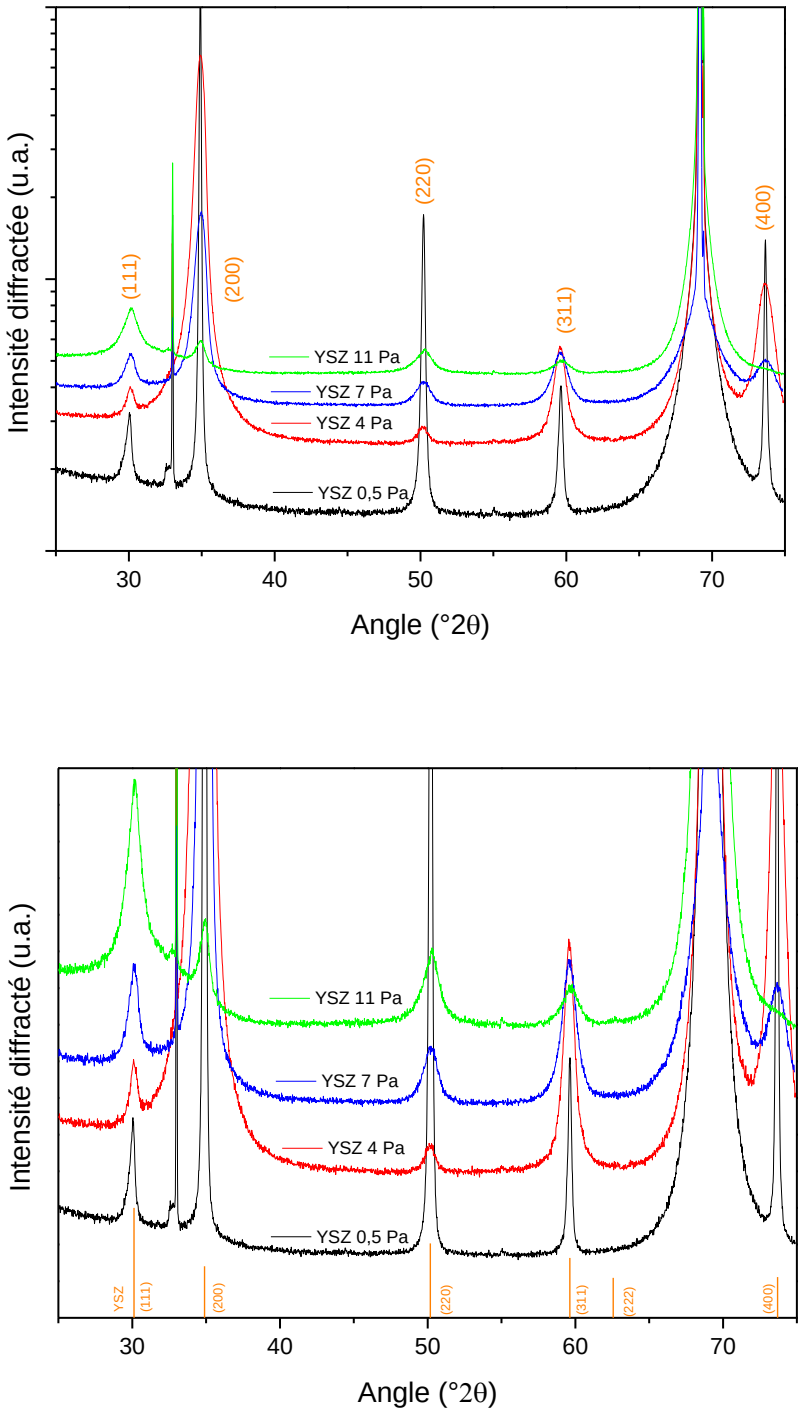


Figure IV-3 : Diffractogrammes X de films d'YSZ pour différentes valeurs de pression de travail avec l'intensité en échelle logarithmique (haut) et en échelle linéaire (bas).

Ainsi, le facteur de texture a été calculé (cf. figure IV-4) pour les différents dépôts et pour chaque pic de diffraction. Les films sont orientés préférentiellement selon la direction [200]. Toutefois, lorsque la pression de travail augmente, cette orientation devient de moins en moins

préférentielle et, pour la pression maximale de 11 Pa, l'intensité du facteur de texture pour le pic [111] augmente significativement. Il a déjà été observé dans la littérature que la zircone yttriée s'oriente préférentiellement selon [200] pour des faibles débits d'O_2 et selon [111] pour de forts débits de dioxygène [2]. Nos résultats sont en accord avec ces observations puisque les films que nous présentons ont été élaborés en limite basse du domaine de RPC.

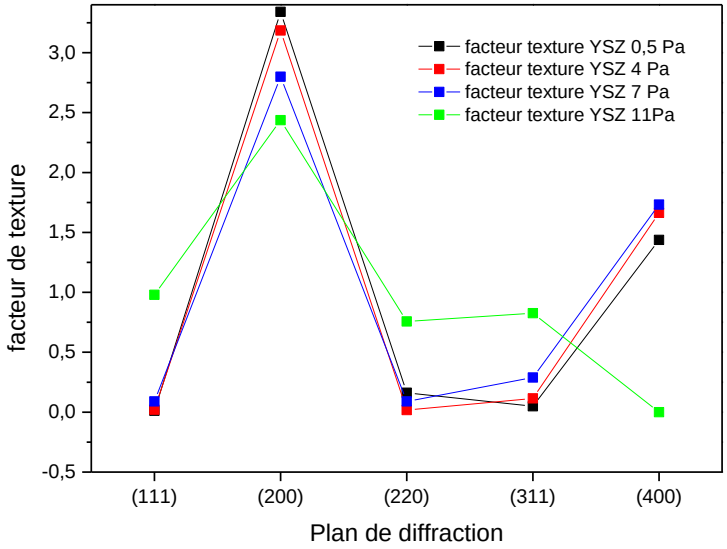


Figure IV-4 : Facteur de texture des différents types de plans d'YSZ mesurés par diffraction X.

A partir des largeurs à mi hauteurs des pics et des angles de diffraction les régressions linéaires de Williamson-Hall ont été tracées (cf. figure IV-5) afin de déterminer la taille moyenne de cristallites <d> et l'intensité des microcontraintes <ε> (cf. tableau IV-1). A titre de comparaison, nous avons également reporté dans le tableau IV-1 la taille moyenne des cristallites évaluée à partir de l'équation de Scherrer dans la direction [200]. Les données ne s'alignent pas sur une droite, ce qui indique une anisotropie des tailles de cristallites selon les différentes directions présentes dans la gamme angulaire de mesure. Toutefois, nous allons utiliser les données disponibles pour tenter d'estimer les valeurs de <d> et <ε>.

Pour la condition 0,5 Pa, la droite de Williamson Hall est quasiment horizontale avec une pente faiblement négative. Ceci est caractéristique d'une très faible contrainte de compression, ce qui est cohérent avec la formation d'un film dense. Pour 4, 7 et 11 Pa, les pentes des droites de Williamson Hall sont positives. Cela indique la présence de microcontraintes de tension dans les films élaborés à haute pression. D'après le tableau IV-1, la taille moyenne de cristallites à 0,5 Pa est supérieure à celles mesurées à 4, 7 et 11 Pa pour les deux méthodes de calcul. De plus gros grains sont formés à basse pression du fait d'une meilleure diffusion des adatomes. Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites obtenue à 4 Pa est supérieure aux valeurs obtenues

à 7 et 11 Pa. Ceci indique que l'augmentation de la pression de travail rend la microstructure plus fine. Enfin, pour les pressions de travail 4, 7 et 11 Pa nous trouvons des tailles moyennes de cristallites plus importantes avec la technique de Williamson Hall qu'avec la technique de Scherrer. Ceci peut être expliqué par le fait que le calcul de Williamson Hall dissocie les contributions des microcontraintes et de la taille des cristallites à l'élargissement des pics, contrairement au calcul de Scherrer qui ne considère que l'influence de la taille des cristallites sur la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

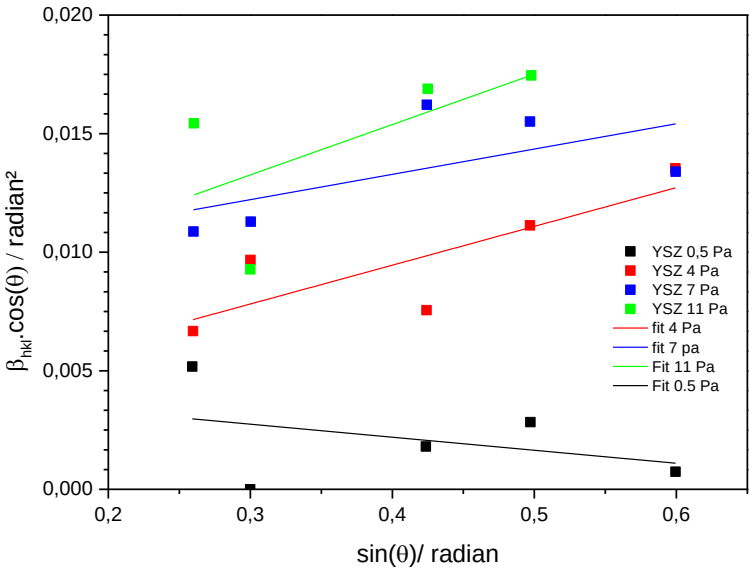
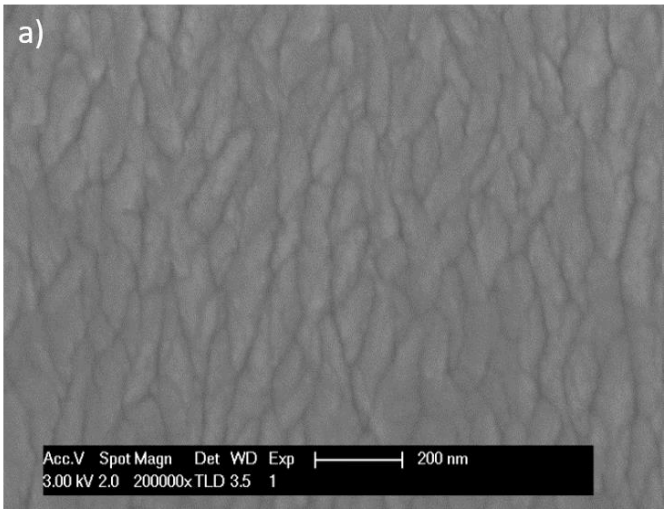


Figure IV-5 : Tracé de Williamson-Hall pour le films d'YSZ synthétisés à 0,5, 4, 7 et 11 Pa.

Dépôt	Microcontraintes <ε>	Taille moyenne des cristallites <d> (nm)	Taille moyenne des cristallites Scherrer [200] (nm)
0,5 Pa	-0,0013	93	196
4 Pa	0,0041	50	22
7 Pa	0,0027	16	11
11 Pa	0,0053	21	13

Tableau IV-1 : Tailles de cristallites et microdistorsions évaluées par l'équation de Williamson-Hall et Scherrer pour des films d'YSZ synthétisés à 0,5, 4, 7 et 11 Pa.

Sur la figure IV-6, sont présentées les micrographies MEB de la surface de la zircone yttriée élaborée à 0,5 et 11 Pa. Pour la pression de 0,5 Pa, une surface dense et écailleuse de type « shark skin » caractéristique d'un film élaboré en zone 2 des diagrammes de zones de structures est observée alors que la surface du film élaboré à 11 Pa présente une morphologie de type chou-fleur « cauliflower-like structure » avec des microporosités caractéristiques d'une zone 1 des diagrammes de zones de structures. Ainsi, l'augmentation de la pression de travail a bien permis d'augmenter la porosité au sein des films d'YSZ.



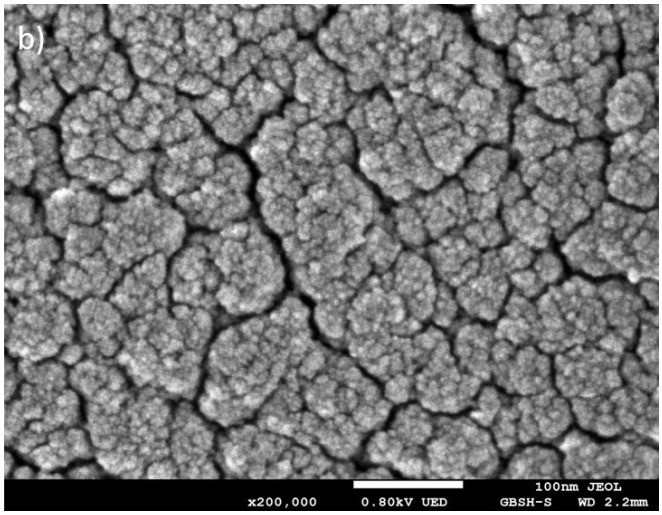


Figure IV-6 : Micrographies MEB UHR de films d'YSZ synthétisés à 0,5 Pa a) et 11 Pa b).

4.2. Etude du système Ag/YSZ

La section précédente considérait les caractéristiques des dépôts YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa. L'objectif de cette section est d'étudier l'influence de l'ajout progressif d'argent sur la structure et la microstructure de films composites synthétisés à haute pression. Pour y parvenir, la co-pulvérisation a été utilisée en fixant le courant sur la cible d'alliage Zr-Y et le courant sur la cible d'argent a été progressivement augmenté au fil des dépôts. De cette manière, plusieurs ratios élémentaires massiques EDS, Rm (cf. section 2.7 pour explication de Rm) peuvent être explorés. Le changement de structure en fonction de la quantité d'argent introduite a été analysé par DRX et le changement de microstructure a été analysé au MEB.

4.2.1. Caractérisation structurale en DRX des films Ag-YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa

Sur la figure IV-7, sont représentés les diffractogrammes X des films Ag-YSZ déposés à 4 Pa. Il est observé que la zircone yttriée reste cristallisée jusqu'à un ratio Rm de 14 % (I_{Ag}=12 mA). L'ajout d'argent dans la zircone yttriée en insertion dans la matrice, ou en tant que phase distincte, ne fait pas disparaître la symétrie d'YSZ pour des faibles teneurs d'argent. Pour une valeur de Rm de 51 % ($I_{Ag=}$25 mA), la signature structurale par DRX de la zircone yttriée disparaît complétement et seuls les pics (111), (200) et (220) de l'argent sont perceptibles. Pour une valeur Rm de 69 % (I_{Ag}=50mA), nous observons, en plus de la signature de l'argent l'apparition d'oxyde Ag_2O avec les pics caractéristiques (111) et (220). Le pic (200) d'Ag_2O est superposé avec le pic (111) de l'argent. L'apparition d'Ag_2O est en accord avec l'étude des oxydes d'argent témoins réalisés en section 3.1. En effet, il a été montré (voir chapitre 3 section 3.1.1.) que, pour un ratio de débits O_2/O_2+Ar de 0,0292 lors de la pulvérisation réactive d'une cible d'argent dans les gammes de courants 35-50 mA, la formation d'Ag_2O prédomine. Enfin, pour un ratio Rm supérieur à 77 % (I_{Ag}=75 mA), une phase inconnue apparaît avec trois pics à 2θ=33,93°, 39,36° et 52,93°. Ces pics pourraient être la signature de la phase AgO déformée mais cela serait en désaccord avec les conditions nécessaires d'obtention d'AgO évoquées au chapitre 3, section 3.1. En effet, une valeur du ratio de débits O_2/O_2+Ar de 0,0568 est nécessaire pour former de l'AgO. Avec un débit de 2,5 Nccm introduit lors de la synthèse des films composites le ratio de débits O_2/O_2+Ar est de 0,0292 ce qui est insuffisant pour former la phase AgO. Si nous considérons en plus que l'oxygène réagit préférentiellement avec la cible d'alliage Zr-Y beaucoup plus réactive, l'éventualité de former cet oxyde dans ces conditions doit être écartée.

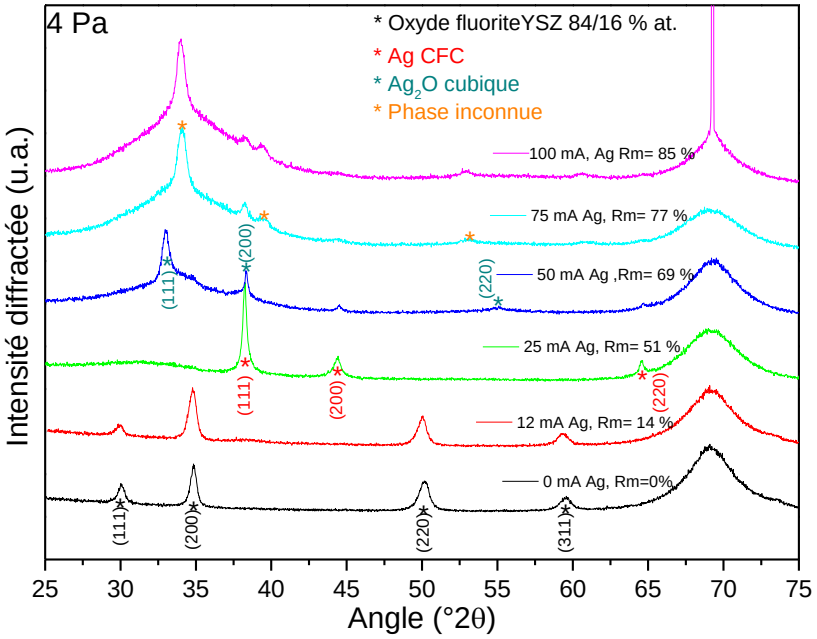


Figure IV-7 : Diffractogrammes X des films Ag-YSZ élaborés à 4 Pa avec un courant appliqué sur la cible d'argent compris entre 0 et 100 mA.

Sur les figures IV-8 et IV-9 sont représentés les diffractogrammes X des films Ag-YSZ synthétisés à 7 et 11 Pa. Plus la pression de travail est augmentée plus le ratio Rm pour un même courant appliqué diminue. Cela implique un décalage des changements de structures vers les plus fortes valeurs de courant appliqué sur la cible d'argent lorsque la pression est augmentée. Pour les pressions 7 et 11 Pa seule la zircone yttriée apparaît pour un courant appliqué de 12 mA, comme pour les films synthétisés à 4 Pa. La disparition des pics de diffraction de la zircone yttriée pour laisser place aux pics de l'argent opère aussi à 7 Pa pour un courant appliqué de 25 mA, alors qu'à 11 Pa il est nécessaire d'appliquer un courant de 50 mA sur la cible d'argent. Pour de plus fortes teneurs en argent, nous observons aussi la formation d'Ag_2O à 7 Pa pour un courant de 50 mA et, à 11 Pa, avec un courant appliqué de 75 mA. Enfin, nous observons de nouveaux à 7 et 11 Pa la formation de la phase inconnue identique à celle observée à 4 Pa pour des courants appliqués supérieurs à 75 mA. L'identification des trois pics caractéristiques de la phase inconnue pour les pressions 7 et 11 Pa restent à faire.

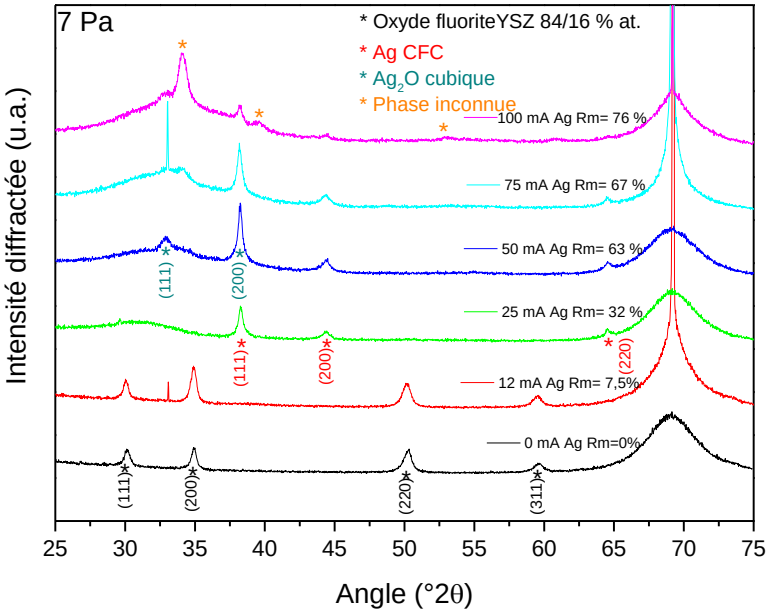


Figure IV-8 : Diffractogrammes X des films Ag-YSZ élaborés à 7 Pa avec un courant appliqué sur la cible d'argent compris entre 0 et 100 mA.

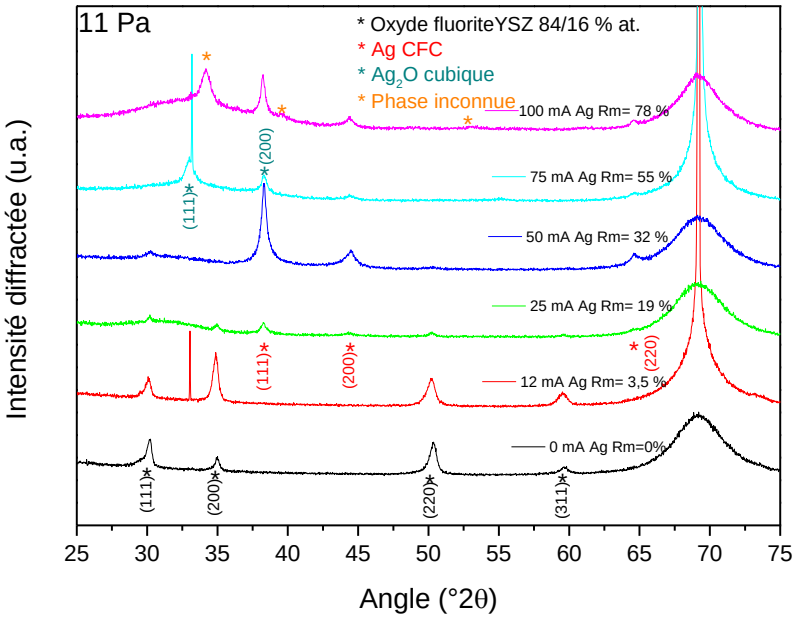


Figure IV-9 : Diffractogrammes X des films Ag-YSZ élaborés à 11 Pa avec un courant appliqué sur la cible d'argent compris entre 0 et 100 mA.

La figure IV-10 résume dans un diagramme d'existence des phases, en fonction de Rm et du courant appliqué sur la cible d'argent, les structures déduites à partir des analyses en DRX pour l'ensemble de conditions utilisées.

Pour les trois valeurs de pression de travail, la zircone yttriée est la seule phase présente pour

des valeurs de Rm allant de 0 à 26 %. De 26 à 55 % l'argent est présent sous forme métallique avec une disparition progressive du signal YSZ. Pour Rm compris entre 55 et 69 %, la phase Ag_2O apparaît en plus d'Ag et, pour des ratios supérieurs à 69 %, la phase Ag_2O disparaît pour laisser place à la phase inconnue qui pourrait correspondre à Ag_3O. Malheureusement, nous n'avons pas de preuve tangible de la présence de cette phase hexagonale de l'oxyde d'argent.

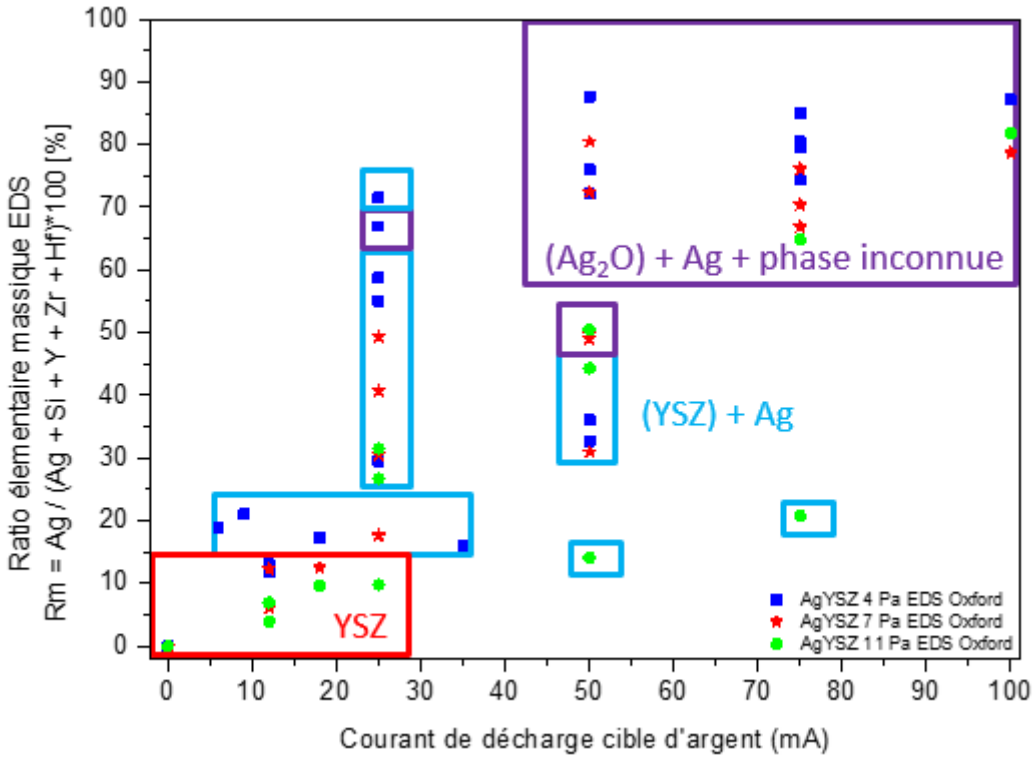


Figure IV-10 : Evolution pour les 3 valeurs de pression de travail du ratio massique EDS et des phases détectées par DRX en fonction du courant appliqué sur la cible d'argent.

4.2.2. Observation morphologique au MEB des films Ag-YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa

Nous avons observé au MEB la surface des différents films Ag/YSZ synthétisés à 4, 7 et 11 Pa. Sur la figure IV-11 sont représentées les micrographies obtenues pour les films élaborés avec un courant appliqué de 12 mA et un ratio Rm inférieur à 14 %. Des microstructures fines faites de petits grains sans présence d'agglomérats d'argent en surface sont observables. Les effets de charge perceptibles sur les clichés illustrent bien le caractère isolant de ces films présentant une faible teneur en argent.

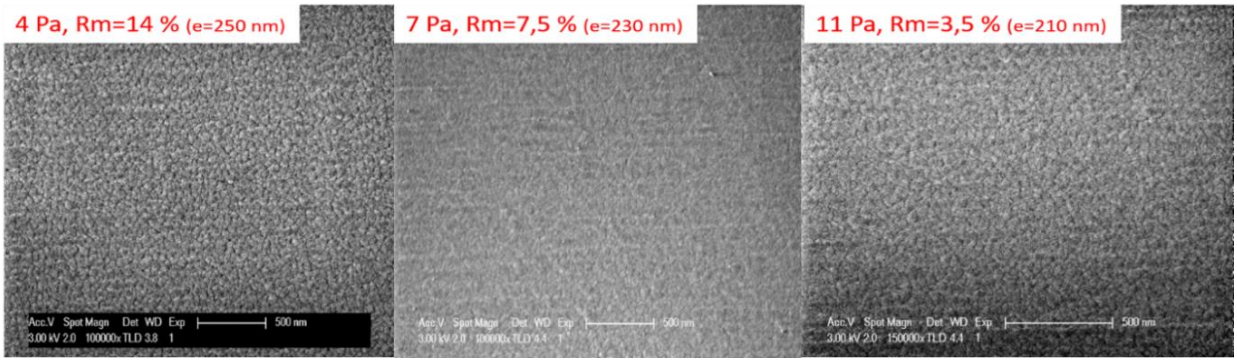


Figure IV-11 : Micrographies MEB de surface des films Ag-YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa avec un courant appliqué de 12 mA sur la cible d'argent.

Sur la figure IV-12 sont représentés les micrographies de surfaces obtenues pour les films Ag-YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa avec un courant appliqué de 25 mA et Rm compris entre 19 et 51 %. En observant les clichés de droite à gauche, il est possible de se rendre compte de l'évolution de la morphologie de surface avec l'augmentation du ratio Rm. La microstructure fine observée pour une faible valeur de Rm (cliché droite) évolue vers une microstructure plus grossière avec une augmentation de la dimension latérale des grains pour une valeur intermédiaire de Rm puis, lorsque le ratio augmente d'avantage, il y a formation d'une microstructure botryoïde avec une distribution multimodale (50 à 500 nm) de la taille des grains en surface (cliché gauche).

Des cartographies X réalisées au MEB-EDS sont présentées sur la figure IV-13. A partir de cette figure, nous pouvons voir que les photons X mous émis par l'oxygène de surface permettent de construire une image à fort contraste topographique. Le silicium est présent sur toute l'image en dehors des gros précipités. Cela signifie que la morphologie botryoïde du film se développe au-dessus d'une couche dense. Ensuite, le zirconium et l'yttrium sont présents essentiellement dans la couche dense sous les précipités alors que l'argent est présent préférentiellement au niveau des grains en surface. A partir de pointés EDS réalisés sur les précipités, la composition chimique des précipités a pu être évaluée à plus de 65 %m. d'argent et 19 % m. de zirconium. Les photons X du zirconium émis dans la sous couche de la microstructure botryoïde d'argent étant pris en compte durant le comptage des photons par le détecteur EDS, il est normal de retrouver du zirconium au niveau des précipités en surface.

Pour les 3 conditions décrites sur la figure IV-12, la phase CFC de l'argent a été détectée à partir des analyses en DRX. Par contre, la phase YSZ a été détectée uniquement pour la condition 11 Pa, Rm=19 %.

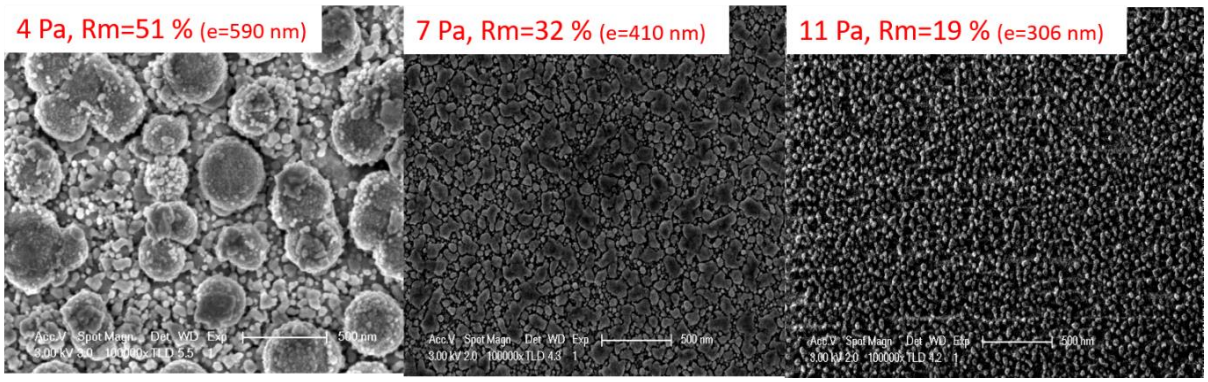


Figure IV-12 : Micrographies de surface des films Ag-YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa avec un courant appliqué de 25 mA sur la cible d'argent.

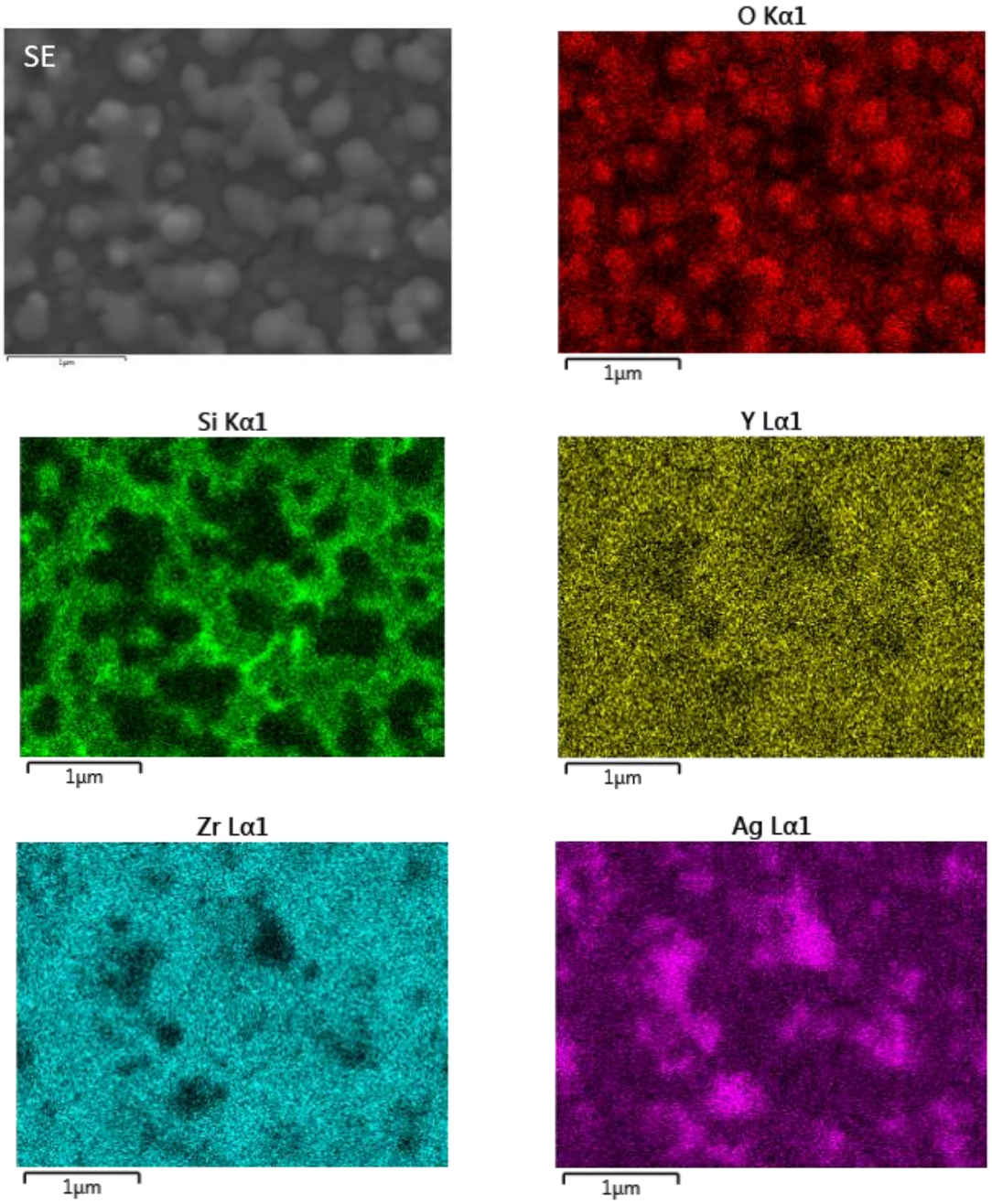


Figure IV-13 : Cartographies X faites au MEB-EDS sur la surface d'un film Ag-YSZ 4 Pa, Rm=51 %.

Sur la figure IV-14 sont représentées les micrographies MEB de surface obtenues pour les films Ag-YSZ déposés à 4, 7 et 11 Pa avec un courant appliqué de 100 mA et des valeurs de Rm comprises entre 78 et 87 %. En observant les clichés de droite à gauche, nous voyons l'évolution de la morphologie avec l'épaisseur et la teneur en argent. La micrographie réalisée à 11 Pa montre une distribution bimodale alors que la micrographie réalisée à 7 Pa montre une seule population de gros grains. Ces gros grains visibles pour les différentes conditions sont de la même nature chimique que ceux analysés à partir des en cartographies EDS de la figure IV-13.

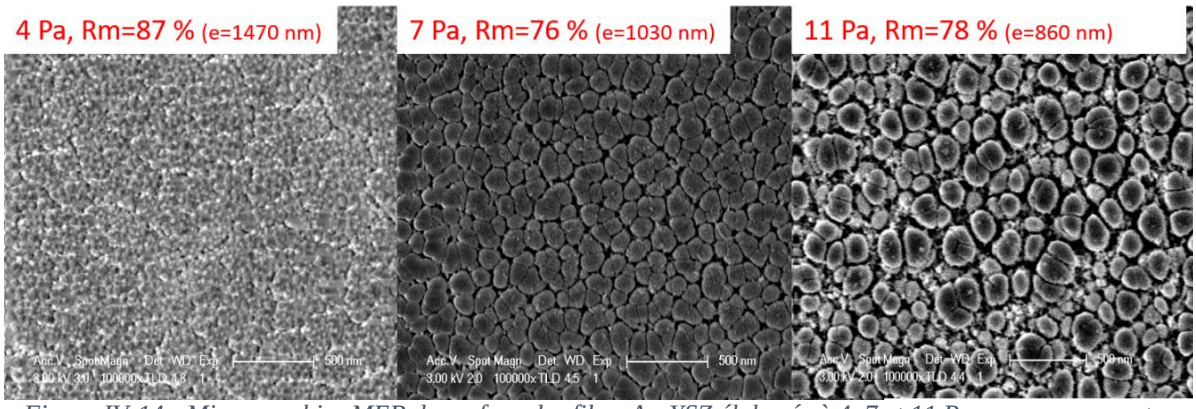


Figure IV-14 : Micrographies MEB de surface des films Ag-YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa avec un courant appliqué de 100 mA sur la cible d'argent.

A travers les différents dépôts Ag-YSZ réalisés, nous avons trouvé deux conditions d'élaborations avec lesquelles nous formons des films Ag-YSZ avec une très forte porosité. Pour la condition 7 Pa 50 mA (figure IV-15 a)), des grains en forme de V d'1 µm de haut avec des espaces inter-colonnaires avoisinant les 300 nm sont observés au-dessus d'une sous couche dense de 150 nm d'épaisseur. Pour la condition 11 Pa 50 mA (figure IV-15 b)), une microstructure constituée de grains en forme d'asperges de 1,4 µm de haut avec des espaces inter-colonnaires de 300 nm est observée sur une sous couche dense de 140 nm. La largeur des asperges avoisine les 230 nm. Des cartographies X faites au MEB-EDS (cf. figure IV-16) ont permis de mettre en évidence la présence de zirconium et d'oxygène essentiellement dans la sous couche dense alors que l'argent est présent dans les colonnes. Ces résultats montrent que l'argent diffuse facilement au sein du film, même en absence d'une assistance thermique pendant la croissance de ce dernier. La porosité de ces films est très intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

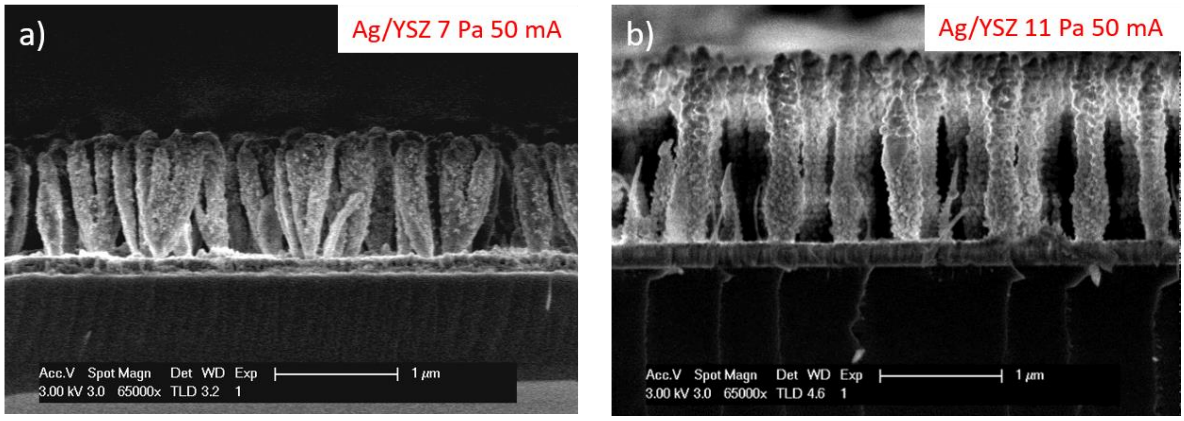


Figure IV-15 : Micrographies MEB en coupe transverse de films Ag-YSZ poreux.

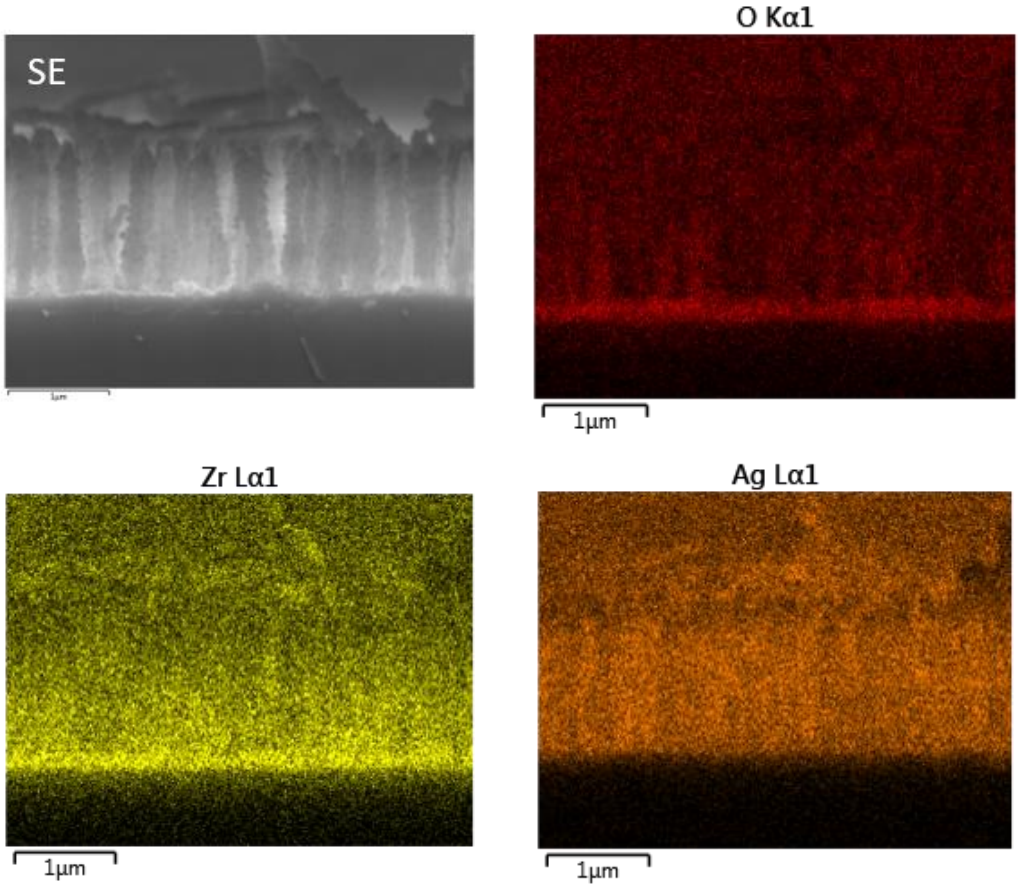


Figure IV-16 : Cartographies X faites au MEB-EDS sur une coupe transverse de film Ag-YSZ 11 Pa 50 mA avec une morphologie de type "asperges".

4.2.3. Mesures de la résistance carrée des films Ag-YSZ déposés à 4, 7, 11 Pa

La résistance carrée des différents films Ag-YSZ a été mesurée à l'état brut d'élaboration à l'aide de la méthode 4 pointes pour l'ensemble des conditions de synthèse (cf. tableau IV-2). Les données obtenues après recuit pour les films déposés à 4 Pa seront présentées dans la section suivante. Nous pouvons remarquer que seuls les films Ag-YSZ déposés à 4 Pa avec un ratio Rm supérieur à 51 % présentent une résistance carrée mesurable. Les valeurs obtenues sont supérieures à 1812 Ω/□ et présentent une très forte variabilité au sein d'un même dépôt. Ces valeurs sont beaucoup trop élevées pour l'application visée. En effet, la résistance carrée des films doit au moins être inférieur à 110 Ω/□ pour qu'ils puissent être polarisés efficacement en électrocatalyse. Les dépôts Ag-YSZ à 7 et 11 Pa sont tous résistifs. Ainsi, les films présentant des microstructures poreuses présentés sur la figure IV-15 ne peuvent être retenus pour l'application visée. Au regard de ces résultats, seule la pression de 4 Pa a été retenue pour mener une étude sur l'influence du recuit sur la microstructure et les propriétés des films Ag-YSZ.

Conditions	Résistance carrée à 298,15 K (Ω/□) Ag-YSZ 4 Pa	Résistance carrée à 298,15 K (Ω/□) Ag-YSZ 7 Pa	Résistance carrée à 298,15 K (Ω/□) Ag-YSZ 11 Pa
0 mA	-	-	-
12 mA	-	-	-
25 mA	2718-9060	-	-
50 mA	2265-4530	-	-
75 mA	2718-9060	-	-
100 mA	1812-9060	-	-

Tableau IV-2 : Résistance carrée des films Ag/YSZ élaborés à 4, 7 et 11 Pa brute de dépôts.

4.2.4. Evolution des propriétés des films Ag-YSZ synthétisés à 4 Pa après traitement thermique

Dans cette partie nous allons étudier le comportement des films Ag-YSZ déposés à 4 Pa après traitement thermique (350 °C/2h sous air) pour l'ensemble des ratios Rm évoqués en section 4.2.1 Sur la figure IV-17, sont représentés les diffractogrammes X pour les films déposés à 4 Pa. Pour les valeurs de Rm comprises entre 0 et 21 %, les pics de la zircone yttriée sont présents avant recuit et après recuit, l'ensemble des pics se déplacent vers les grands angles. Deux hypothèses peuvent être utilisées afin d'expliquer ce déplacement des pics. Il pourrait être dû à la relaxation des contraintes internes lors du traitement thermique ou encore à une diminution du paramètre de maille d'YSZ hors plan suite à la mobilité d'Ag en dehors de la maille YSZ. Toutefois, aucun pic de l'argent cristallisé n'est visible sur les diffractogrammes X de ces échantillons après recuit. Des analyses en STEM-EDS du film Ag-YSZ avec une

valeur de Rm 21 % après recuit (cf. figure IV-18) ont permis de mettre en évidence la présence de nanoclusters d'argent d'une taille avoisinant les 5 nm dans la zircone yttriée. Ainsi, pour un ratio de 21 %, il est possible de former après recuit un film nanocomposite Ag/YSZ constitué de nanoparticules d'argent dans une matrice YSZ. Pour un ratio Rm=26 %, les pics de diffraction de la zircone yttriée et de l'argent métallique ne sont pas visibles avant recuit. Après l'étape de recuit, le pic (111) de la zircone yttriée et le pic (111) de l'argent apparaissent avec une très faible intensité. Ceci suggère qu'un film nanocomposite Ag/YSZ a été formé, mais avec une qualité cristalline médiocre. Enfin, pour des valeurs de Rm comprises entre 43 et 64 %, seuls les pics de l'argent sont perceptibles avant recuit et, après traitement thermique les pics deviennent plus fins. Ceci confirme la coalescence des grains d'argent lors de l'activation thermique du film. Ces résultats sont proches des observations qui avaient pu être faites sur l'évolution de films Au/YSZ en cours de recuit : au-delà d'une certaine teneur en or, les particules d'or présentes dans le film percolent et l'or diffuse en surface [3].

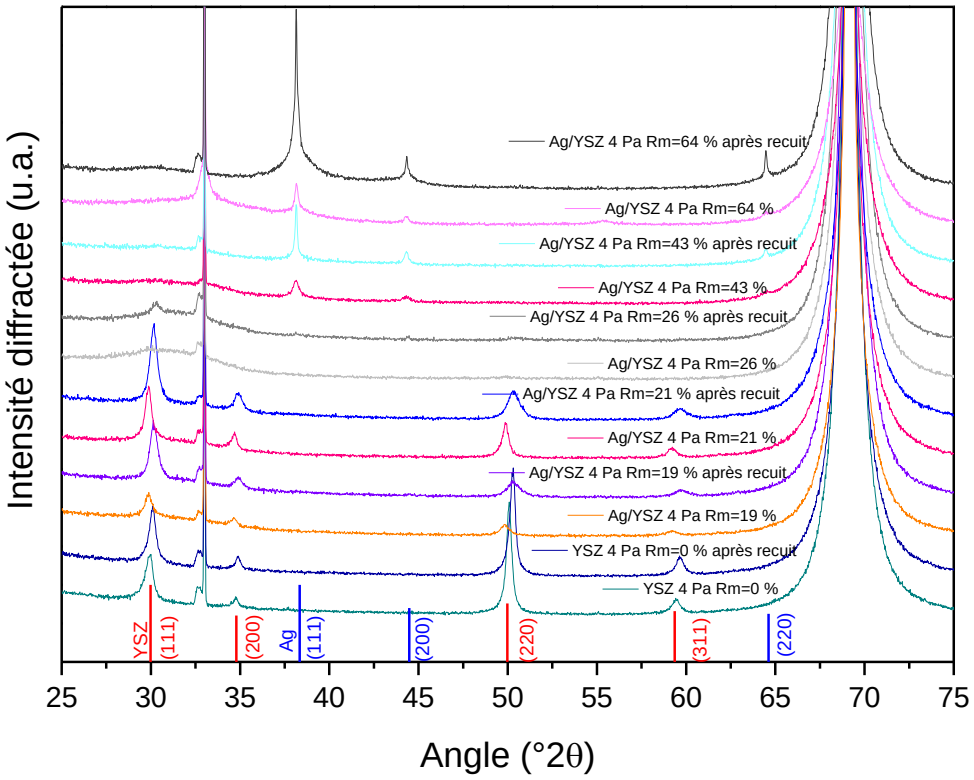


Figure IV-17 : Evolution de la structure en cours de recuit telle que détectée par DRX pour les films Ag-YSZ 4 Pa avec ajout progressif de l'argent dans le film.

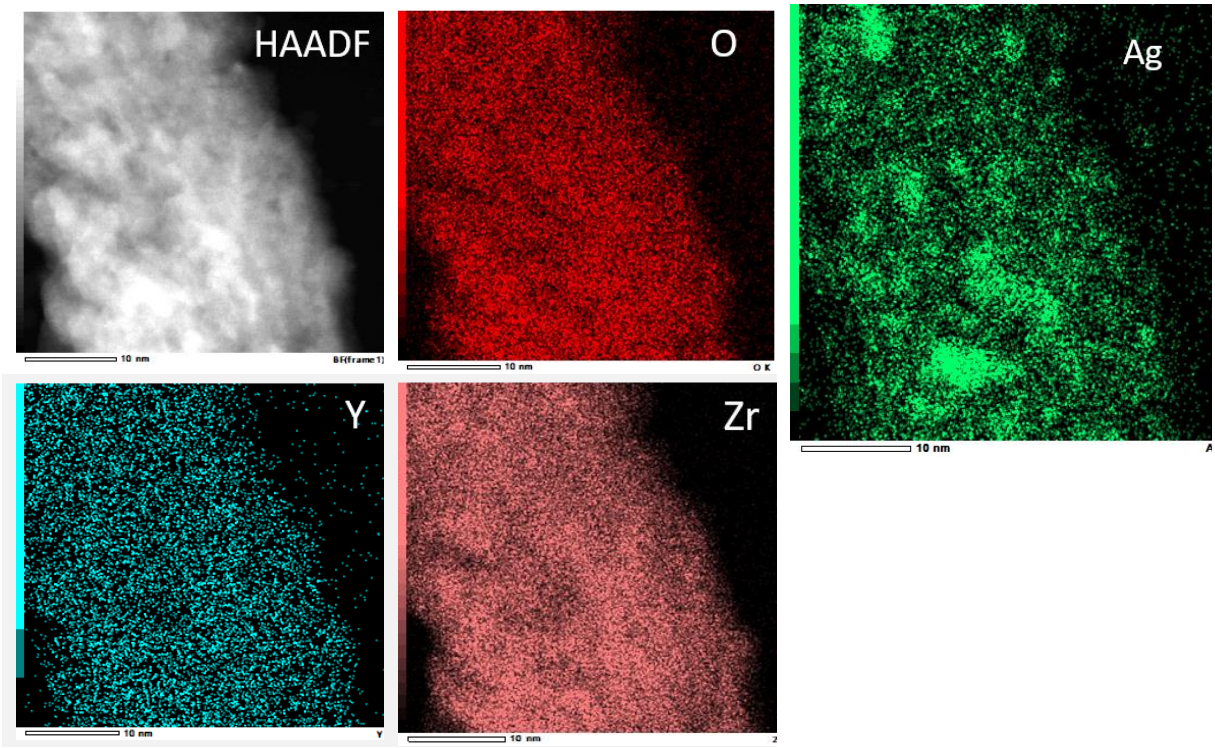


Figure IV-18 : Cartographies élémentaires faites en STEM-EDS du nanocomposite Ag/YSZ 4 Pa Rm=21 % à l'état recuit.

La coalescence des grains d'argent lors des recuits pour des ratios Rm supérieurs à 26 % s'accompagne d'un changement de morphologie de surface. La figure IV-19 présente des clichés MEB avant et après traitement thermique typiques des ratios Rm compris entre 26 % et 55 %. Avant recuit, figure IV-19 a), la microstructure du film est de type botryoïde avec une distribution de tailles de grains bimodale allant de 50 nm à 500 nm avec une plus forte population de petits grains. Après recuit, figure IV-19 b), nous pouvons observer une diminution de la population de petits grains et l'apparition de grains de tailles supérieures à 500 nm portant des protubérances caractéristiques du mûrissement d'Ostwald. De plus, après recuit, des fissures apparaissent. Une ouverture du film se produit avec diffusion en surface de l'argent sous forme gros précipités sphériques comme nous pouvons le voir sur la figure IV-19 c). Ces différentes observations confirment la coalescence des grains d'argent déduite à partir de l'analyse en DRX (figure IV-17) pour des valeurs de Rm supérieures à 26 % après recuit.

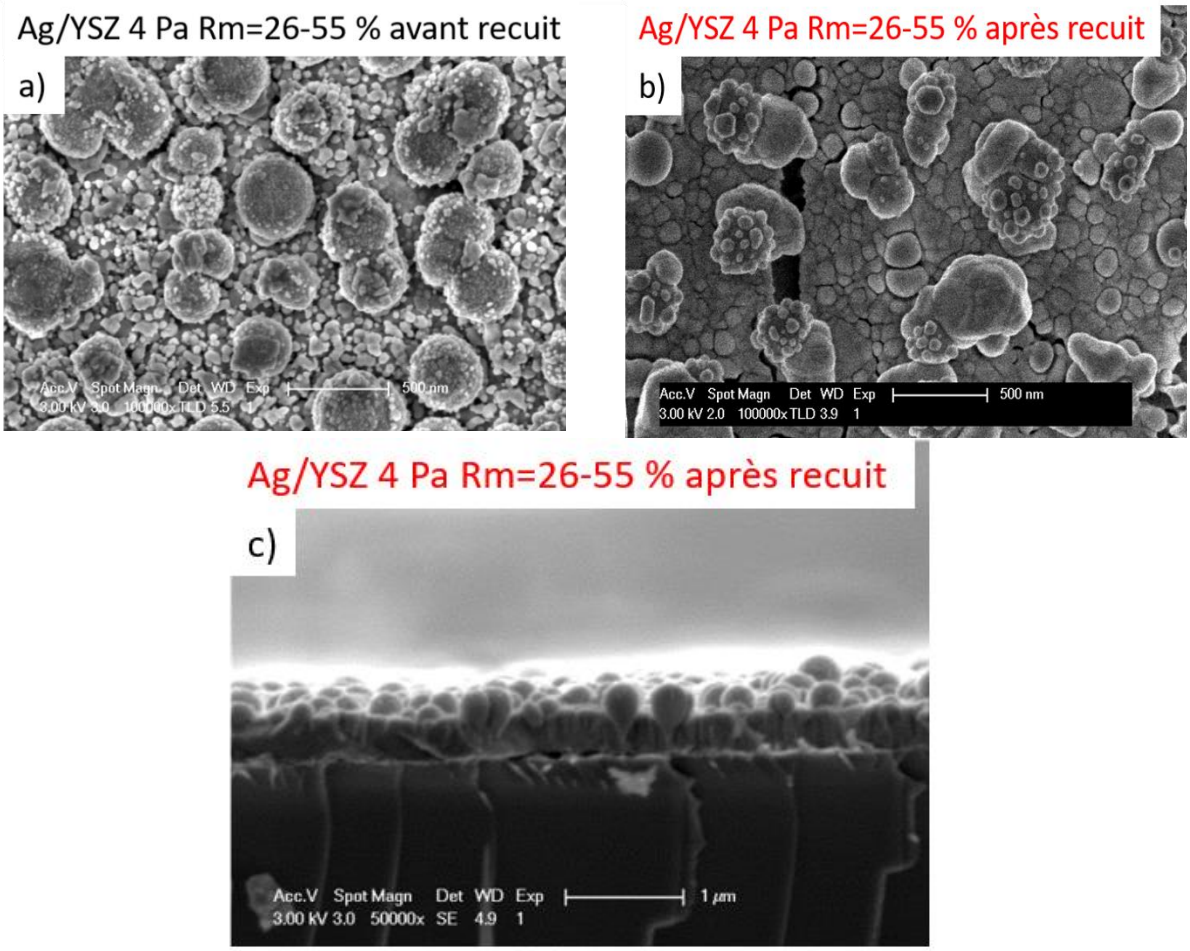


Figure IV-19 : Micrographies MEB caractéristiques de films Ag-YSZ déposés à 4 Pa et présentant une valeur de Rm comprise entre 26 et 55 % avant recuit a), après recuit b) et coupe transverse après recuit c).

Sur la figure IV-20, nous avons reporté les clichés MEB avant et après recuit de films Ag/YSZ présentant un ratio Rm supérieur à 55 %. Avant recuit, figure IV-20 a), nous avons une microstructure botryoïde avec une distribution de taille des globes avoisinant les 200 nm. Après recuit, figure IV-20 b), la morphologie des films s'ouvre avec l'apparition d'espaces dont la largeur s'élève à 70 nm entre les colonnes. Les films restent adhérant au substrat de silicium malgré l'ouverture de la morphologie. Cette ouverture de la morphologie au sein du film est caractéristique de la réduction d'Ag_2O en Ag et O_2 visible en DRX (cf. figure IV-20 c)). Pour des ratios supérieurs (non montré ici) à 69 % nous observons aussi une disparition de la phase inconnue et une intensification des pics de l'argent en DRX accompagnées d'une ouverture de la microstructure.

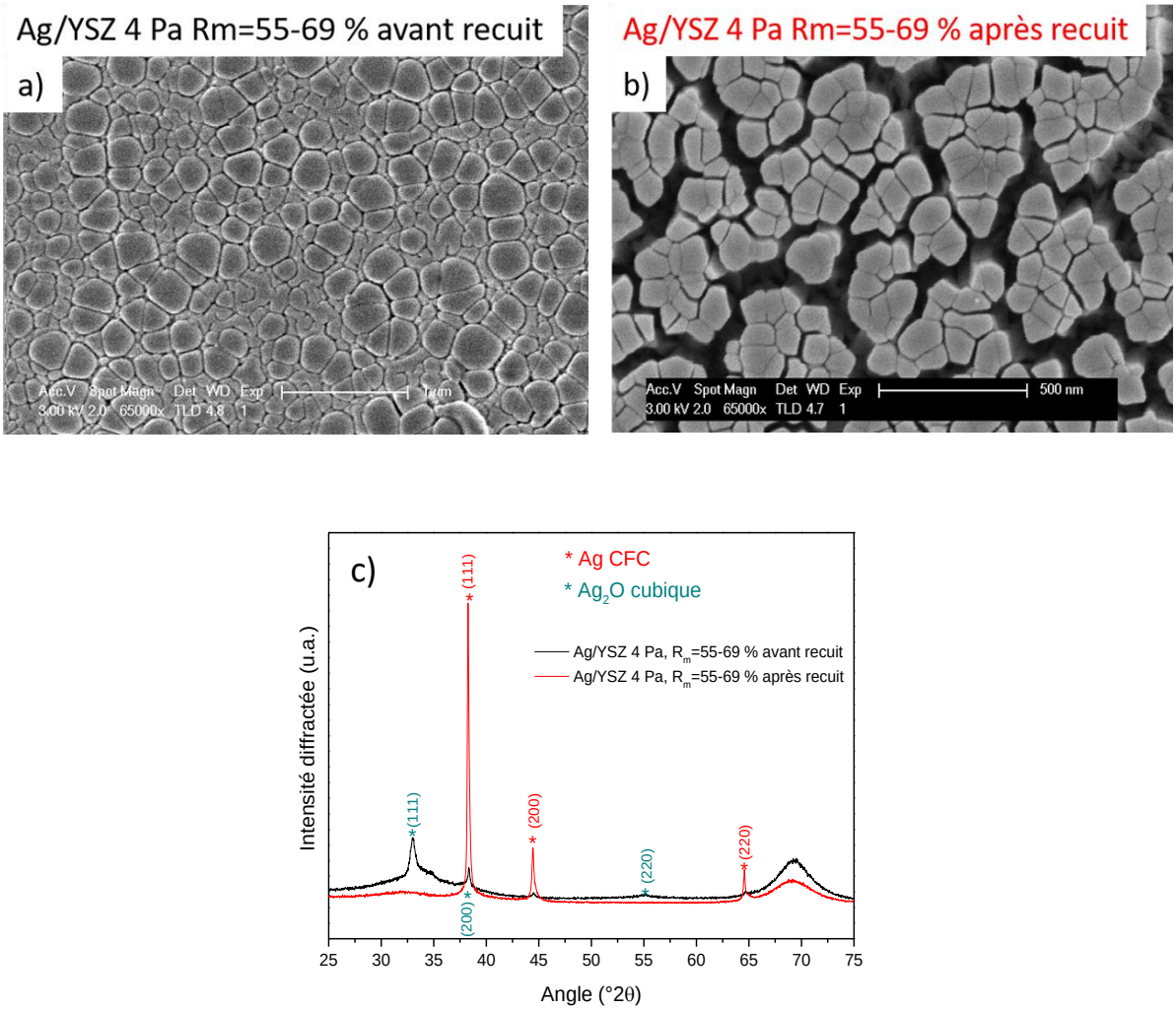


Figure IV-20 : Micrographies MEB XL30 S FEG Ag/YSZ Rm 55-69 % avant recuit a), après recuit b) et diffractogrammmes X associés avant/après recuit c).

Nous avons mesuré la résistance carrée des films après recuit à l'aide de la méthode 4 pointes (cf. tableau IV-3). Pour des valeurs de Rm inférieure à 51 %, la valeur de la résistance carrée n'est pas mesurable avant recuit et le devient après recuit. Comme YSZ est très résistive à température ambiante, ces mesures suggèrent que le recuit permet de former des clusters métalliques même pour des teneurs très faibles en argent. Pour des valeurs de Rm supérieures à 51 %, le recuit ne modifie pas significativement les valeurs de résistance électrique. Même pour les ratios Rm avoisinant les 85 % soit un pourcentage massique d'argent dans le film supérieur à 50 %, les films sont résistifs avec des valeurs bien supérieures à 1812 Ω/□. Ainsi, même si des précipités d'argent se forment en cours de recuits (cf. figure IV-19 c), par exemple), la percolation du réseau d'argent n'est pas suffisante. Pour cette raison, le fait de remplacer YSZ par CGO qui est un oxyde ambipolaire [4] pourrait augmenter la conductivité électronique des films.

Courant de décharge (mA)	Ratio massique EDS (%)	Résistance carrée à 298,15 K avant recuit (Ω/□)	Résistance carrée à 298,15 K après recuit (Ω/□)
0	0	-	-
6	19	-	-
9	21	-	270 000
12	26	-	36 000
18	43	-	9000-32 000
25	51	2718-9060	2718-9060
50	69	2265-4530	2265-9060
75	77	2718-9060	2718-9060
100	85	1812-9060	1812-9060

Tableau IV-3 : Résistance carrée avant et après recuit des nanocomposites Ag/YSZ 4 Pa Rm 0-85 %.

4.3. Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié l'influence de la pression de travail sur la structure et la microstructure des dépôts d'YSZ. Pour les 4 pressions de travail utilisées (0,5, 4, 7 et 11 Pa), les films de zircone sont orientés préférentiellement selon [200]. Une anisotropie de tailles de cristallites et des microcontraintes a été mesurée pour les pressions 4, 7 et 11 Pa. De plus, l'augmentation de la pression ouvre les films en surface en leur donnant une morphologie de type « chou-fleur ». Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la teneur en argent et de la pression sur la structure et la microstructure des films Ag-YSZ. A 4, 7 et 11 Pa, les films présentent une microstructure botryoïde avec l'argent qui diffuse spontanément en surface. Du point de vue de la structure, YSZ est bien décelable en DRX pour des valeurs de Rm inférieures à 26%. Au-delà de ce ratio massique élémentaire la signature de la zircone yttriée disparaît progressivement pour laisser place aux pics de diffraction de l'argent. Pour des valeurs de Rm supérieures à 55%, la phase Ag_2O apparaît en plus de l'argent en DRX et pour un ratio supérieur à 69 % la phase d'Ag_2O disparaît en laissant place à une phase inconnue, possiblement Ag_3O. Par ailleurs, seuls les films Ag-YSZ déposés à 4 Pa avec un ratio Rm>51% présentent une résistance carrée significativement représentative avec des valeurs supérieures à 1812 Ω/□. A partir de ces résultats, seuls les films déposés avec une pression de 4 Pa ont été sélectionnés pour analyser leur évolution en cours de recuit et évaluer la possibilité de les utiliser en électrocatalyse. Pour des valeurs de Rm inférieures à 26 %, les pics de la zircone yttriée sont présents sur les diffractogrammes X avant et après recuit. Après traitement thermique un rétrécissement de la maille est perceptible, probablement dû à la mobilité de l'argent en dehors de la maile d'YSZ. Grâce à l'analyse en STEM-EDS, une nano-dispersion de l'argent dans YSZ avec des tailles de clusters inférieures à 5 nm a pu être confirmée. Pour des valeurs de Rm supérieures à 26 %, nous observons une remontée de

l'argent en surface avec formation de gros précipités sphériques et l'apparition de fissures dans le film ; l'argent et l'YSZ se séparent, et, en surface les grains de métal noble coalescent par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Pour des valeurs de Rm supérieures à 55 %, la réduction d'Ag_2O en Ag et O_2 permet en tant qu'agent porogène d'ouvrir la morphologie des films Ag-YSZ après traitement thermique. Enfin, les résistances carrées des films Ag-YSZ ont été mesurées après recuit et ces dernières restent supérieurs à 1812 Ω/□ du fait d'une absence de percolation marquée du réseau d'argent dans YSZ. Au regard de ces fortes valeurs de résistances électrique même après recuit, nous avons été contraints d'abandonner notre idée d'utiliser ce type de films pour des applications en électrocatalyse. Ces résultats nous ont amenés à revoir notre stratégie et à remplacer la matrice YSZ par la cérine gadoliniée (CGO), un conducteur ambipolaire susceptible de permettre d'atteindre des résistivités faibles au sein de films nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques dans une matrice CGO. L'étude des films Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO constitue les chapitres 5 et 6.

4.6. Références

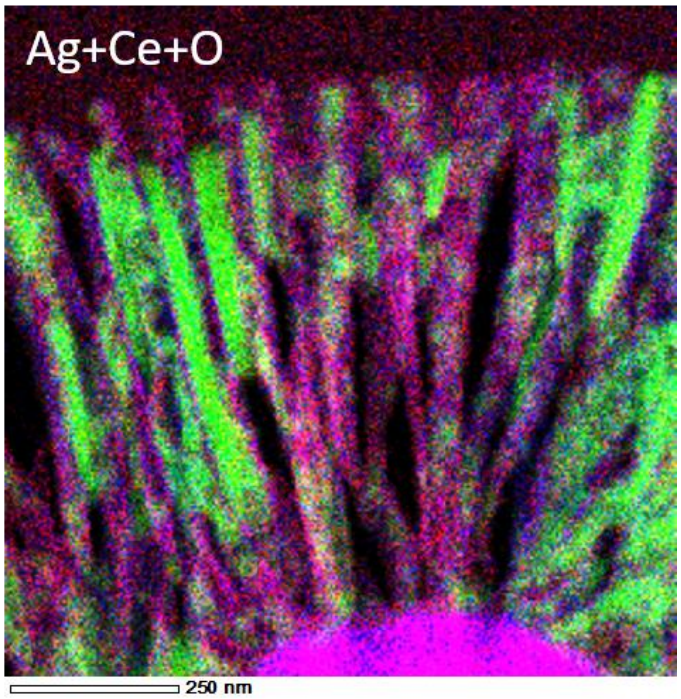
[1] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, et R. De Gryse, « Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, nº 1, p. 013301, janv. 2007, doi: 10.1063/1.2404583.

[2] S. Mahieu *et al.*, « Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers », *J. Cryst. Growth*, vol. 279, nº 1-2, p. 100-109, mai 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014.

[3] T. Gries *et al.*, « Local Modification of the Microstructure and Electrical Properties of Multifunctional Au–YSZ Nanocomposite Thin Films by Laser Interference Patterning », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, nº 16, p. 13707-13715, août 2014, doi: 10.1021/am503160w.

[4] H. J. Moon, S. Baumann, S. Uhlenbruck, D. Sebold, W. A. Meulenberg, et H. Park, « Fabrication of Ce0.8Gd0.2O2−δ thin-film oxygen transport membranes by reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 526, p. 59-64, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.11.004.

Chapitre 5 : Nanocomposites Ag/CGO



5. Introduction

Après avoir étudié les nanocomposites Ag/YSZ dans le chapitre 4 et après avoir constaté que ces films sont trop résistifs électriquement pour l'application visée, nous allons dans ce chapitre discuter les différents résultats obtenus sur les films à base de cérine gadoliniée (CGO) et d'argent. L'influence de la pression de travail sur la structure de CGO synthétisée en pulvérisation simple sera étudiée dans une première partie. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de films composites Ag/CGO élaborés à 4 Pa avec des teneurs en argent différentes. Pour les deux films sélectionnés des caractérisations structurales en DRX, microstructurales au MEB, nanostructurales au MET et des analyses SIMS et XPS seront réalisées. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude des performances catalytiques du film Ag/CGO jugé le plus prometteur pour réaliser la réaction d'époxydation de l'éthylène.

5.1. Influence de la pression de travail sur la texture de CGO

Au sein de cette partie, l'influence de la pression de travail sur la structure de la cérine gadoliniée est étudiée pour différentes pressions de travail (0,5, 4, 7, 11 Pa), de manière similaire à ce qui a été fait dans le chapitre 4 pour les films d'YSZ (voir section 4.1). Des mesures de cycles d'hystérésis ont été effectuées avec un pas 0,25 Nccm d'O_2 et un maintien de 2 minutes à chaque point en appliquant un courant constant de 0,8 A sur la cible de Ce/Gd 80/20 % at. Les vitesses de pompage et les valeurs du débit d'argon introduit pour chaque pression ont été recensées en section 2.1.8. Sur la figure V-1, sont représentées pour la pression de travail 0,5 Pa les évolutions de la pression de travail et de la tension de décharge en fonction du débit d'O_2 introduit. L'absence de boucle d'hystérésis lors du passage de RPE à RPC est perceptible malgré la forte réactivité du cérium et du gadolinium vis-à-vis de l'oxygène. Ceci s'explique par la forte vitesse de pompage qui permet de renouveler régulièrement l'atmosphère de l'enceinte (voir section 2.1.8) pour cette condition de synthèse. De plus, la formation d'un oxyde stœchiométrique CeO_2 : Gd_2O_3 en régime empoisonné fait chuter la tension de décharge lors du passage RPE en RPC. Ceci s'explique par l'augmentation du coefficient d'émission d'électrons secondaires par ion incident, γ, lors de l'oxydation du cérium et du gadolinium [1].

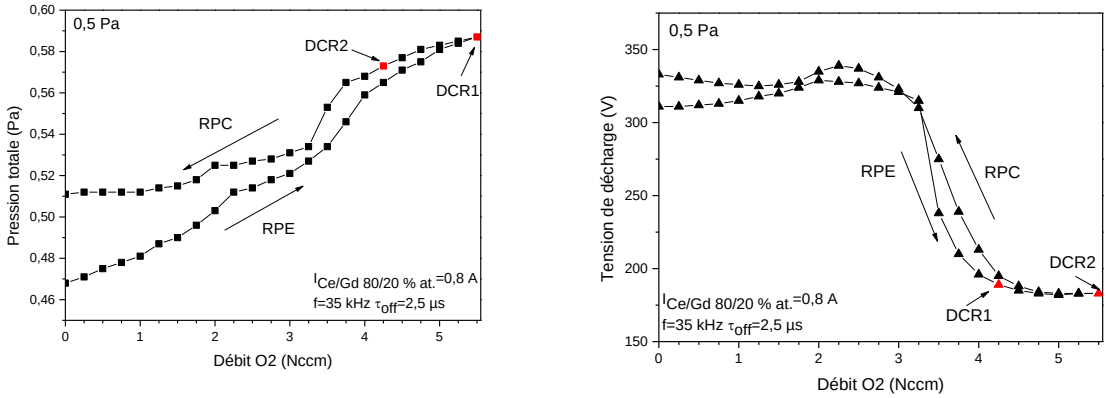


Figure V-1 : Evolution de la pression totale et de la tension de décharge en fonction du débit O_2 introduit à 0,5 Pa pour un courant de décharge de 0,8 A sur la cible Ce/Gd 80/20.

Sur la figure V-2, sont représentées les évolutions de la pression totale et de la tension de décharge en fonction de la valeur du débit d'O_2 introduit pour les pressions 4, 7 et 11 Pa. Ici, les hystérèses sont bien visibles. Par ailleurs, plus la pression de travail est augmentée plus le débit critique DCR1, caractéristique du passage de RPE et de RPC, s'opère à de faibles valeurs de débit d'O_2 : DCR1=3,75 Nccm à 4 Pa, 3 Nccm à 7 Pa et 2,5 Nccm à 11 Pa. De même, lors du chemin retour, la valeur de débit critique DCR2 caractérisant le passage de RPC à RPE est d'autant plus faible que la pression de travail est augmentée : DCR 2=2,5 Nccm à 4 Pa, 1,75 Nccm à 7 Pa et 1,25 Nccm. Les origines de ce phénomène sont les mêmes que pour les cibles de Zr/Y. Les décalages de DCR1 et DCR2 avec l'augmentation de la pression de de travail viennent du fait que la cible de Ce/Gd s'oxyde plus rapidement à haute pression du fait du processus de re-déposition et que, en régime diffusif, le retour au caractère métallique de la surface de la cible nécessite une diminution importante du débit d'O_2 pour que la vitesse de pulvérisation devienne supérieure à la vitesse de formation de l'oxyde. Pour les trois pressions de travail, il existe une non concordance entre les valeurs de pressions de départ et d'arrivée. Cela, peut s'expliquer par un échauffement de la cible au cours des mesures qui libèrent progressivement les gaz occlus dans la cible, ce qui élève la pression au fur et à mesure que le temps s'écoule. De surcroît, le passage des modes RPE à RPC s'accompagne d'une chute de la tension de décharge de 90 V à 4 Pa, de 70 V à 7 Pa et de 60 V à 11 Pa. Ces chutes de tension viennent de l'augmentation du coefficient d'émission d'électrons secondaires par ion incident lorsque le cérium s'oxyde en dioxyde de cérium [2] qui ,*in fine*, diminue l'impédance du plasma. Enfin, le passage des modes RPC à RPE s'accompagne d'une hausse de tension caractéristique d'une réduction et de l'élimination des oxydes présents à la surface de la cible.

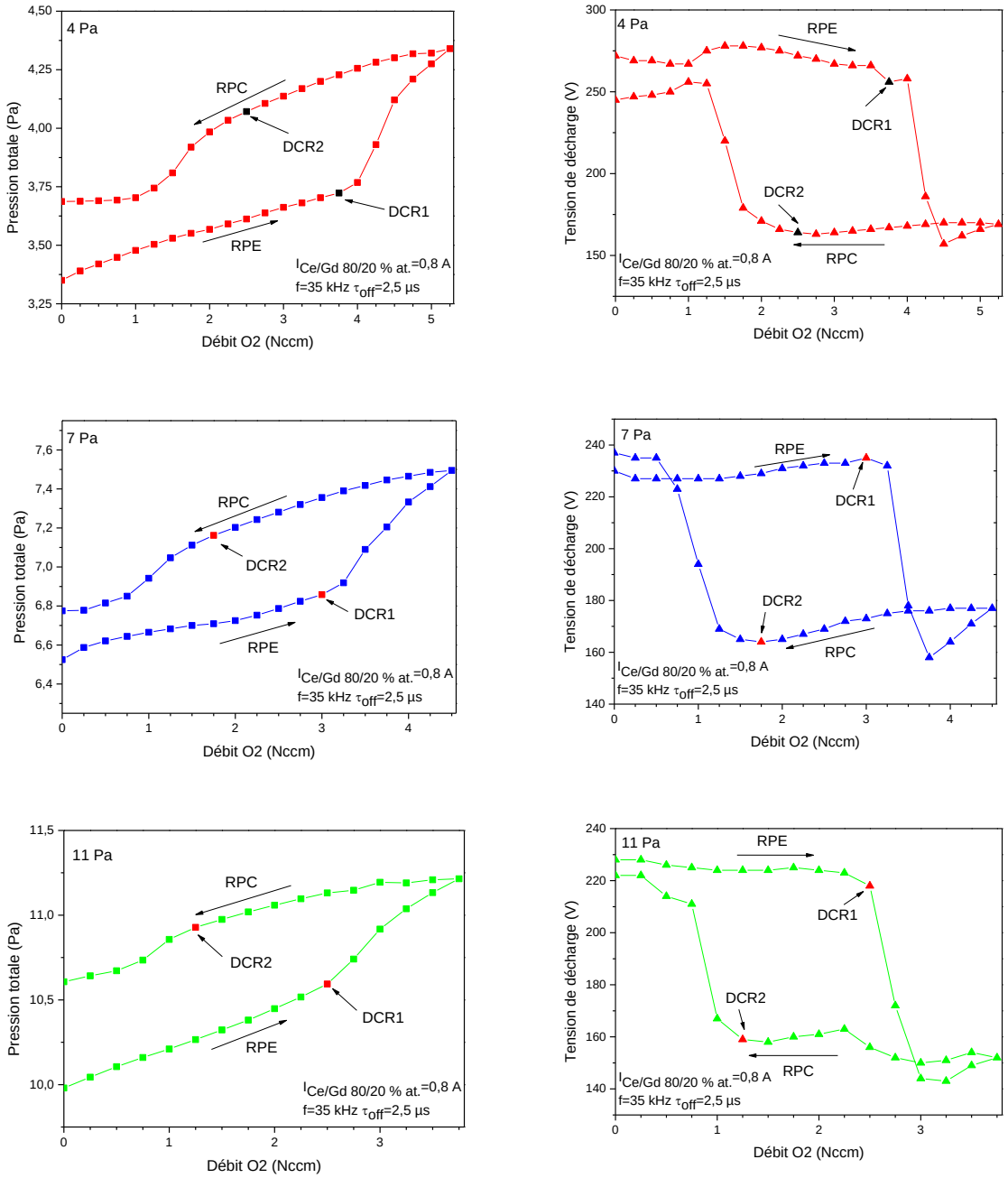


Figure V-2 : Evolution de la pression totale et de la tension de décharge en fonction du débit O_2 introduit à 4, 7 et 11 Pa.

A partir de cette caractérisation préliminaire des caractéristiques de la décharge, des dépôts de cérine gadoliniée sur silicium ont été réalisés pour les quatre valeurs de pression de travail. La procédure a consisté à se placer en RPC descendant à une valeur de débit correspondant à DCR2, (les vitesses de la rotation de la pompe turbomoléculaire et les débits d'argon pour chaque pression ont été tabulées en section 2.1.8). Sur la figure V-3 sont représentés les diffractogrammes X des dépôts de CGO élaborés aux différentes pressions de travail. La cérine gadoliniée cristallise, *in situ*, pour toutes les conditions de synthèse sans la nécessité de passer

par un recuit de cristallisation. Tous les pics de diffraction caractéristiques de la structure fluorine de CGO sont visibles. Les tailles moyennes de cristallites des dépôts le long de la direction de croissance des films ont été évaluées à partir de l'équation de Scherrer et reportées dans le tableau V-1. Ces tailles sont comprises entre 9 et 16 nm. Ainsi, dans les conditions d'élaboration choisies, des films nanocristallins sont formés. Le changement de pression influence peu la taille moyenne de cristallites, il n'y a pas formation de gros grains, même à 0,5 Pa, lorsque la mobilité de surface des adatomes est favorisée.

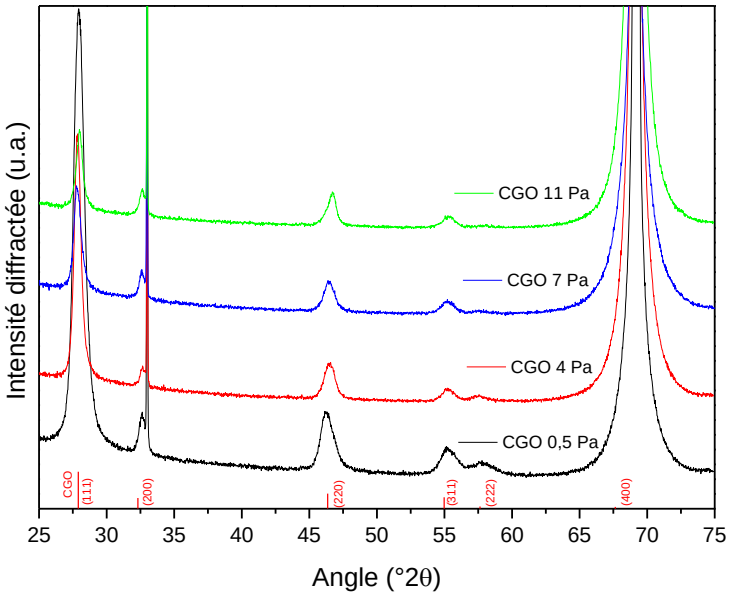


Figure V-3 : Diffractogrammes X des films de CGO déposés avec différentes valeurs de pression de travail.

Afin de rechercher une éventuelle orientation préférentielle, le facteur de texture a été calculé (cf. figure V-4) pour les différents dépôts de CGO pour chaque plan de réflexion. Pour les pressions de 0,5 et 4 Pa, CGO est préférentiellement orientée selon la direction [111] et, à 7 et 11 Pa, la cérine gadoliniée est préférentiellement orientée selon la direction [200]. Nous proposons que cette différence s'explique par le fait qu'à 0,5 et 4 Pa les adatomes ont suffisamment d'énergie pour s'arranger selon la configuration des plans {111} qui sont les plans denses de la structure fluorite CaF_2.

Pression/ Pa	Taille de cristallites [111] (nm)
0,5	10
4	16
7	14
11	9

Tableau V-1 : Taille moyenne des cristallites évaluée dans la direction [111] estimée à partir de l'équation de Scherrer pour les différentes pressions de travail ciblées.

Au regard de la similarité des comportements d'YSZ et de CGO en cours de synthèse réactive

et à partir des résultats montrés dans le chapitre 4 sur le comportement des films Ag/YSZ, la pression de 4 Pa a été sélectionnée pour réaliser la croissance de films Ag/CGO.

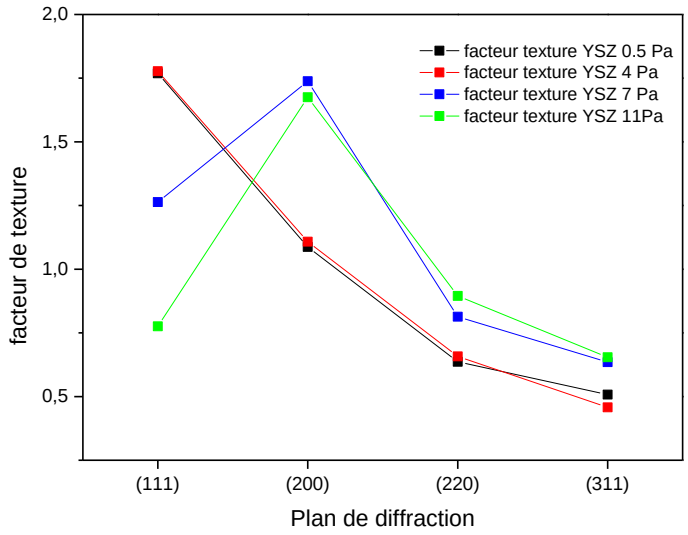


Figure V-4 : Facteur de texture de CGO en fonction des plans de diffraction.

5.2. Etude du système Ag-CGO

5.2.1. Conditions d'élaboration

Les différents films Ag-CGO ont été élaborés par co-pulvérisation cathodique réactive. Les débits d'argon et de dioxygène introduits dans le réacteur ont été fixés respectivement à 83 et 2,5 Nccm pour une pression de travail de 4 Pa et une distance cibles/substrats de 5 cm. Les substrats en Si (100) polis une face ont été nettoyés à l'éthanol et à l'acétone absolus avant d'être fixés avec de l'adhésif kapton® sur un disque en duraluminium faisant office de porte-substrats (PS). La vitesse de rotation du PS a été fixée à 3 tours par seconde, permettant d'homogénéiser les films en épaisseur et en composition chimique et, surtout, de minimiser l'anisotropie des propriétés des films qui résulterait d'une incidence préférentielle des espèces bombardant le film en croissance. Lors des synthèses, la cible d'alliage Ce/Gd 80/20 % at. a été pulvérisée en courant continu pulsé avec un temps mort, τ_{off}, de 2,5 µs et une fréquence de pulsation de 35 khz, soit un rapport cyclique de 91,25 %. La cible d'Ag, pure à 99,99 % at., a été pulvérisée en courant continu. Afin de tester l'influence de la teneur en argent sur la structure et la microstructure des films, le courant sur la cible Ce/Gd a été maintenu constant à 800 mA et le courant sur la cible Ag a été fixé à 35 mA ou 70 mA. En fixant le courant à 35 mA, les conditions de pulvérisations de l'argent sont comparables à celles utilisées pour les dépôts d'oxydes d'argent déjà évoqués dans la section 3.1. Par ailleurs, avec un courant appliqué de 70 mA, les valeurs de courant et de tension sont comparables avec celles utilisées pour la

synthèse de films Ag-YSZ évoqués en section 4.3 pour un ratio Rm supérieur à 66 %.

5.2.2. Etude du composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA

5.2.2.1. Diffraction des rayons X et mesures de la résistance carrée avant/après traitement thermique

Les diffractogrammes X du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant et après recuit (350 °C/2h sous air) ont été reportés sur la figure V-5. A l'état brut de dépôt, le cérium et le gadolinium cristallisent sous forme d'oxyde fluorite CGO de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Cette phase est orientée préférentiellement selon la direction [111] et possède un paramètre de maille a=5,40 Å (cf. tableau V-2) évalué via EVA, légèrement inférieur à celui de la phase cubique CGO 80/20, a=5,47 Å, déterminé à partir de poudres polycristallines (fiche JCPDS 01-080-5537). Cette légère différence pourrait provenir de la mise en compression de la maille de CGO par la présence de l'argent. En outre, la taille moyenne de cristallites de CGO dans la direction [111] a été évaluée à 5,3 nm via la méthode de Scherrer. Ainsi, le film Ag-CGO 4 Pa 35 mA est nanocristallin et l'introduction d'argent dans le film perturbe légèrement la cristallisation de CGO sans l'empêcher complétement. De plus, un pic large est perceptible à 33,96°. Ce dernier n'appartient ni aux phases Ag_3O, Ag_2O et AgO étudiées en section 3.1, ni à de l'argent métallique. Ce pic non indexé pourrait correspondre à la signature du plan (300) de la phase Ag_2CO_3 du groupe d'espace P31c (Fiche JCPDS 04-017-5597). La présence du pic à 2θ=19,25 ° pourrait aussi correspondre au pic (110) du carbonate d'argent.

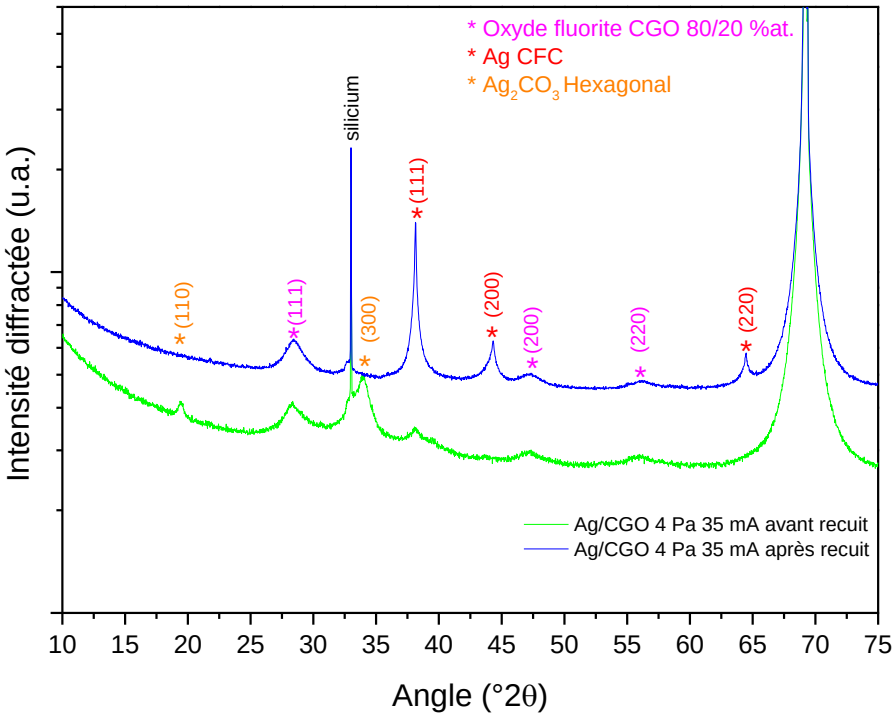


Figure V-5 : Diffractogrammes X du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant et après traitement thermique.

Après recuit, les pics de la phase s'apparentant à Ag_2CO_3 disparaissent et trois nouveaux pics caractéristiques de l'argent métallique apparaissent. A partir de ces derniers la détermination du paramètre de maille de la phase cubique de l'argent du système $Fm\bar{3}m$ (Fiche JCPDS 00-004-0783) à 4,08 Å a pu être effectuée. Les tailles moyennes de cristallites de CGO et d'argent après recuit ont été reportées dans le tableau V-2. D'après le tableau V-2, la taille moyenne des cristallites de CGO dans la direction [111] reste inchangée après recuit : le traitement thermique ne semble pas influencer la cristallinité de CGO. En outre, la taille moyenne de cristallites de l'argent dans la direction [111] a été estimée à 64,7 nm, ce qui est 12 fois plus élevée que la taille moyenne des cristallites de CGO.

Essai	Paramètre de maille CGO avant recuit (Å)	Paramètre de maille CGO après recuit (Å)	Taille de cristallite CGO [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite CGO [111] après recuit (nm)	Paramètre de maille Ag avant recuit (Å)	Paramètre de maille Ag après recuit (Å)	Taille de cristallite Ag [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite Ag [111] après recuit (nm)
Ag-CGO 4 Pa 35 mA	5,40	5,40	5,3	5,2	Ø	4,08	Ø	64,7

Tableau V-2 : Tailles moyennes de cristallites et paramètres de maille d'Ag et de CGO dans le film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant et après traitement thermique.

Des analyses EDS ont permis de calculer le ratio massique, Rm (cf. section 2.7 pour une explication de Rm), pour le film Ag-CGO 4 Pa 35 mA. Ce dernier a été reporté dans le tableau V-3 et a été estimé à 65 %. Nous avons vu dans la section 4.2.1 que pour obtenir un ratio Rm de 69 % avec un film Ag-YSZ à 4 Pa, il fallait appliquer un courant de 50 mA. Cette différence notable entre les deux systèmes vient du fait que les vitesses de pulvérisation et de déposition de CGO à 4 Pa sont inférieures à celles d'YSZ pour un même ensemble de paramètres générateur (800 mA et rapport cyclique=91,25%) et un même débit d'O_2 introduit (2,5 Nccm). En effet, à 4 Pa, la vitesse de déposition de CGO est de 110 nm/h à alors que celle d'YSZ est de 298 nm/h. De surcroît, nous observons que CGO cristallise pour un ratio de Rm de 65 % alors que l'étude de l'influence de l'ajout d'argent dans des films d'YSZ réalisée dans la section 4.2.4 a révélé que les pics de la zircone yttriée disparaissent pour un ratio Rm de 21 %. Ainsi, CGO cristallise plus facilement qu'YSZ pour des conditions d'élaboration identiques et, surtout, la structure fluorite de CGO semble mieux résister à l'incorporation d'argent dans les films. Nos résultats ne permettent toutefois pas de définir si l'argent pénètre ou non dans la maille de ces composés.

La résistance carrée du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA a été évaluée avant et après traitement thermique (cf. tableau V-3). Les valeurs de la résistance carrée du film estimées avant et après recuit se situent entre 450 et 4500 Ω/□, le recuit n'induit pas une chute importante de la résistivité électronique malgré la formation d'argent métallique. Ces valeurs de résistances carrées sont comparables aux valeurs de 2265-4530 Ω/□ du film Ag-YSZ 4 Pa 50 mA avec un ratio Rm=69 %. Pour des ratios Rm compris entre 65 et 69 % aucun changement de résistivité électronique n'est discernable entre les films à base de CGO et ceux à base d'YSZ.

Composite	Ratio massique EDS, Rm (%)	Résistance carrée avant recuit à 298,15 K (Ω/□)	Résistance carrée après recuit à 298,15 K (Ω/□)
Ag/CGO 4 Pa 35 mA	65	3100-4500	450-4500

Tableau V-3 : Evolution de la résistance carrée du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant et après traitement thermique.

5.2.2.2. Observations microstructurales au MEB avant/après traitement thermique

Dans la partie précédente, le film Ag-CGO 4 Pa 35 mA a été caractérisé par DRX, résistivité 4 pointes et MEB-EDS avant et après traitement thermique. Cette sous-partie étudie la morphologie du film au MEB en vue de surface et en coupe transverse.

Sur la figure V-6, sont représentés 2 clichés de microscopie électronique à balayage du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA pour une même zone d'observation avant et après recuit obtenus dans un MEB environnemental (HR-MEBE) (conditions : Pression d'air de 200 Pa, montée en

température 12 °C/min et palier 7200 s à 350 °C). Nous observons une forêt de bâtonnets se terminant par des dômes caractéristiques d'une zone de croissance de type M « matchstick » du diagramme de zones de structures proposé par Messier [3]. Après recuit, les colonnes sont toujours présentes et sont plus fines, laissant des espaces inter-colonnaires plus importants qu'avant recuit. Nous pouvons supposer que ce changement de microstructure est lié à la décomposition de la phase inconnue et à l'apparition de l'argent métallique observées par DRX. Ici, l'hypothèse de la décomposition de la phase Ag_2CO_3 en argent métallique, CO_2 et O_2 (cf. Equation V-1) est séduisante puisque le volume molaire d'Ag_2CO_3 est de 45,35 cm^3/mol (22,675 cm^3/mol d'Ag) alors que celui de l'argent métallique n'est que de 10,25 cm^3/mol.

$$2Ag_2CO_3 \rightarrow 4Ag + 2CO_2 + O_2 \qquad \text{Equation V-1}$$

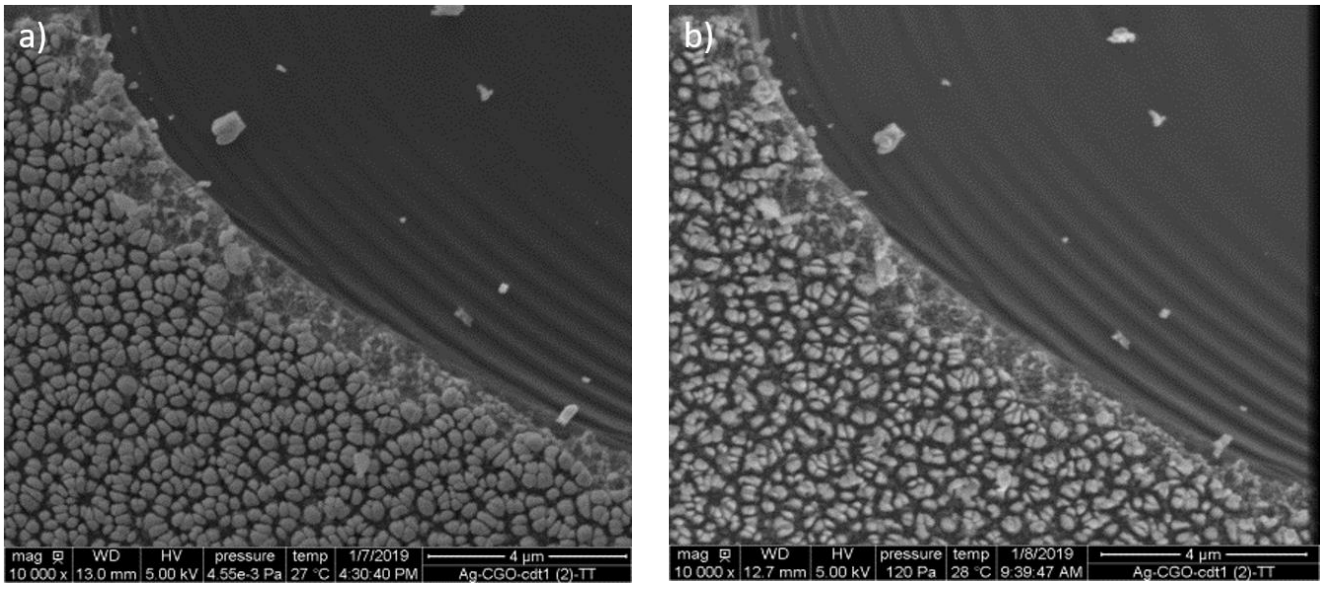


Figure V-6 : Micrographies HR-MEBE de la surface d'un film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant recuit a) et après recuit in situ b) dans la même zone d'observation.

En outre, l'amincissement des colonnes s'accompagne d'une migration de l'argent en surface. En effet, l'argent forme des clusters en surface après recuit comme le montrent les micrographies réalisées en HR-MEBE à 159 °C et 350 °C des figures V-7 a) et V-7 b), respectivement. Des vidéos réalisées en HR-MEBE ont permis de vérifier la diffusion en surface de l'argent en tête de colonnes et la coalescence des grains d'argent entre eux. En outre, nous pouvons remarquer sur la figure V-7 a) que la morphologie de surface est stable jusqu' à 159 °C Il est intéressant de noter que les carbonates d'argent et les oxydes d'argent se décomposent thermiquement pour former de l'argent métallique au-delà de 155 °C [4].

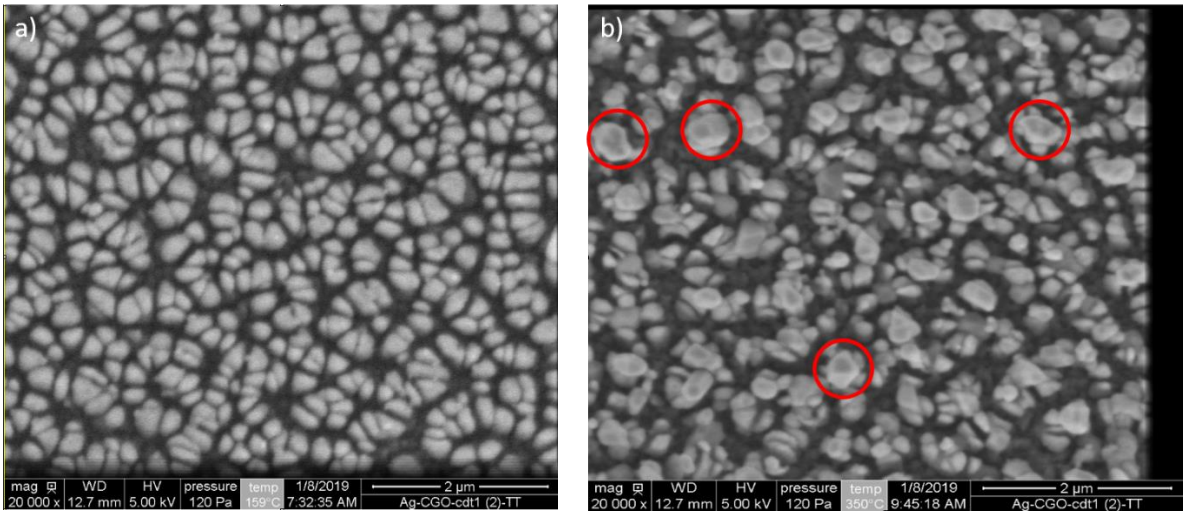


Figure V-7 : Micrographies HR-MEBE du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA à 159 °C a) à 350 °C avec coalescence d'argent en surface b). Les micrographies ont été prises dans la même zone d'observation.

La figure V-8 montre un film Ag-CGO 4 Pa 35 mA en coupe transverse. Sur ce cliché, une morphologie poreuse est visible, cette dernière est constituée de nano-colonnes d'environ 850 nm de longueur qui croissent sur une couche dense de 200 nm. Ces nano-colonnes voient leur diamètre augmenter depuis leur base vers le sommet. La présence d'une couche dense avait déjà été observé sous les films Ag-YSZ avec une morphologie de type « asperges » évoqués dans la section 4.2.2. P.Vilasi avait également remarqué dans ses travaux de thèse l'apparition d'une couche dense sous les nanofils Ag/$LaCoO_3$ et Ag(Ce)/$LaCoO_3$ [5]. En outre, à partir de lignes de profils EDS, il a été remarqué que la teneur en argent augmente au sein des colonnes depuis leur base jusqu'à leur sommet. Il faut toutefois modérer cette observation par le fait que les photons X collectés proviennent de l'ensemble de la poire d'interaction et de plusieurs plans images. Il est donc nécessaire de confirmer ce résultat par des analyses de chimie locale, par exemple en STEM-EDS sur des colonnes isolées.

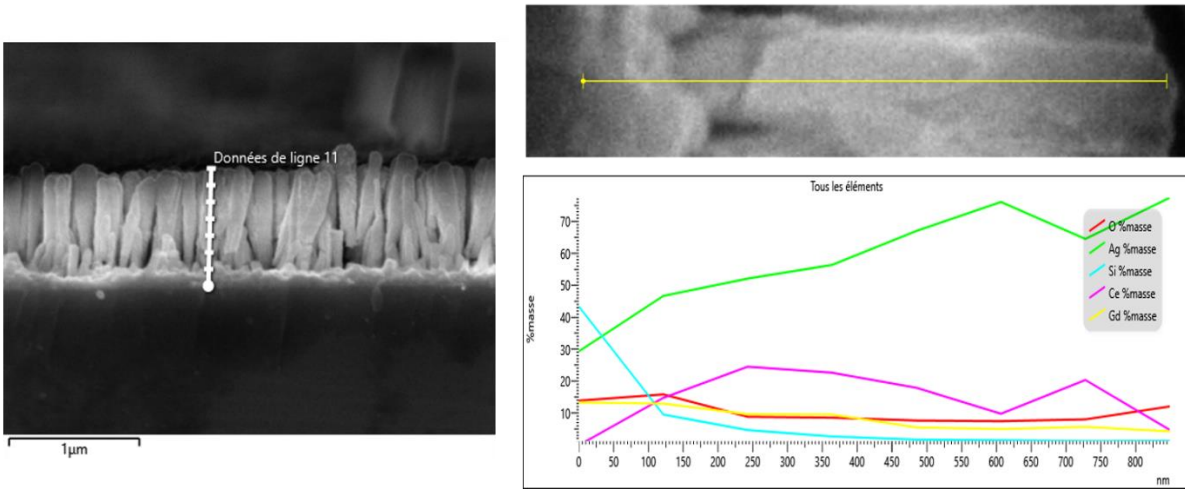


Figure V-8 : Profil de concentration élémentaire EDS d'une colonne du film Ag-CGO 4 Pa 35 mA obtenu à partir d'une coupe transverse observée au MEB XL30 S FEG.

La densité de nano-colonnes a été estimée à partir d'une micrographie de surface en électrons secondaires obtenue sur le microscope XL30 S FEG comme l'illustre la figure V-9. Le cliché en SE a été traité avec l'aide du logiciel de traitement d'images *ImageJ*. Après seuillage de la photo MEB présentée en figure V-9 b), 3517 fils ont été comptés sur une surface de 110,52 µm² ce qui correspond à une densité de 32 nano-colonnes par µm².

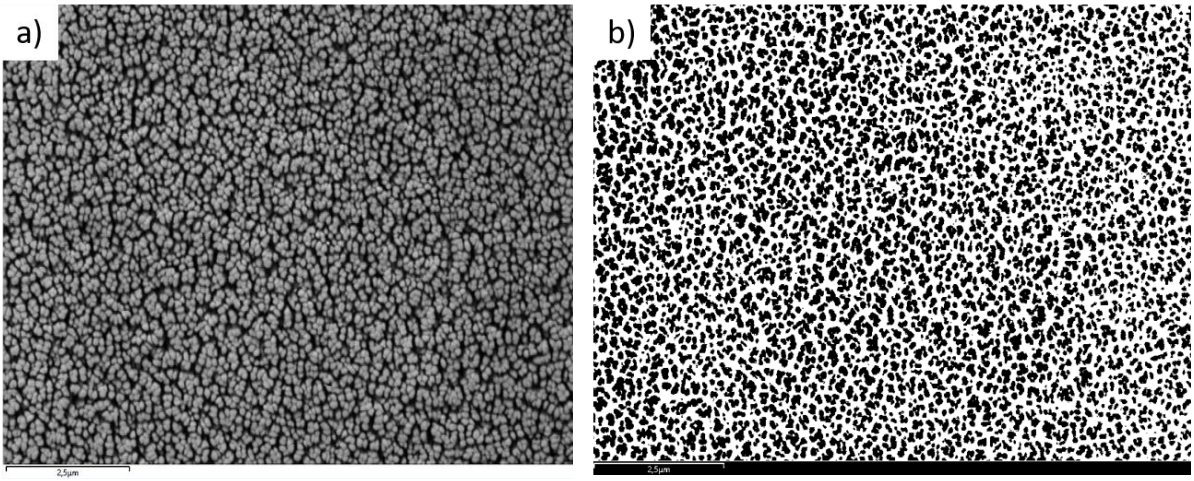


Figure V-9 : Observation d'un film Ag-CGO 4 Pa 35 mA en SE au MEB XL30 S FEG a) et cliché correspondant seuillé puis binarisé via imageJ b).

5.2.2.3. Observations nanostructurales au MET avant/après traitement thermique

Cette sous-partie résume les résultats que nous avons obtenus en analysant par MET à haute résolution un film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant et après traitement thermique à 350 °C/2h sous air.

La figure V-10 présente 3 clichés obtenus en STEM en champ sombre (HAADF) et champ clair (BF). A partir des nombreux fragments de colonnes observables sur la figure V-10 a), la largeur moyenne des fils a pu être estimé à 91 nm et la longueur moyenne des colonnes à 777 nm. La longueur moyenne des colonnes estimées au MET est du même ordre de grandeur que celle estimée au MEB (~850 nm). Un fragment de colonnes a pu être isolé et observé en champ clair (cf. figure V-10 b)). En zoomant sur ce brin, figure V-10 c), nous apercevons des nanoparticules de tailles inférieures à 10 nm constellant la périphérie de la colonne. Ces dernières pourraient correspondre à de l'argent.

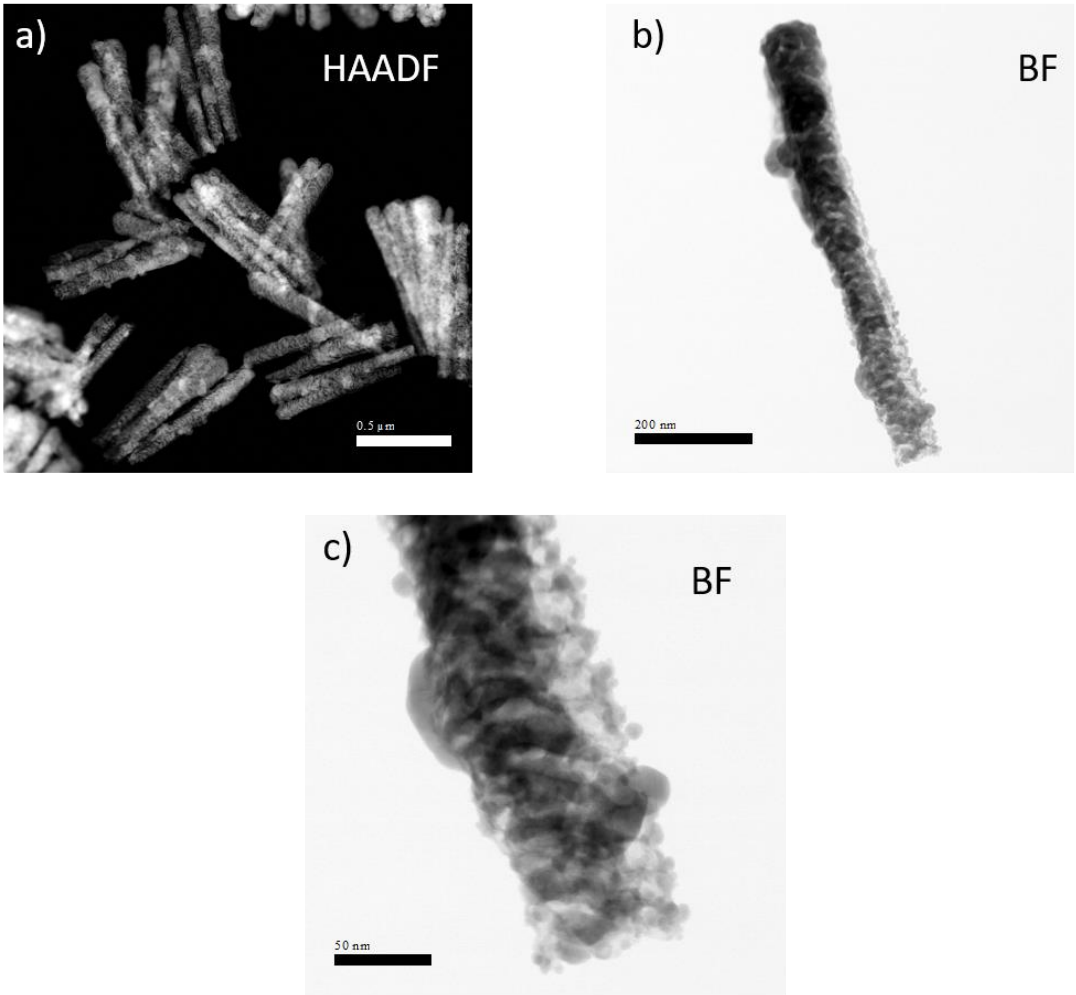
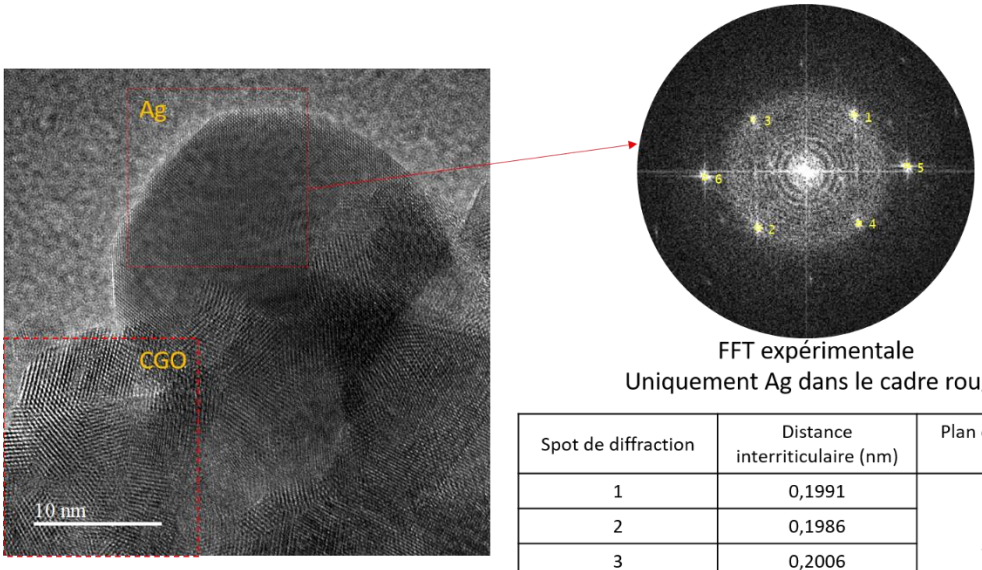


Figure V-10 : Images STEM de fragments d'un film Ag-CGO 4 Pa 35 mA avant traitement thermique en champ sombre (HAADF) a) et en champ clair (BF) b) et c).

Pour s'en assurer, des clichés en HRMET ont été réalisés sur le brin, voir figure V-11. La nanoparticule en surface du brin est bien de l'argent métallique selon le cliché de diffraction électronique obtenu à partir de la transformée de Fourier Rapide (FFT) réalisée sur cette zone. En effet, les distances interreticulaires des plans (020) et (200) de l'argent ont pu être indexées. A proximité de cette zone, des domaines de cohérences de CGO d'une taille proche de 5 nm sont visibles. Cette taille est en accord avec l'estimation de la taille moyenne de cristallites de CGO faite en DRX. Ces observations confirment qu'un film nanocomposite Ag/CGO a bien été formé.



FFT expérimentale
Uniquement Ag dans le cadre rouge

Spot de diffraction	Distance interriticulaire (nm)	Plan de diffraction (hkl)
1	0,1991	Ag (020)
2	0,1986	
3	0,2006	
4	0,1983	
5	0,1451	Ag (220)
6	0,1459	

Figure V-11 : Image HRMET et cliché de diffraction électronique correspondant du composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA avant traitement thermique.

Le brin de colonne isolé caractérisé en STEM-BF et HRMET a également été analysé chimiquement par STEM-EDS de manière à rendre compte de la répartition des éléments dans ce brin. La figure V-12 présente les cartographies élémentaires obtenues. Comme attendu, la colonne est constituée de 4 éléments : le cérium, le gadolinium, l'oxygène et l'argent. Les compositions massiques des éléments présents dans le brin de colonne dans les trois zones d'analyses (A, B et C) ont été reportées dans le tableau V-4. La zone A étant plus large correspond au sommet de la colonne, la zone B correspond au centre et la zone C correspond à la base. Le bas du brin (zone C) est riche en cérium et oxygène, donc en CGO, et l'argent est présent à 73,25 % m. La concentration en argent augmente à 83,64 %m. dans la zone B, puis à 91,33 % au niveau de la zone A. Cette analyse confirme l'existence d'un gradient de la teneur en argent au sein d'une colonne comme il a été montré à partir des lignes de profils EDS faite au MEB dans la section 5.2.2.2. De plus, la cartographie EDS confirme que les nodules qui parsèment la colonne sont très riches en argent, ce qui corrobore les observations faites sur le cliché HRMET de la figure V-11.

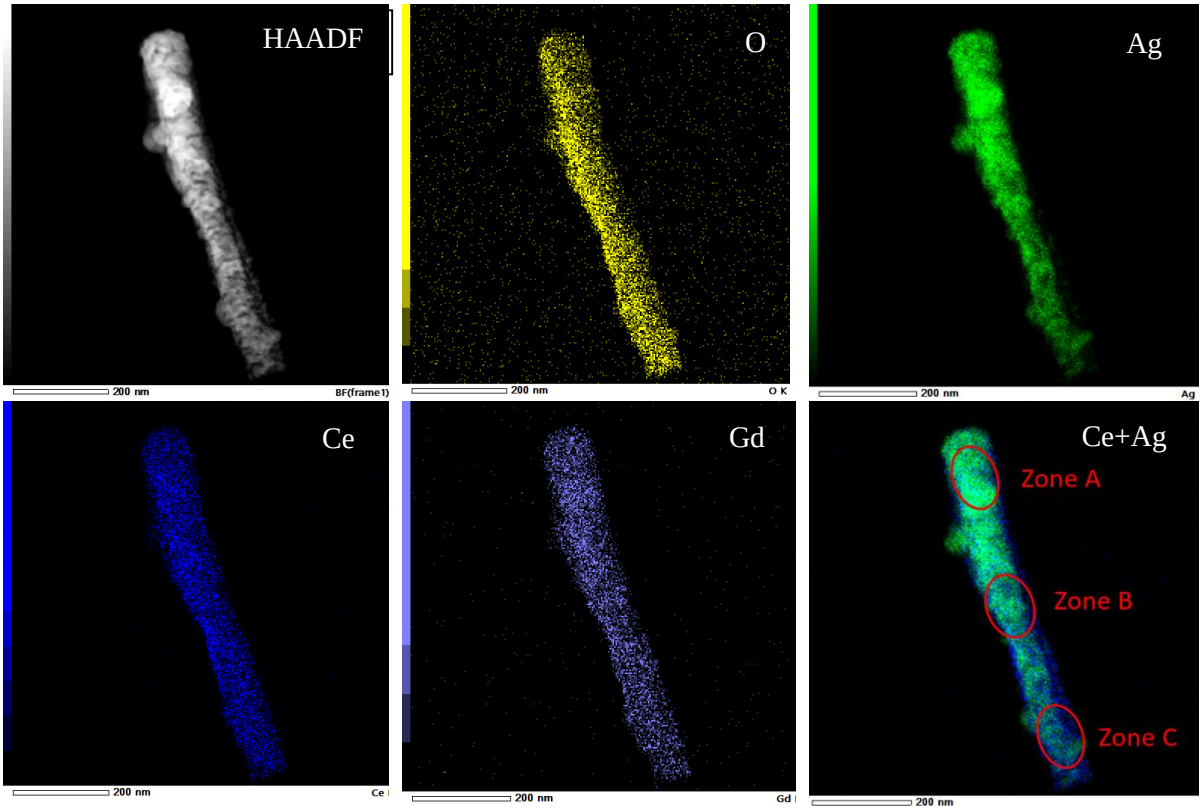


Figure V-12 : Cartographie STEM-EDS de morceaux du film Ag/CGO 4 Pa 35 mA avant traitement thermique.

Zone	%m.O	%m.Ag	%m.Ce	%m.Gd
A	0,97	91,33	5,61	2,09
B	2,27	83,64	10,76	3,33
C	4,37	73,25	17,36	5,03

Tableau V-4 : Compositions massiques évaluées en STEM-EDS du composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA avant traitement thermique dans les trois zones sélectionnées.

Le même film a été recuit (350 °C/2h sous air) puis observé en STEM afin de caractériser l'évolution de la microstructure dans des conditions thermiques proches de celles envisagées pour la réalisation des tests de catalyse. La figure V-13 présente des clichés STEM en champ sombre (HAADF) et champ clair (BF) de brins de colonnes. L'observation montre une évolution de l'organisation : une phase de fort numéro atomique moyen, apparaissant en clair et sombre, respectivement sur l'image champ sombre et sur l'image en champ clair, lie les colonnes entre elles. Afin de déterminer la nature chimique de cette phase, des cartographies élémentaires ont été réalisées en STEM-EDS, voir figure V-14, et des analyses de compositions chimiques via des pointés EDS ont été effectuées sur trois zones (A, B et C), voir tableau V-5. Au sein d'une même colonne, l'argent est moins présent avec 66,03 %m. dans la zone A correspondant au bas d'une colonne que dans la zone B avec 91,14 % m. correspondant au sommet de cette colonne. Un gradient de concentration en argent persiste après le recuit. La zone C, quant à elle, pointe la phase liant les deux têtes de colonnes et est constituée d'argent presque pur avec plus de 98,98 %m. Ces observations appuient les observations faites en HR-

MEBE en section 5.2.2.2. qui suggéraient l'existence d'un phénomène de diffusion de l'argent au sein des colonnes et de sa coalescence en tête de colonnes.

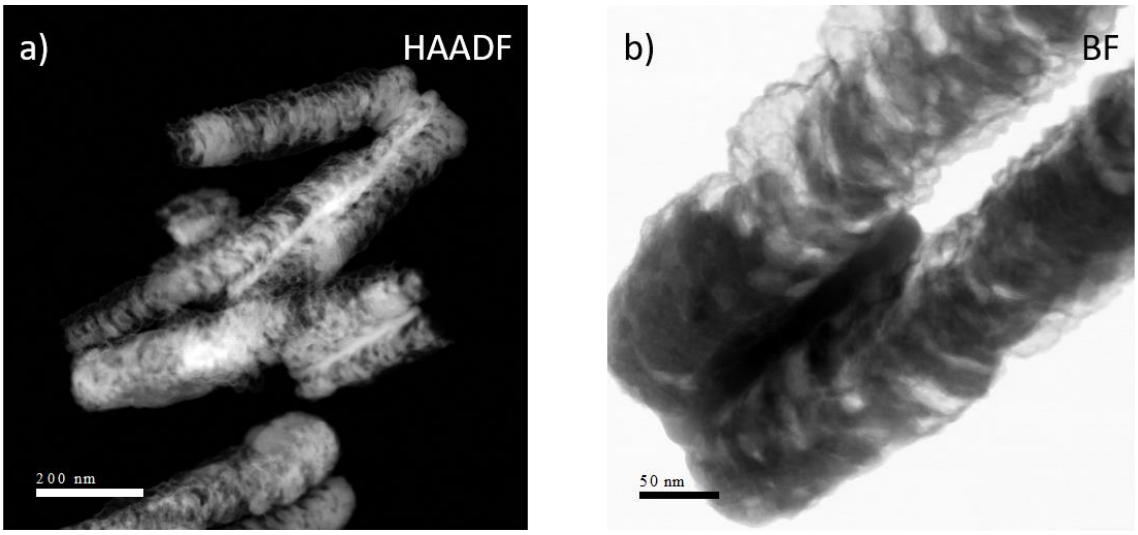


Figure V-13 : Images STEM Ag/CGO 4 Pa 35 mA après traitement thermique en champ sombre (HAADF) a) et en champ clair (BF) b).

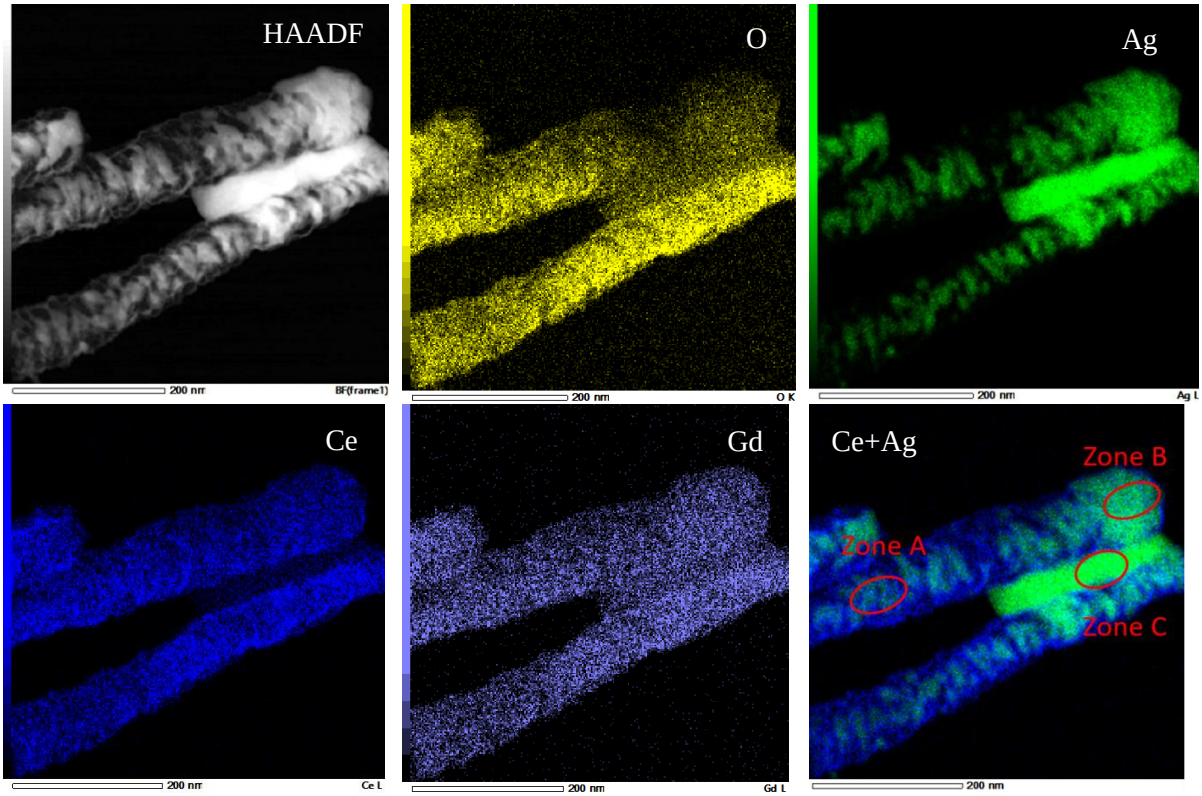


Figure V-14 : Cartographies STEM-EDS de morceaux du film Ag/CGO 4 Pa 35 mA après traitement thermique.

Zone	%m.O	%m.Ag	%m.Ce	%m.Gd
A	6,89	66,03	21,13	5,94
B	1,03	91,14	6,25	1,58
C	0,32	98,98	0,58	0,13

Tableau V-5 : Composition massique évaluée en STEM-EDS du composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA après traitement thermique.

5.2.3. Etude du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA

5.2.3.1. Diffraction des rayons X et mesures de la résistance carrée avant/après traitement thermique

Après avoir étudié le nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 35 mA dans les parties précédentes nous allons dorénavant caractériser le film Ag-CGO 4 Pa 70 mA. La différence entre les deux films vient des conditions d'élaboration, le premier composite étant fabriqué avec un courant appliqué de 35 mA sur cible d'argent alors que pour le second film un courant de 70 mA est appliqué sur la cible de métal noble. De cette manière, en doublant le courant appliqué la teneur en argent dans les films Ag-CGO doit augmenter.

Les diffractogrammes X du film Ag-CGO 4 Pa 70 mA avant et après recuit (350 °C/2h sous air) ont été reportés sur la figure V-15. A l'état brut de dépôt, le diffractogramme présente les pics caractéristiques des plans (110), ($\bar{1}\bar{1}2$), (300), (220), ($\bar{3}\bar{1}1$), ($\bar{2}\bar{2}2$) de la phase Ag_2CO_3 et d'autres pics n'ayant pas pu être indexés. Les pics non indexés ne correspondent pas non plus aux phases Ag_3O, Ag_2O et AgO développées dans la section 3.1. Les paramètres de maille a et c de la phase hexagonale d'Ag_2CO_3 ont été évalués avec EVA et valent a= 9,08 Å et c=6,51 Å. Une bosse très large à 2θ=28,6 ° est perceptible, cette dernière pourrait correspondre au pic (111) de CGO. Après recuit, tous les pics du carbonate d'argent disparaissent et trois pics de diffraction des plans (111), (200) et (220) de la phase d'argent CFC apparaissent. La taille moyenne des cristallites d'argent dans la direction de croissance a été reportée dans le tableau V-6 et estimée à 48,3 nm avec la méthode de Scherrer, ce qui est légèrement inférieur à 64,7 nm pour le composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA. De plus, après recuit, plusieurs pics de la phase CGO sont observables, montrant que sa cristallinité se développe. Cette phase est orientée préférentiellement dans la direction [111] et possède un paramètre de maille a=5.41 Å (cf. tableau V-6), légèrement inférieur à celui de la phase cubique CGO 80/20, a=5.47 Å. Cette différence pourrait provenir de la compression de la maille de CGO avec l'ajout d'argent dans le film (r_{Ag}=144 pm, r_{Ce}=185 pm). En outre, la taille moyenne des cristallites dans la direction [111] de CGO a été évaluée à 4,7 nm via la méthode de Scherrer. Ces résultats confirment qu'un film composite Ag/CGO nanocristallin bi-phasique à base d'argent et de CGO à bien été formé. Il sera intéressant d'en déterminer l'organisation micro- et nano-structurale.

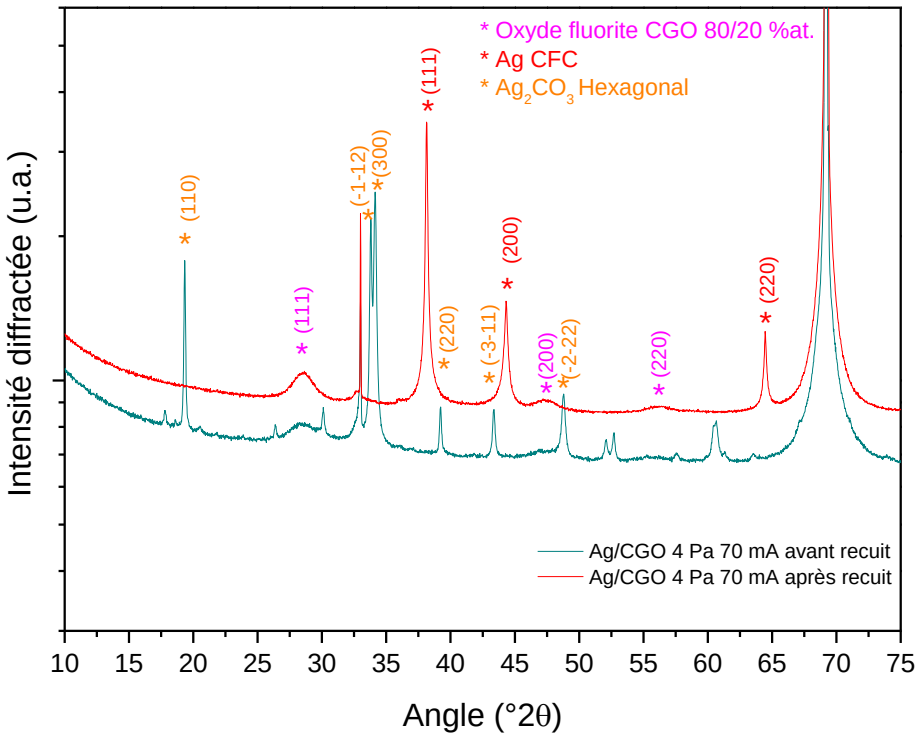


Figure V-15 : Diffractogrammes X du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant et après traitement thermique.

Essai	Paramètre de maille CGO avant recuit (Å)	Paramètre de maille CGO après recuit (Å)	Taille de cristallite CGO [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite CGO [111] après recuit (nm)	Paramètre de maille Ag avant recuit (Å)	Paramètre de maille Ag après recuit (Å)	Taille de cristallite Ag [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite Ag [111] après recuit (nm)
Ag/CGO 4 Pa 70 mA	Ø	5,41	Ø	4,7	Ø	4,08	Ø	48,3

Tableau V-6 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de maille d'Ag et de CGO dans le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant et après recuit.

Des analyses EDS ont permis de calculer le ratio massique pour les films composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA et 35 mA (cf. tableau V-7). Pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA, le ratio Rm a été évalué à 80 %, soit une composition massique en argent de 71 % m., comparé à Rm=65 % soit une composition massique en argent de 60,8 % m. pour le composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA. En doublant le courant sur la cible d'argent lors des synthèses, la teneur en argent dans le film est augmentée de 14 %. La fraction volumique d'argent dans Ag/CGO 4 Pa 70 mA après recuit a été estimée à 0,62 à partir de la masse de film, des pointés EDS et des densités théoriques de l'Ag CFC et de la phase fluorine CGO.

La résistance carrée du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA a également été évaluée (cf. tableau V-7) par la méthode 4 pointes. Avant recuit, le film présente une résistance carrée de

136 000 Ω/□, ce qui est très élevée. Par contre, après recuit la résistance carrée chute d'un facteur 30 222 pour atteindre 4,5 Ω/□, soit une résistivité électronique de $5{,}85.10^{-4}$ Ω.cm. En augmentant de 14 % la teneur en argent dans le composite Ag/CGO 4Pa 70 mA par rapport au composite Ag/CGO 4 Pa 35 mA, la résistance carrée chute d'un facteur 100. Ce comportement semble particulièrement intéressant pour l'application visée.

Composite	Ratio massique EDS, Rm avant recuit(%)	Résistance carrée avant recuit à 298,15 K (Ω/□)	Résistance carrée après recuit à 298,15 K (Ω/□)	Résistivité électronique après recuit à 298,15 K (Ω.cm)
Ag/CGO 4 Pa 35 mA	65	3100-4500	450-4500	Ø
Ag/CGO 4 Pa 70 mA	80	136 000	4,5	$5{,}85.10^{-4}$

Tableau V-7 : Evolution de la résistance carrée des films Ag/CGO 4 Pa 35 et 70 mA après traitement thermique et résistivité après traitement thermique pour le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA.

5.2.3.2. Observations microstructurales au MEB avant/après traitement thermique

Compte tenu des résultats présentées dans la section précédente, le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA semble prometteur pour une application en électrocatalyse. Il possède en effet une conductivité élevée après recuit, présente de l'argent sous forme métallique et une phase CGO cristallisée. Dans cette section, la morphologie de ce film est étudiée par MEB. Sur la figure V-16, sont présentés deux clichés haute résolution de la surface du film sur une même zone d'observation avant et après recuit, *in situ*, en HR-MEBE mA (conditions HR-MEBE : Pression :120 Pa (air), montée en température 12 °C/min et palier 7200 s à 350 °C). A 21 °C, le film présente des crevasses en surface dont la largeur moyenne avoisine les 30 nm et, après recuit *in situ*, le film s'ouvre et les crevasses deviennent des vallées dont la largeur moyenne s'élève à 90 nm. Malheureusement, il n'a pas été possible d'évaluer la porosité des films minces par porosimétrie mercure ou par BET Krypton étant donnée la faible quantité de matière disponible. En effet, les masses des films synthétisés dans ce travail de recherche dépasse rarement le milligramme (NB : A 4 Pa, 1 µm Ag/CGO~8.10^{-4}g) alors qu'une masse supérieure à la dizaine de mg aurait été nécessaire. Toutefois, la densité expérimentale des films peut être évaluée par la technique de pesée. Effectivement, pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA, la densité expérimentale vaut 3,83 $g.cm^{-3}$, ce qui est légèrement supérieur à 3,52 $g.cm^{-3}$ pour le composite nano-colonnaires Ag/CGO 4 Pa 35 mA. Les deux composites Ag/CGO présentent des valeurs de densité bien inférieure à celle de l'argent (10,49 g/cm3) et de CGO (7,2g/cm3) prises séparément.

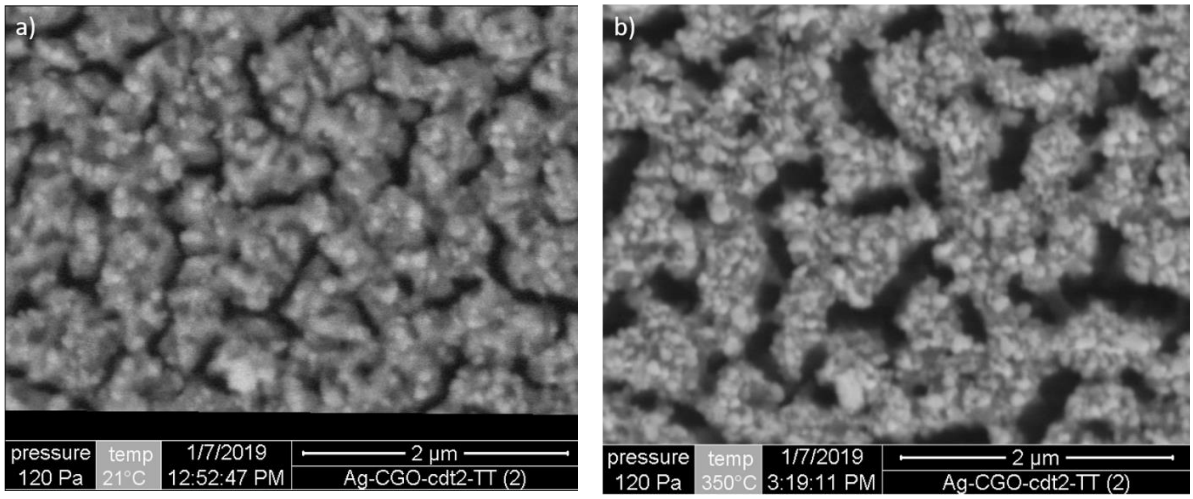


Figure V-16 : Micrographies HR-MEBE du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) et après recuit in situ à 350 °C b) dans la même zone d'observation.

De plus, la perte de masse induite par le recuit du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA a été mesurée (cf. tableau V-8) et s'élève à 2.10^{-4}g. Cette perte de masse relativement importante peut s'expliquer par la décomposition thermique du carbonate d'argent en argent avec dégagement du carbone sous forme de CO_2 et de l'oxygène sous forme d'O_2 pour des températures supérieures à 300 °C[6].

Cermet	Masse avant recuit (s=1,95 cm²) / g	Masse après recuit (s=1,95 cm²)/ g	Perte de masse après recuit / g
Ag/CGO 4 Pa 70 mA	$8,7.10^{-4}$ +/- 1.10^{-5}	$6,3.10^{-4}$ +/- 1.10^{-5}	$2,4.10^{-4}$ +/- 10^{-5}

Tableau V-8 : Perte de masse du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA après traitement thermique.

La figure V-17 montre, les coupes transverses du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant et après recuit observées en SE et BSE. L'épaisseur mesurée est de1173 nm +/- 2nm. En outre, le composite contient des microporosités distribuées dans toute l'épaisseur (figure V-17 a)). Elles sont conservées après recuit (figure V-17 c)). De plus, les images BSE avant recuit (figure V-17 b)) ne présentent pas de fluctuations de nuances de gris sur la tranche de l'échantillon, montrant que les éléments lourds sont bien distribués sur l'épaisseur. Enfin, après recuit (figure V-17 d)), des nanoparticules probablement constituées d'argent métallique apparaissent en clair et sont distribuées sur l'épaisseur de la coupe transverse. Le diamètre de ces particules est compris entre 50 et 100 nm. Selon toute vraisemblance, le recuit a permis de faire croître des nanoparticules d'argent et les tailles de ces dernières sont en accord avec la taille moyenne des cristallites évaluée par la méthode de Scherrer dans la section 5.2.3.1.

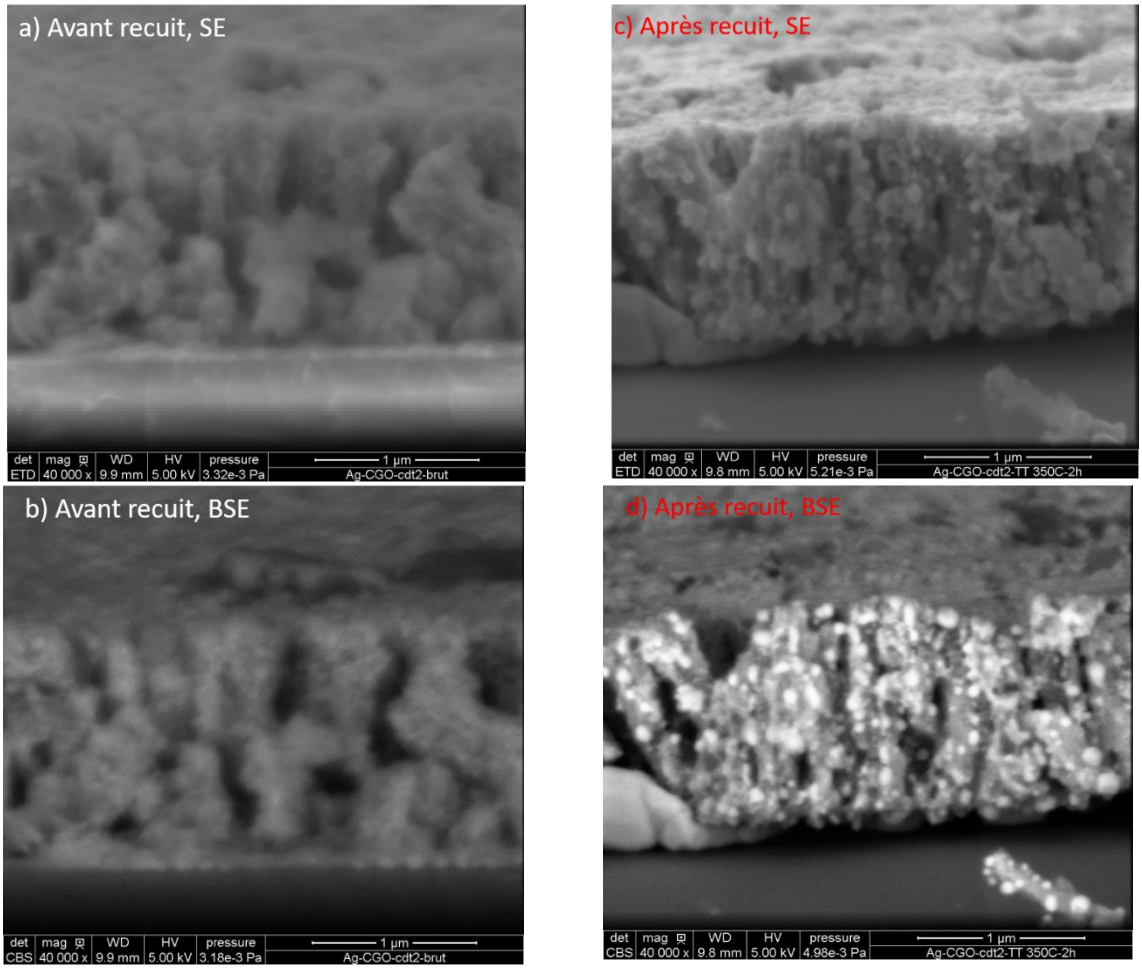


Figure V-17 : Coupes transverses d'un film Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit en SE a) en BSE b) et après recuit in situ en SE c) et BSE d).

5.2.3.3. Caractérisations SIMS et XPS avant/après traitement thermique

Afin de pousser plus en avant l'analyse du film composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA, il a été caractérisé par SIMS et XPS avant et après traitement thermique. Des profils de concentrations élémentaires mesurés à l'aide du SIMS sur le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA ont été représentés sur la figure V-18. Même si l'intensité de l'argent monte très légèrement et celle du cérium diminue en s'approchant de la surface après recuit (figure V-18 b)). L'intensité des différents éléments ne semblent pas évoluer significativement au cours du traitement thermique. Cette analyse ne révèle donc pas de diffusion apparente des espèces sur l'épaisseur de la couche mince. Néanmoins, le carbone voit son intensité chuter d'un facteur 100 et l'oxygène d'un facteur 10 après recuit, même si nous sommes en limite de détection. En accord avec les conclusions faites dans les sections précédentes, ces variations s'expliquent par la décomposition du carbonate d'argent en argent métallique.

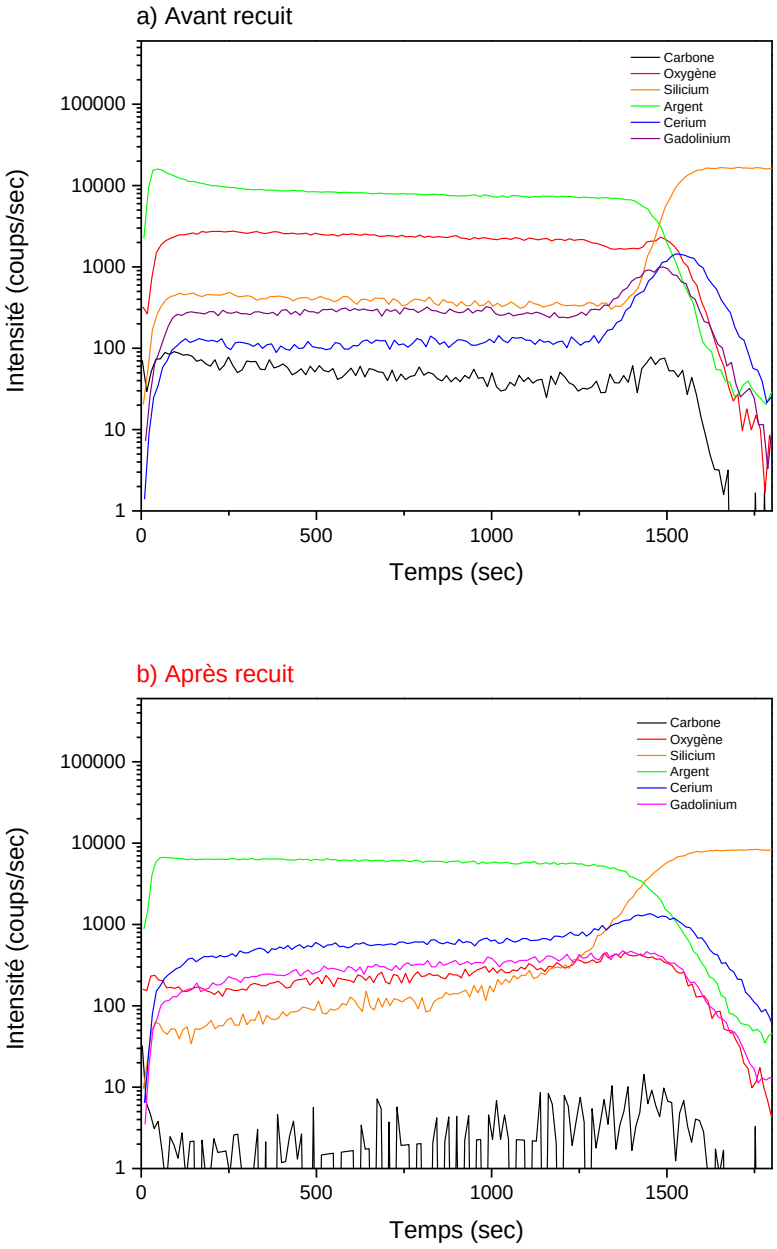


Figure V-18 : Profils de concentrations élémentaires obtenus en SIMS du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) et après recuit 350 °C/2h sous air b).

Les spectres XPS du niveau C-1s enregistrés entre 280 et 295 eV sont représentés sur la figure V-19 pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA, avant recuit (figure V-19 a)) et après recuit (figure V-19 b)). Les positions et compositions atomiques des différentes contribution C-1s ont été reportées dans le tableau V-9. Sur la figure V-19 a) deux contributions dominent. La première C-(C,H), caractéristique des liaisons des hydrocarbones, est présente à 58,57 % alors que la contribution CO_3^{2-},caractéristique des carbonates, est présente à 29,55 % . Après recuit la contribution C-(C-H) augmente pour atteindre les 77,98 % alors que la contribution CO_3^{2-} chute à 5,61 %. Cette forte diminution de CO_3^{2-}est due à la décomposition d'Ag_2CO_3 durant la

phase de recuit.

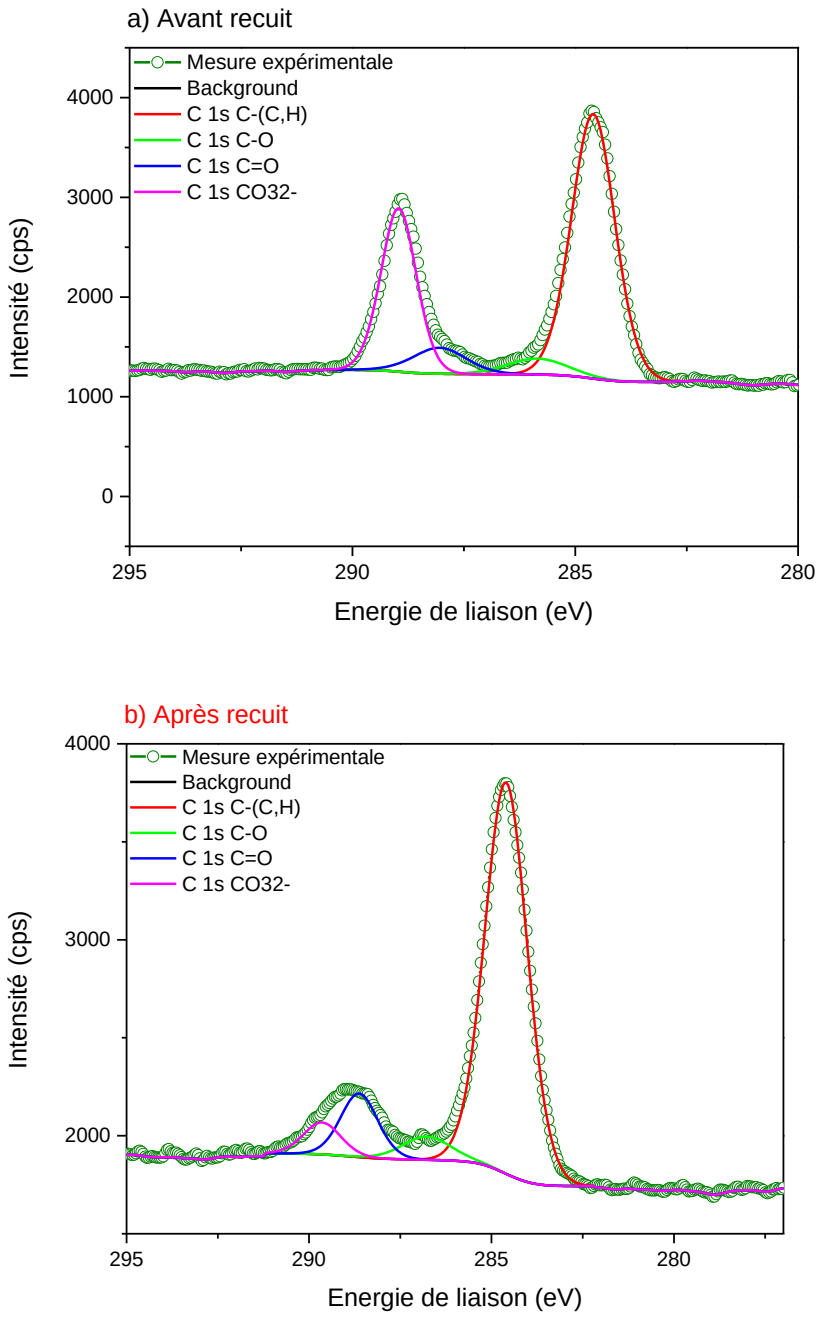


Figure V-19 : Spectres XPS au niveau C-1s du film composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) et après recuit 350 °C/2h sous air b).

Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant traitement thermique		
Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
C 1S C-(C,H)	284,600	58,57
C 1S C-O	285,863	4,81
C 1S C=O	288,041	7,07
C 1S CO_3^{2-}	**288,976**	**29,55**
Ag/CGO 4 Pa 70 mA après traitement thermique (350 °C/2h sous air)		
Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
C 1S C-(C,H)	284,597	77,98
C 1S C-O	286,783	5,29
C 1S C=O	288,633	11,12
C 1S CO_3^{2-}	**289,633**	**5,61**

Tableau V-9 : Positions et concentrations atomiques des pics XPS de niveau C-1s du film composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant et après traitement thermique.

Sur la figure V-20, sont représentés les spectres XPS du niveau Ag-3d mesuré entre 365 et 380 eV pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit (figure V-20 a)) et après recuit (figure V-20 b)). Du fait du couplage spin-orbite, une levée de dégénérescence intervient sur ce niveau de cœur 3d de l'argent. Les positions en énergie de liaison des différentes contributions 5/2 et 3/2 ont été reportées dans le tableau V-10. Avant recuit (figure V-20 a)) le pic Ag 3d 3/2 présente des contributions des degrés 1 et 0 de l'argent avec des concentrations atomiques égales à 18,84 % pour le degré 1 et 21,14 % pour le degré 0. Le pic Ag 3d 5/2 présente aussi ces contributions de l'argent avec des concentrations atomiques égales à 28,29 % pour le degré 1 et 31,73 % pour le degré 0. La présence de ces deux contributions confirme que l'argent est présent sous forme métallique et sous forme de carbonate d'argent.

Après traitement thermique (figure V-20 b)), seule la contribution du degré 0 de l'argent est présente pour le pic Ag 3d 5/2 et Ag 3d 3/2 avec une concentration atomique de 60,02 % pour 3d 5/2 et 39,98 % pour 3d 3/2. La décomposition d'Ag_2CO_3 en argent métallique élimine les ions Ag^+ présents sous forme de carbonate pour laisser place à seulement de l'Ag (0). Ces résultats sont bien en accord avec la présence de carbonate d'argent avant recuit qui se décompose thermiquement au court de recuit. La différence de volume molaire entre Ag_2CO_3 (22,68 cm^3/mol d'Ag) et l'argent métallique (10,28 cm^3/mol) est responsable de l'ouverture de la microstructure du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA déjà déduite à partir des résultats de DRX et HR-MEBE.

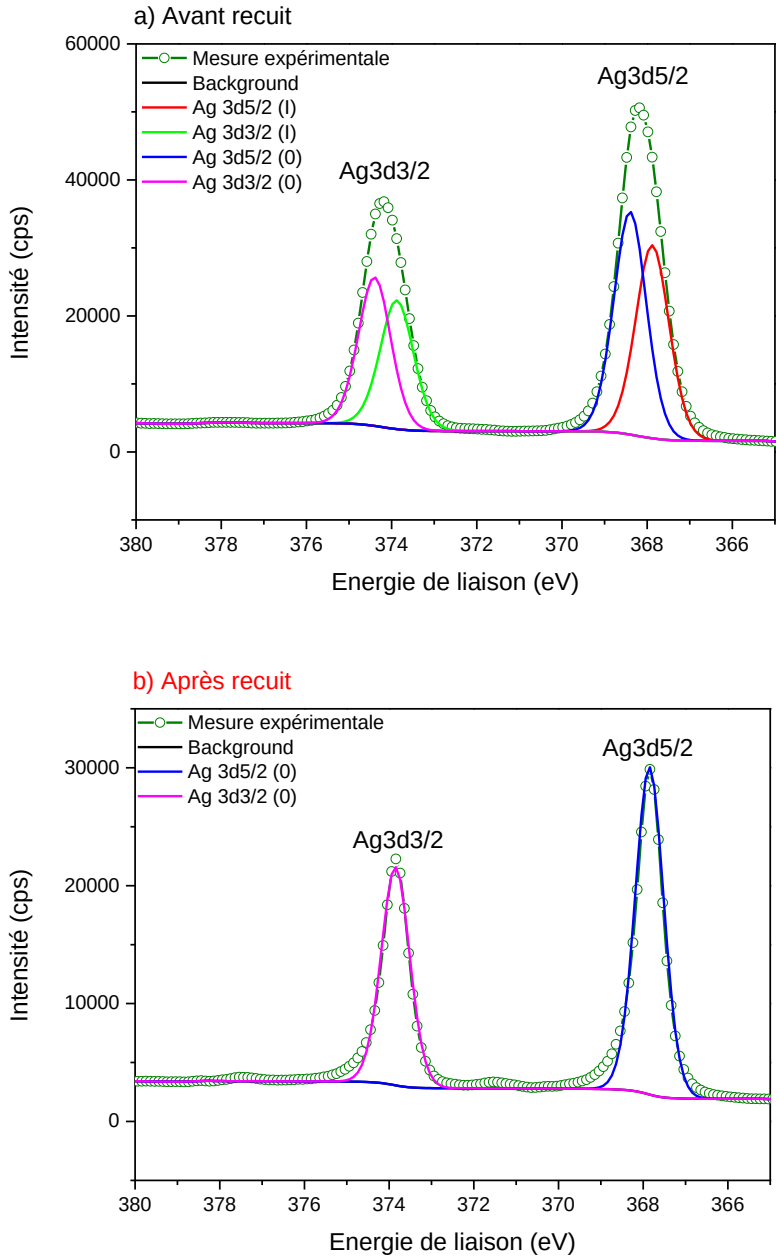


Figure V-20 : Spectres XPS au niveau Ag-3d du film composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) et après recuit à 350 °C/2h sous air b).

Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant traitement thermique		
Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
Ag 3d5/2 (I)	367,877	28,29
Ag 3d3/2 (I)	373,877	18,84
Ag 3d5/2 (0)	368,405	31,73
Ag 3d3/2 (0)	374,405	21,14
Ag/CGO 4 Pa 70 mA après traitement thermique (350 °C/2h sous air)		
Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
Ag 3d5/2 (0)	367,868	60,02
Ag 3d3/2 (0)	373,868	39,98

Tableau V-10 : Positions et concentrations atomiques des pics XPS du niveau Ag 3d du film composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA avant et après traitement thermique.

5.3. Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA

La section précédente a proposé une caractérisation détaillée du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur silicium (100). Dans cette partie, la caractérisation du film déposé sur pastille CGO 80/20 est proposée. Il est également testé pour son comportement catalytique en conditions d'époxydation de l'éthylène.

La figure V-21 représente le recto et le verso d'une pastille CGO/20 de diamètre 18,7 mm revêtue en configuration 3 électrodes à l'aide du porte-substrats avec masques conçu spécifiquement pour ce travail de recherche et présenté en section 2.1.8. Sur le recto, est déposée l'électrode de travail constituée du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA d'épaisseur 1190 nm +/- 2 nm alors que sur le verso une électrode de référence et une contre électrode en or d'épaisseur 144 nm +/- 20 nm ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

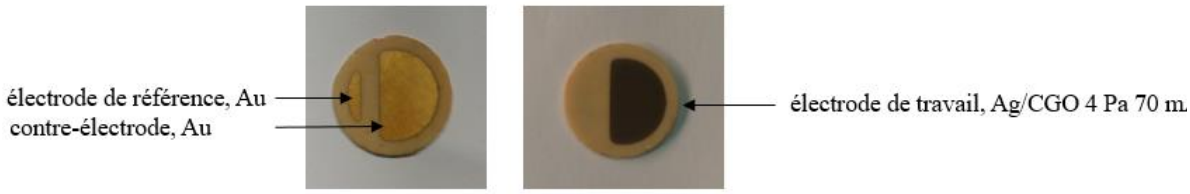


Figure V-21 : Pastille CGO revêtue en configuration 3 électrodes.

5.3.1. Caractérisations matériaux du composite déposé sur pastille de CGO

La figure V-22 montre les diffractogrammes X du film déposé sur CGO et sur silicium. D'après cette figure, le composite Ag/CGO sur pastille présente les deux pics de diffraction des plans (110) et ($\bar{1}\bar{1}2$) de la phase Ag_2CO_3. Le changement de substrat n'influence donc pas l'existence du carbonate d'argent dans le film brut de dépôt. Par contre, l'intensité des pics est plus importante sur silicium. Ceci semble indiquer que la cristallisation de cette phase est plus compliquée sur CGO.

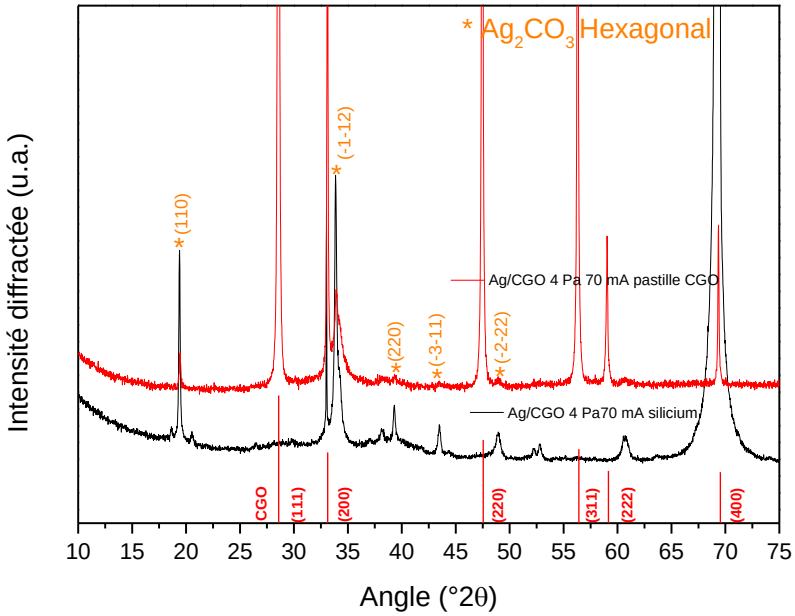


Figure V-22 : Diffractogrammes X du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur CGO et sur Si.

Le composite déposé sur pastille a été observé au MEB en ultra haute résolution comme l'illustrent les micrographies MEB de la figure V-23. D'après la figure V-23 a), le film brut de dépôt présente une morphologie ouverte faisant penser à la topographie d'un cerveau. La surface du film n'est pas plane, les différences de profondeurs de champ perceptibles sur la figure V-23 a) sont dues à la rugosité importante des pastilles CGO 80/20. De plus, sur la figure V-23 b), des nanoparticules peuvent être observées à la surface du film.

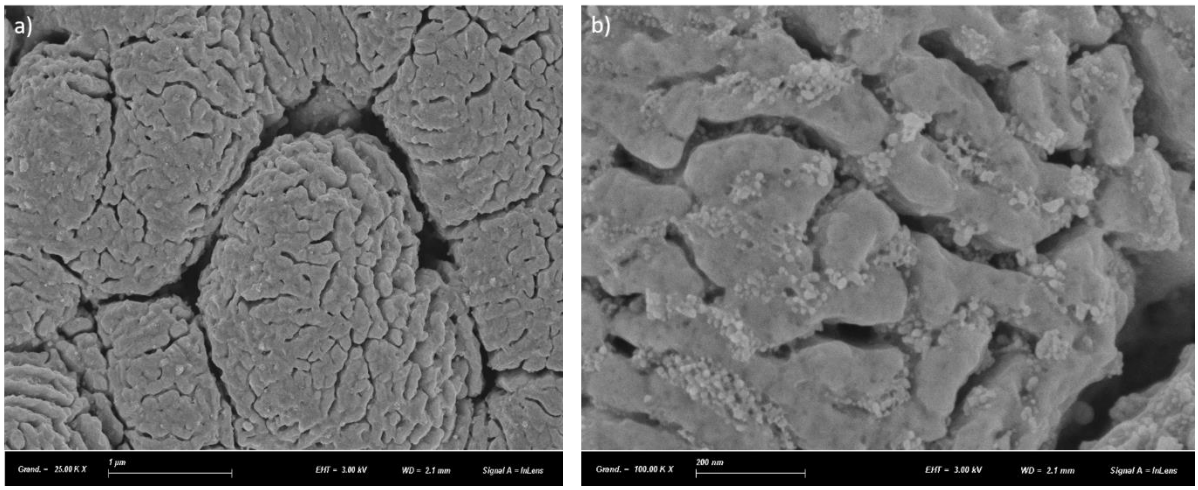


Figure V-23 : Micrographies MEB de la surface du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA observées avec des grandissements de 25 000 a) et 100 000 b).

A partir des mesures EDS (cf. tableau V-11) la masse moyenne de catalyseur d'argent a pu être déterminée à partir de 25 mesures de masses sur 5 pastilles différentes. Le film est composé à 80,6 % en masse d'argent (Rm=88%) ce qui correspond à 0,368 mg de catalyseur d'argent dans

l'électrode de travail, voir figure V-21. La composition massique est légèrement plus élevée que sur silicium (71 %m d'Ag) s'expliquant par une différence d'état d'usure des deux cibles Ce/Gd utilisées.

EDS	%m.O	%m.Ag	%m.Ce	%m.Gd	Masse de composite (g)	Masse d'Ag (g)
Ag/CGO 4 Pa 70 mA	7,5	80,6	9	2,9	$4,57.10^{-4}$	$3,68.10^{-4}$

Tableau V-11 : Compositions massiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur pastille de CGO.

Les pastilles revêtues ont été recuites à 350 °C sous air pendant 2 heures avant d'être insérées dans la cellule d'électrocatalyse. Cette étape, qualifiée d'activation par les spécialistes de la catalyse, permet d'assurer que le film se rapproche de son état d'équilibre correspondant à la température utilisée pour les tests de catalyse. En outre, nous avons déjà observé que pour le film déposé sur silicium la conductivité du film est grandement améliorée par cette étape. C'est également le cas sur pastille CGO, la résistance carrée chute d'un facteur 9000 pendant cette étape (cf. tableau V-12). Nous constatons par ailleurs que le comportement électrique des électrodes d'or est peu affecté par l'étape de recuit.

Résistance carrée (Ω/□) des électrodes Au avant activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) des électrodes Au après activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) Ag/CGO avant activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) Ag/CGO après activation thermique	Résistivité électronique Ag/CGO après activation thermique (Ω.cm)
0,52	0,46	544 000	62	$7,38.10^{-3}$

Tableau V-12 : Evolution de la résistance carrée de la contre-électrode et de l'électrode de travail après activation thermique (350 °C/2h sous air).

Nous avons également observé au MET le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur pastille de CGO après activation thermique et tests électrocatalytiques. Sur la figure V-24 sont représentées les cartographies élémentaires réalisées par STEM-EDS à partir d'une lame FIB. Comme dans le cas du film Ag/CGO 4 Pa 35 mA recuit (voir figure V-13 et V-14), l'argent est distribué de manière hétérogène dans le film autour du cérium et de l'oxygène. De plus, des porosités occluses et des porosités débouchantes sont clairement visibles dans toute l'épaisseur du film. Par ailleurs, les images obtenues en HRMET de la figure V-25 mettent en évidence le caractère nanocristallin du film avec des domaines de cohérences de CGO et de l'argent inférieurs à 10 nm. Ainsi, le film conserve son caractère nanocomposite bi-phasique et une porosité importante après les tests électrocatalytiques. De surcroît, sur la figure V-26, les clichés

HRMET pris entre deux bâtonnets permettent de mettre en évidence deux types de zones d'argent distribuées dans le film. En effet, une première population de cristaux d'argent est en contact intime avec CGO au sein des bâtonnets et possède des domaines de cohérences de tailles inférieures à 10 nm. Une deuxième population d'argent est située entre les colonnes sous forme de zones allongées pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètre de longueur dans la direction perpendiculaire à la surface de la pastille de CGO et de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseurs. Cette deuxième population présente des tailles de grains en accord avec la taille moyenne des cristallites d'argent évaluée par la méthode de Scherrer pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur silicium, voir section 5.2.3.1. Nous supposons que les couches verticales d'argent assurent la très bonne conductivité électronique du film. Les nanocristallites d'argent sont, quant à elles, susceptibles d'assurer une réponse catalytique (cf. chapitre 1).

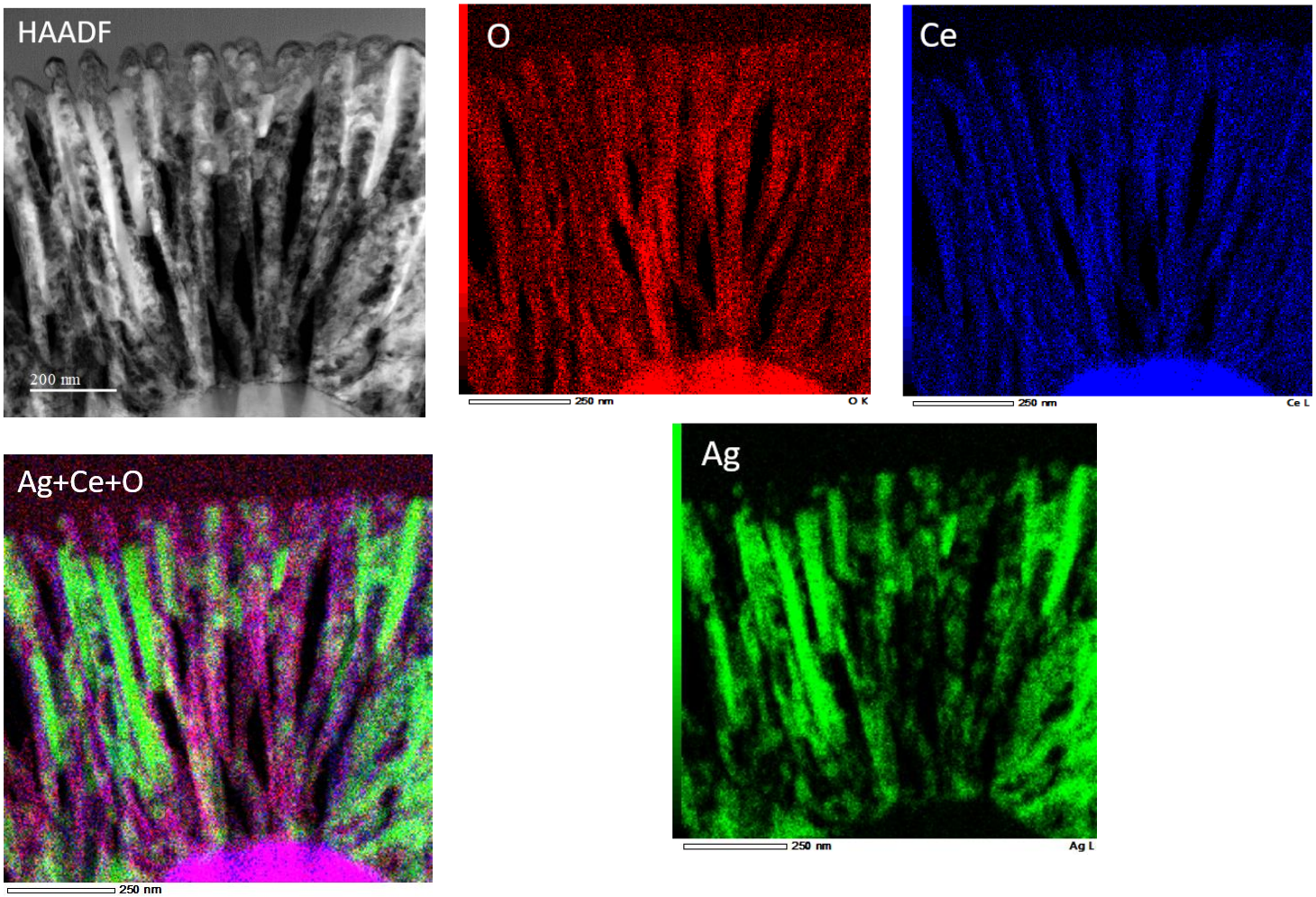


Figure V-24 : Cartographies STEM-EDS réalisées à partir d'une lame FIB extraite du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA après activation thermique et tests électrocatalytiques.

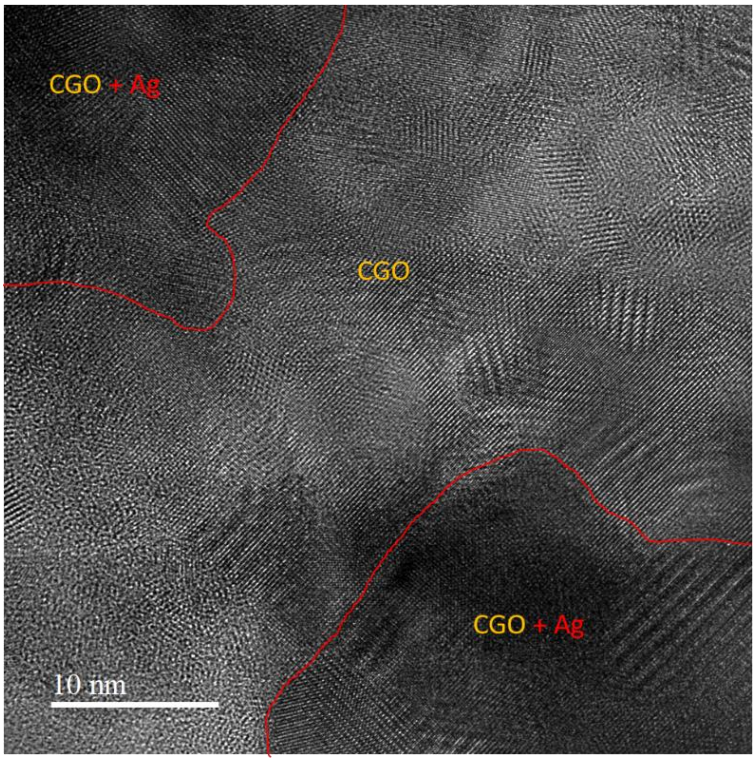


Figure V-25 : Image HRMET du film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA après activation thermique et tests électrocatalytiques.

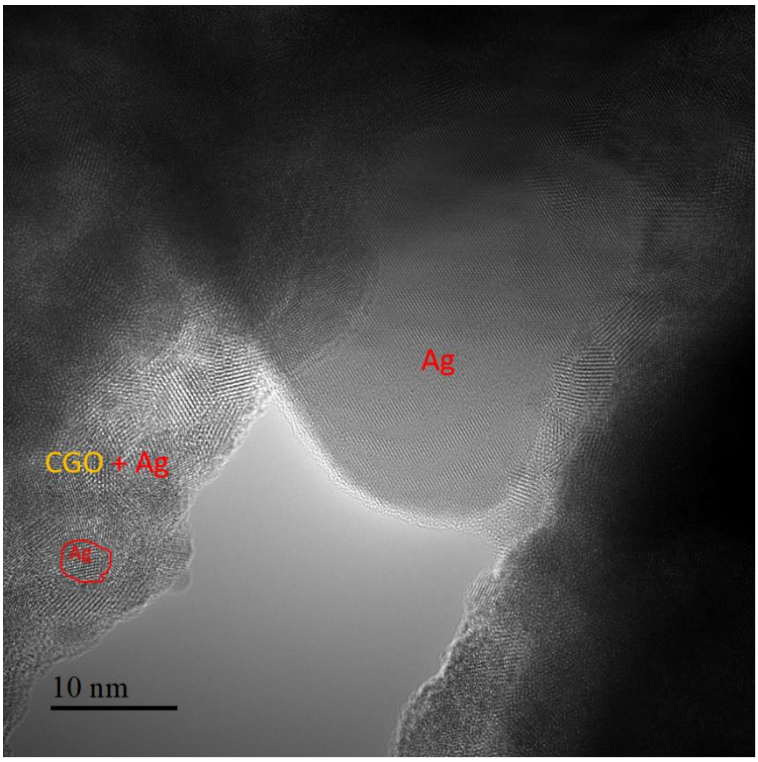
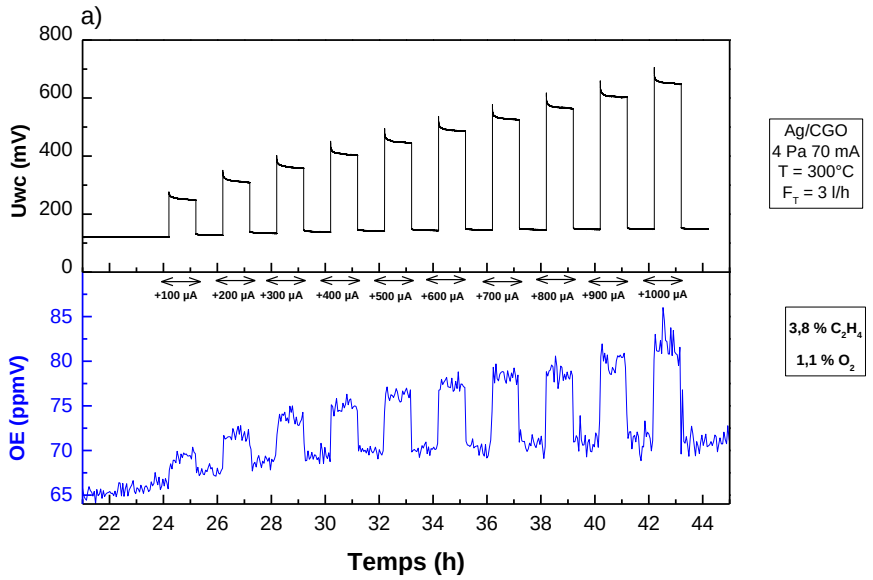


Figure V-26 : Cliché HRMET entre deux bâtonnets du film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA après activation thermique et tests électrocatalytiques.

5.3.2. Tests électrocatalytiques en condition d'époxydation de l'éthylène

Les pastilles de CGO revêtues en configuration 3 électrodes ont été testées en condition d'époxydation de l'éthylène dans un réacteur de catalyse à l'IRCELYON (cf. section 2.12) après activation thermique. Différentes conditions réactionnelles ont été utilisées en faisant varier la composition de la phase gazeuse et la température. Toutefois, nous faisons le choix de ne présenter qu'une condition correspondant à un mélange réactionnel réducteur constitué de 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 dans un gaz porteur d'hélium sous flux total 3L/h à isotherme 300 °C. La figure V-27 montre l'évolution des concentrations en oxyde d'éthylène (OE) en ppmV (figure V-27 a)) et du dioxyde de carbone en ppmV (figure V-27 b)) mesurées dans la phase gazeuse pour diverses impositions de courants entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Chaque imposition de courant dure 1 heure et le courant est incrémenté de 100 µA entre deux impositions successives. Au total, 10 impositions ont été réalisées et entre deux impositions le circuit est ouvert pendant 1 h (OCV). Plus l'imposition est élevée, plus le pic de production d'oxyde d'éthylène est important. L'augmentation de la production d'oxyde d'éthylène sous polarisation est instantanée comme en électrocatalyse (cf. loi de Faraday décrite dans le chapitre 1) et n'est pas progressive comme pour l'effet NEMCA ou EPOC [7]. Sans polarisation, la concentration en oxyde d'éthylène oscille autour de 70 ppmV et l'imposition d'un courant de 1000 µA conduit à une augmentation de la concentration produite à 81 ppmV, correspondant à une augmentation de 13,5 %. La concentration en CO_2 est aussi influencée par les impositions de courants. En effet, lorsqu' un courant est appliqué il y a une élévation quasi-instantanée de la quantité de CO_2 produite. Sans polarisation la concentration en CO_2 se stabilise autour 1467 ppmV et, lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé, la concentration s'élève à 1502 ppmV

La figure V-28 montre l'évolution de la conversion d'éthylène en oxyde d'éthylène caractéristique de l'activité catalytique à la surface du catalyseur et la sélectivité de la réaction d'époxydation de l'éthylène. Sans polarisation, la conversion se stabilise autour des 2,07 % et lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé la conversion passe de 2,07 à 2,14 %. La sélectivité vers oxyde d'éthylène est aussi influencée par les impositions de courants. Sans polarisation, la sélectivité se stabilise à 8,8 % et, lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé, elle augmente à 9,8 %. Ainsi, le film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA permet bien la conversion catalytique de C_2H_4 avec une conversion maximale de 2,14 % et offre une sélectivité vers oxyde d'éthylène maximale de 9,8 % sous une polarisation de 1000 µA dans le mélange gazeux testé.



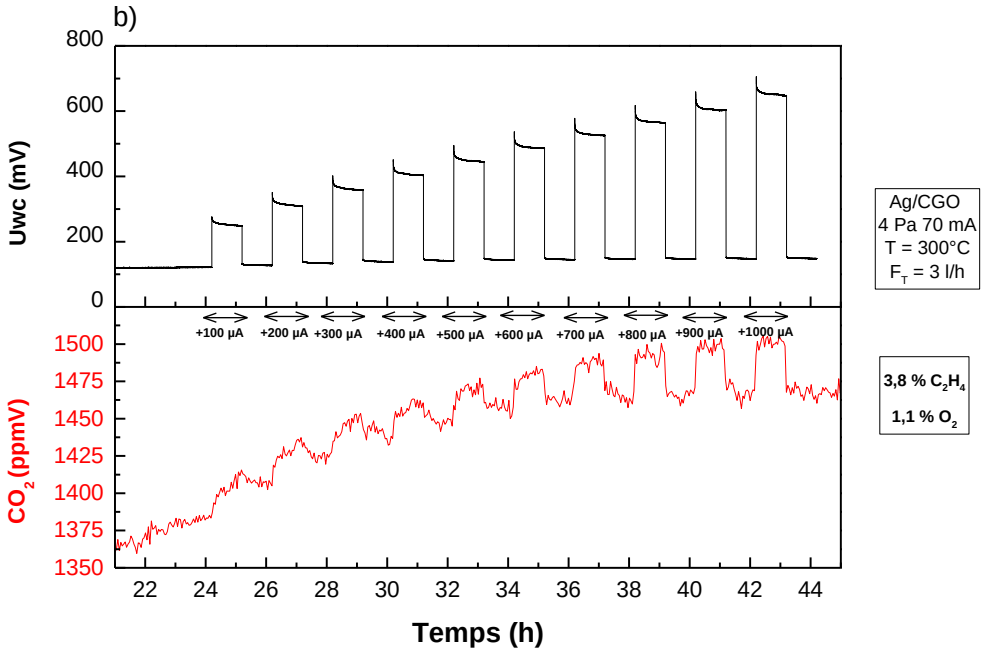


Figure V-27 : Evolution de la concentration en oxyde d'éthylène (OE) a) et dioxyde de carbone (CO_2) b) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8% C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous un flux de 3 L/h à 300 °C.

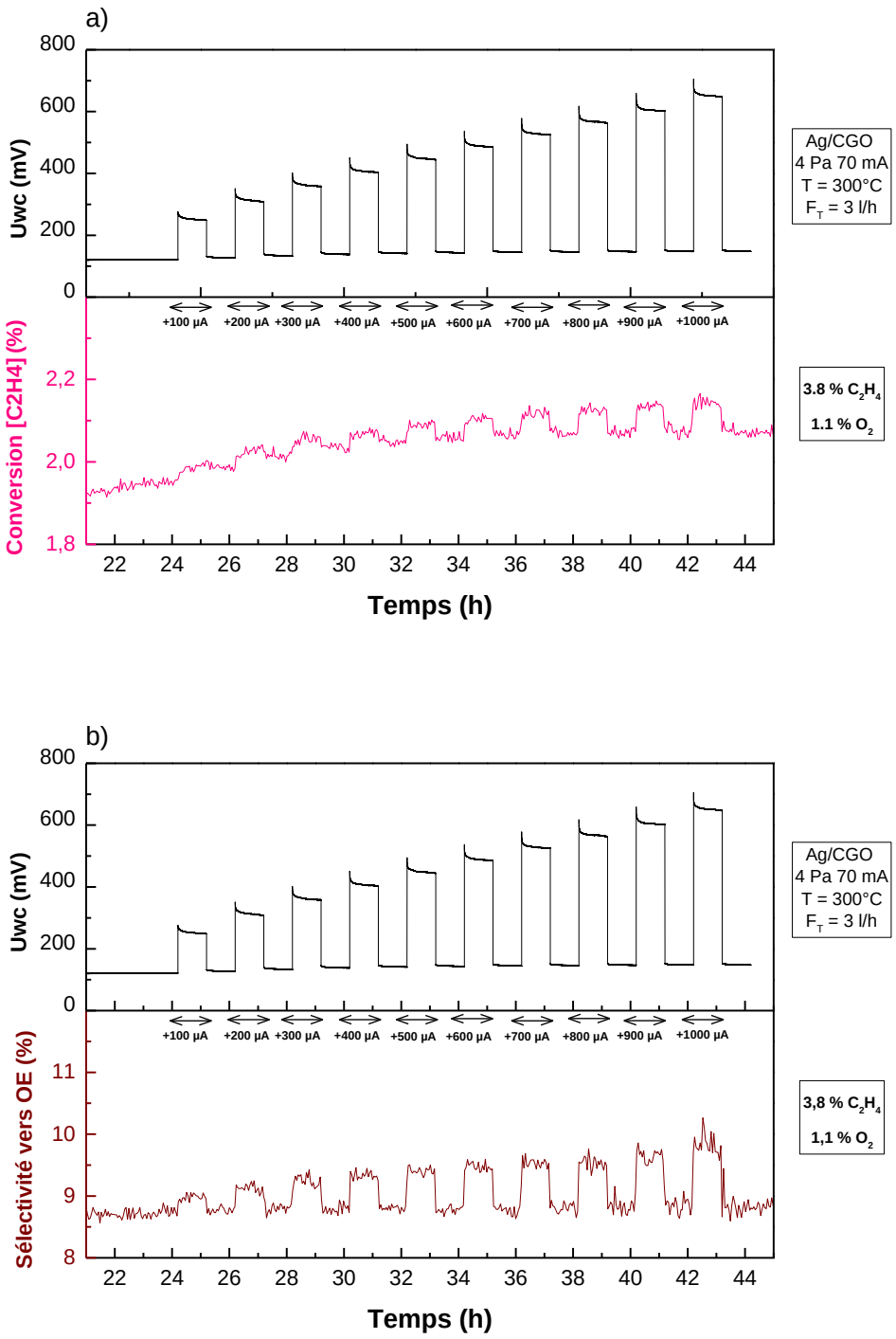


Figure V-28 : Evolution de la conversion de C_2H_4 (%) a) et de la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène (OE) b) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1% O_2 sous un flux 3L/h à 300 °C.

T. Cavoué dans son travail de thèse [8] a réalisé des tests catalytiques dans le même mélange réducteur (3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2) à l'isotherme de 300 °C avec le système Ag/YSZ (75 %m. Ag-25% m. YSZ) déposé par pinceau sur un tube YSZ (14 cm² de surface peinte). Ce système présentait un pic de sélectivité à 55 % avec une conversion de 2 %, le composite pesait 51 mg

dont 38,25 mg de catalyseur et n'était pas polarisable. Il a également testé un second système constitué d'un composite Ag/YSZ (75 %m. Ag-25%m. YSZ) déposé sur pastille d'YSZ de 18,7 mm. Le composite en question pesait 10 mg soit 7,5 mg d'argent et présentait une conversion en dessous de 2 % pour un pic de sélectivité de 35-40 %/

Dans notre cas, le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA élaboré par pulvérisation cathodique magnétron contient 80,6 % en masse d'argent, soit 0,368 mg de catalyseur sur une surface de 0,66 cm², Cela représente 100 fois moins de matière que dans le cas d'Ag/YSZ déposé sur le tube YSZ et 20 fois moins que pour le composite Ag/YSZ déposé sur pastille. Cette différence de masse de catalyseur donne un rapport sélectivité/masse catalyseur plus important pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. Une autre particularité du composite Ag/CGO 4 Pa 70 est la possibilité de polariser en configuration 3 électrodes alors que ce n'est pas le cas avec les deux composites Ag/YSZ développés dans le cadre des travaux de thèse de T. Cavoué. En effet, il est possible d'imposer un courant entre l'électrode de travail en composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA et la contre-électrode en or afin de régler le taux de conversion et la sélectivité. La résistance globale du système Ag/CGO 4 Pa 70 mA en configuration 3 électrodes résultant de la combinaison des composantes de conduction électronique et ionique a été mesurée en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et s'élève à 1300 Ω à 300 °C sous mélange réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2. Cette valeur est très faible et explique pourquoi il est possible d'appliquer des courants allant jusqu'au milliampère (cf. figure V-29).

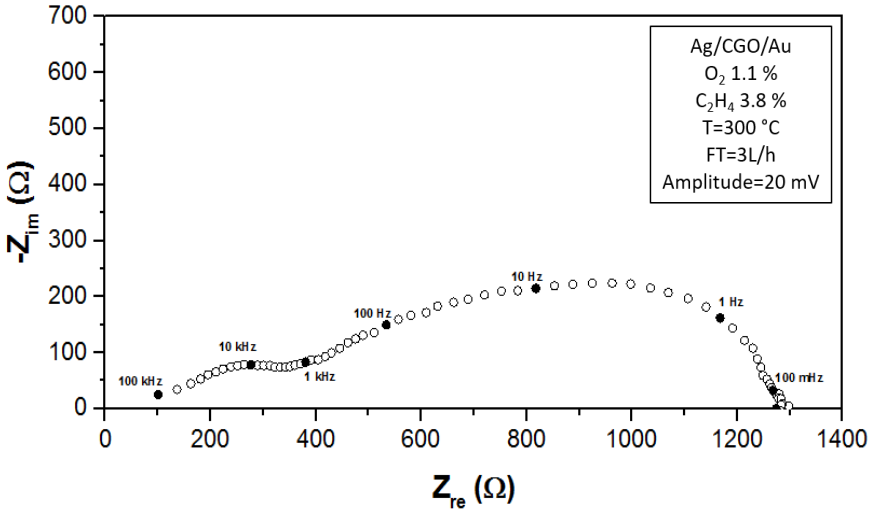


Figure V-29 : Diagramme de Nyquist collecté par spectroscopie d'impédance électrochimique dans un mélange réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 et en condition isotherme de 300 °C sur le composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA en configuration 3 électrodes.

Un moyen d'augmenter la sélectivité vers oxyde d'éthylène est de diminuer la température du milieu réactionnel et en vérifiant que la réaction d'époxydation de l'éthylène est opérante à plus faible température. Des tests à 250 et 220 °C ont été réalisés ; les résultats obtenus ont été résumés pour la conversion de C_2H_4 et la sélectivité vers OE dans le tableau V-13. Les courbes de conversion de C_2H_4 et de sélectivité vers l'oxyde d'éthylène ont la même allure que pour les figures V-27 et V-28, c'est pour cette raison qu'elles ont été reportés en Annexes.

Température	Conversion C_2H_4 ligne de base (%)	Conversion C_2H_4 max sous polarisation (%)	Sélectivité vers OE ligne de base (%)	Gain de sélectivité max sous polarisation (%)
300 °C	2,07	2,14	8,8	1
250 °C	0,88	0,95	13,26	2
220 °C	0,34	0,4	16,55	2,78

Tableau V-13 : Conversion de C_2H_4 et sélectivité vers l'oxyde d'éthylène du film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA à 300, 250 et 220 °C.

Le tableau V-13 montre que lorsque la température du réacteur de catalyse passe de 300 à 250 °C, la conversion de C_2H_4 chute de 57 % et la sélectivité vers OE passe de 8,8 à 13,26 %, soit un gain de 33,3 %. De plus, sous polarisation la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène augmente de 2 %, soit le double de l'augmentation observée à 300 °C. Enfin, lorsque la température passe de 300 à 220 °C, la conversion chute de 83%, l'activité catalytique est affaiblie avec la baisse de température. La sélectivité, paramètre jugé le plus important, augmente de 46,8 % et la polarisation de la pastille permet d'augmenter de 2,78 % instantanément la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène en appliquant 800 µA. Ainsi, de bonnes performances sont obtenues à 220 °C pour le composite Ag/CGO 4 Pa 70 en configuration 3 électrodes dont la masse de catalyseur sur une surface géométrique de 0,66 cm² est de 0,368 mg.

5.4. Conclusion partielle

Dans le chapitre 5, il a été vu que la cérine gadoliniée (CGO) cristallise spontanément sans recuit de cristallisation durant l'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron pour des pressions de travail de 0,5, 4, 7 et 11 Pa. CGO nanocristallin est formé avec des tailles moyennes de cristallites comprises entre 9 et 16 nm. De plus, pour les pressions 0,5 et 4 Pa, CGO est orientée préférentiellement selon la direction <111> et pour les conditions 7 et 11 Pa, CGO est orientée préférentiellement selon <200>. La pression 4 Pa a été sélectionnée pour l'élaboration de films composites Ag/CGO. Deux composites Ag/CGO déposés sur silicium ont été étudiés durant ce chapitre. Le premier composite, Ag/CGO 4 Pa 35 mA, ayant un ratio

Rm de 65 % soit un titre massique d'argent de 60.8 % m., présente une microstructure nano-colonnaire avec une densité de 32 colonnes /µm². Les colonnes sont constituées d'argent, de cérium, de gadolinium et d'oxygène et présentent une concentration en métal noble plus importante sur l'extérieur et en tête de colonnes. Après recuit, les colonnes s'affinent en épaisseur et l'argent coalesce au sommet des colonnes. La présence d'amas d'argent entre les têtes de colonnes a été confirmée par STEM-EDS. En outre, le recuit n'induit pas un renforcement du réseau de particules d'argent dans CGO puisque la résistance carrée reste comprise entre 450-4500 Ω/□. Le second film, Ag/CGO 4 Pa 70 mA, présente un ratio Rm de 80 % avec une composition massique d'argent de 71 % m. Le matériau présente des phases Ag_2CO_3 et CGO à l'état brut de dépôt. La signature cristalline d'Ag_2CO_3 disparaît après recuit pour laisser place à de l'argent métallique. Dans le même temps, la cérine gadoliniée cristallise à l'échelle de la DRX pour un ratio Rm de 80 % alors qu'il avait été observé dans le chapitre 4 que la signature de la phase YSZ cristallisée disparaît en DRX pour ratio Rm supérieur à 21 %. Ainsi, la structure de CGO résiste mieux à l'incorporation d'argent dans le revêtement. La décomposition du carbonate d'argent en CO_2, O_2 et Ag s'accompagne d'une perte de masse et d'une ouverture de la microstructure : Ag_2CO_3 joue le rôle d'agent porogène. Les caractérisations en HR-MEBE, SIMS et XPS ont confirmé la présence d'Ag_2CO_3 et la décomposition de cette phase après traitement thermique. De surcroît, le recuit fait chuter la résistance carrée du composite de 136 000 à 4,5 Ω/□, soit une résistivité électronique de $5{,}85.10^{-4}$ Ω.cm. Le traitement thermique a permis de créer un réseau tridimensionnel de connectivité de l'argent dans CGO rendant ainsi le composite Ag/CGO 4 Pa70 mA, dont la fraction volumique d'argent s'élève à 0,62, très conducteur électronique. Enfin, le composite le plus prometteur, Ag/CGO 4 Pa 70 mA, a été déposé sur pastille CGO 80/20 en configuration 3 électrodes, Ag/CGO//CGO//Au. Brut de dépôt, le composite présente une microstructure ouverte. Après activation thermique et tests électrocatalytiques, les cartographies élémentaires réalisées en STEM-EDS ont permis de mettre en évidence la présence de nanoporosités occluses et débouchantes dans l'épaisseur du film et le contact intime de l'argent avec CGO. L'argent forme des nanocristallites de tailles inférieures à 10 nm au contact de CGO ainsi que des amas plus gros et allongés entre les bâtonnets. Les pastilles recouvertes du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA (masse moyenne de catalyseur= 0,368 mg, surface géométrique active=0,66 cm²) ont été testées en catalyse en condition d'époxydation de l'éthylène à l'IRCELYON sous mélange réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2, F_T=3 L/h. A 300 °C la conversion de C_2H_4 s'élève à 2,07 % et la sélectivité vers oxyde d'éthylène s'élève 8,8 %. Des impositions de courants induisent des augmentations instantanées de la sélectivité et de la conversion. L'augmentation maximale de

sélectivité s'élève à 1 % sous une polarisation de 1000 µA. Il est possible d'imposer de forts courants du fait de la faible résistance du dispositif. En effet, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis d'estimer la résistance de la cellule à 1300 Ω. Finalement, les meilleures performances catalytiques ont été obtenues à 220 °C. A cette température, la conversion de C_2H_4 s'élève à 0,34 % et la sélectivité vers oxyde d'éthylène atteint 16,55 %. Les impositions de courant induisent également des augmentations de sélectivité et de conversion. Pour un courant imposé de 800 µA, un maximum de sélectivité vers l'oxyde d'éthylène de 2,78 %. a été observé. En conséquence, le prototype Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé en configuration 3 électrodes est actif pour l'époxydation de l'éthylène en électrocatalyse.

5.5. Références

[1] D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Determination of the effective electron emission yields of compound materials », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, nº 20, p. 202003, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/20/202003.

[2] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, et R. De Gryse, « Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, nº 1, p. 013301, janv. 2007, doi: 10.1063/1.2404583.

[3] R. Messier, « The nano-world of thin films », *J. Nanophotonics*, vol. 2, nº 1, p. 021995, sept. 2008, doi: 10.1117/1.3000671.

[4] W. S. Epling, G. B. Hoflund, et G. N. Salaita, « Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of Ag_2CO_3 », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, nº 12, p. 2263-2268, mars 1998, doi: 10.1021/jp980054j.

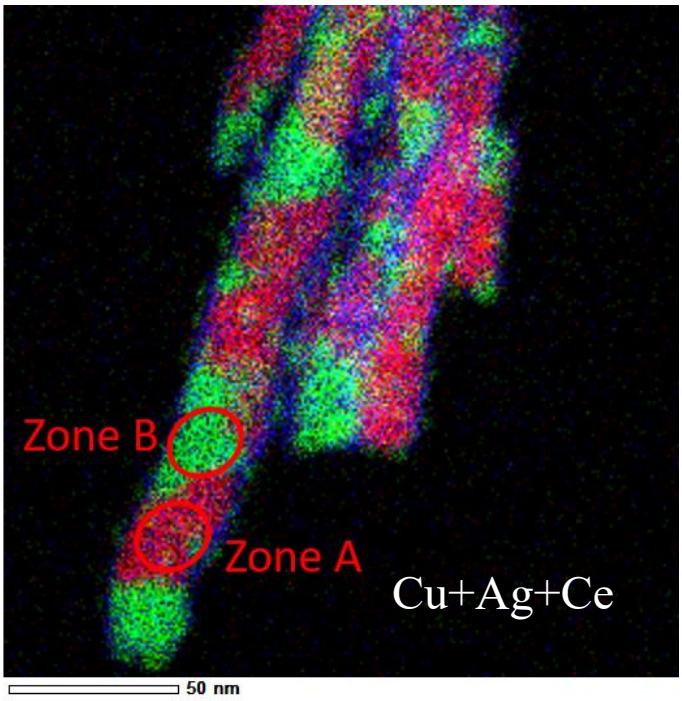
[5] P. Vilasi, « Synthèse de nouveaux catalyseurs nanostructuré à base de pérovskite de lanthane par dépôts physiques », Thèse, Besançon, 2018.

[6] G. D. Nagy, J. B. Vergette, et J. P. Connolly, « Differential Thermal Analysis Studies on Ag_2CO_3 », *Can. J. Chem.*, vol. 49, nº 24, p. 3986-3993, déc. 1971, doi: 10.1139/v71-665.

[7] D. Tsiplakides, S. Brosda, C. Pliangos, et C. Vayenas, « Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal–Support Interactions: The Unifying Role of Spillover », in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, A. Wieckowski, E. Savinova, et C. Vayenas, Éd. CRC Press, 2003.

[8] T. Cavoué, « Electrocatalyseur à base d'argent pour la promotion électrochimique de la catalyse », Thèse, Lyon, 2020.

Chapitre 6 : Nanocomposites quinaires Ag(Cu)/CGO



6. Introduction

Au sein du chapitre 5 il a été vu que le nanocomposite Ag/CGO 4 Pa Rm=88 % déposé sur pastille CGO en configuration 3 électrodes était actif pour l'oxydation de l'éthylène et qu'il était possible de promouvoir cette réaction en imposant un courant électrique au catalyseur, cette promotion étant d'autant plus prononcée que la valeur du courant est élevée. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que l'utilisation d'un alliage bimétallique cuivre-argent donne de meilleurs résultats en époxydation de l'éthylène que l'utilisation d'argent seul [1] [2]. L'utilisation du cuivre en combinaison avec l'argent a été également envisagée dans le cadre de ce projet du fais de son faible coût et de son importante abondance dans la croute terrestre. Ainsi, l'utilisation de cuivre au sein d'un catalyseur en couche mince contenant une faible quantité de matière s'inscrit parfaitement dans le cadre du projet EPOX qui vise à développer des catalyseurs à bas coût économique et environnemental pour l'époxydation de l'éthylène. Ce chapitre sera dédié à l'élaboration et la caractérisation de films composites Ag(Cu)/CGO. A partir de ces caractérisations préliminaires, le film le plus prometteur sera analysé plus en détails, puis sera déposé sur pastille de CGO 80/20 et testé en condition d'électrocatalyse de l'éthylène.

6.1. Conditions d'élaboration

Différents films du système Ag-Cu-Ce-Gd-O ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. Les débits d'argon et de dioxygène introduits dans le réacteur ont été respectivement fixés à 83 Nccm et 2,5 Nccm pour une pression de travail de 4 Pa et une distance cibles/substrats de 5 cm. Les substrats en Si (100) polis sur une face ont été nettoyés à l'éthanol et à l'acétone absolus avant d'être fixés avec de l'adhésif kapton® sur un disque en duraluminium faisant office de porte-substrats. La vitesse de rotation du porte-substrats a été fixée à 3 tours par seconde. Ceci permet d'homogénéiser les films en composition chimique et en épaisseur mais surtout d'amoindrir l'anisotropie des propriétés effectives des films qui résulterait d'une incidence préférentielle des espèces bombardant le film en croissance [3]. Lors des synthèses, la cible d'alliage Ce/Gd 80/20 % at. a été pulvérisée à l'aide d'un générateur Pinnacle + 5kW Advanced Energy en courant continu pulsé avec un temps mort, τ_{off}, de 2,5 µs et une fréquence de pulsation de 35 kHz, soit un rapport cyclique générateur de 91,25 %. La cible d'alliage Ag/Cu 50/50 % at. quant à elle a été pulvérisée en courant continu à l'aide d'un générateur MDX 500 Advanced Energy. Afin d'explorer l'influence des teneurs en argent et en cuivre sur la structure des films, le courant sur la cible Ce/Gd a été maintenu

constant à 800 mA et le courant sur Cible Ag/Cu a été réglé entre 0 et 70 mA au cours des différentes synthèses. Le tableau VI-1 présente les différentes conditions d'élaboration explorées, les tensions de décharge sont relevées pour les différentes valeurs de courant appliquées sur la cible d'argent.

Cible $Ag_{50}Cu_{50}$ % at.		Cible Ce/Gd	
Courant appliqué/ mA	Tension de décharge/ V	Courant appliqué/ mA	Tension de décharge/ V
0	0	800	162
6	277		158
12	295		159
25	325		161
35	345		160
70	385		168

Tableau VI-1 : Paramètres électriques relevés durant la co-pulvérisation d'une cible Ce/Gd et d'une cible Ag/Cu en atmosphère réactive pour former des films Ag(Cu)/CGO.

Afin de vérifier si le comportement lors de la pulvérisation en atmosphère réactive d'une cible Ag/Cu est similaire à celui d'une cible d'Ag, la tension de décharge et la perte de masse des cibles ont été suivies (voir figure VI-1) pour les conditions du tableau VI-1. Il est observé que la tension de décharge relevée sur la cible d'Ag/Cu est supérieure à celle de la cible d'argent pulvérisée avec la même valeur de courant. Ce phénomène s'explique en premier lieu par la différence des coefficients d'émission électronique secondaire entre le cuivre et l'argent, γ_{Ag}=1,325 et γ_{Cu}=1,225 à 300 V [4] et une émission d'électrons secondaires plus prononcée pour les oxydes d'argent que pour les oxydes de cuivre [5]. Une augmentation (une réduction) du coefficient d'émission électronique secondaire s'accompagne d'une réduction (augmentation) de l'impédance plasma et, donc, de la tension de décharge. Notons par ailleurs que le cuivre est plus réactif que l'argent vis-à-vis de l'oxygène et qu'une chute de coefficient d'émission électronique secondaire est observée lors de l'oxydation d'une cible de cuivre [5]. De plus, la perte de masse d'une cible d'alliage Ag/Cu est toujours inférieure à celle d'une cible d'Ag pour l'ensemble des valeurs de courant appliquées. Comme expliqué dans la section 2.2, la perte de masse mesurée est la résultante entre la quantité de matière pulvérisée et la quantité de matière formée par oxydation. La formation plus facile d'une couche d'oxyde à la surface de la cible Ag/Cu, d'une part, augmente la prise de masse globale de la cible et, d'autre part, diminue le taux de pulvérisation d'Ag et Cu du fait d'une augmentation de l'énergie de liaison de surface d'après le formalisme de Malherbe [6]. L'augmentation de la tension de décharge avec le courant appliqué sur la cible provient du fait que l'énergie de bombardement doit

augmenter pour assurer un flux d'ions Ar^+ croissant qui bombardent la cible.

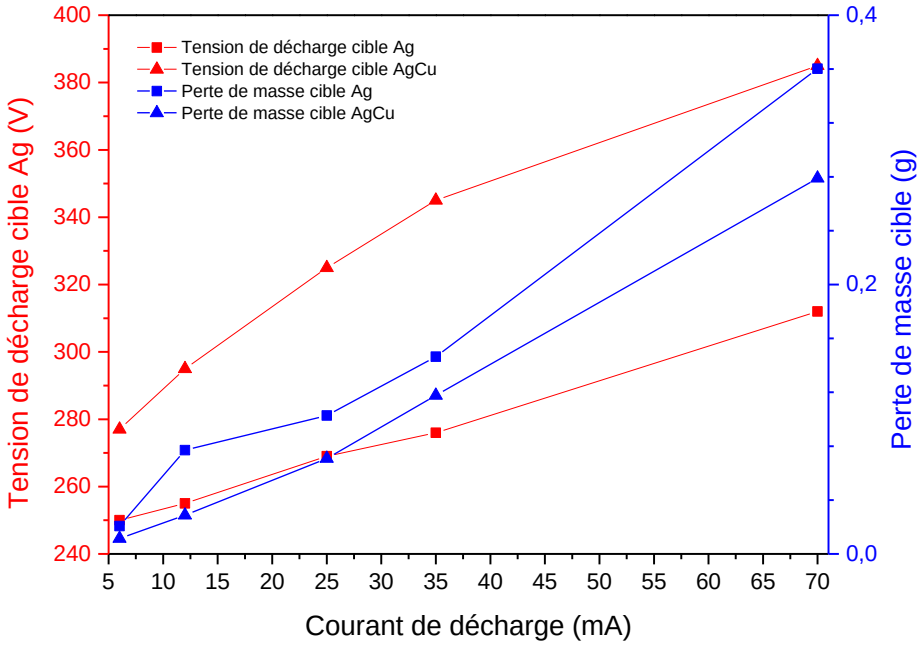


Figure VI-1 : Evolution tension de décharge et perte de la masse des cibles en fonction du courant appliqué sur la cible d'argent et sur la cible d'alliage Ag/Cu.

6.2. Etude microstructurale et électrique du système Ag(Cu)/CGO

6.2.1. Comparaison structurale des différents films avant/après traitement thermique

La figure VI-2 présente les diffractogrammes de rayons X pour les six films déposés sur Si dans les conditions du tableau VI-1. Lorsque la cible Ce/Gd est pulvérisée seule, condition 0 mA, la phase cubique CGO 80/20 de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est formée. Cette phase est orientée préférentiellement dans la direction [111] et possède un paramètre de maille a=5,53 Å, plus grand que celui de la phase cubique CGO 80/20, a=5,47 Å, déterminé à partir de poudres polycristallines (fiche JCPDS 01-080-5537). Cette différence notable de paramètre de maille est probablement due aux contraintes présentes dans le film qui ont tendance à distordre la maille. Pour les conditions 6 et 12 mA les pics de CGO sont moins intenses et plus larges. Les ajouts simultanés d'argent et de cuivre peuvent générer des défauts telles que des microdistorsions lors de la cristallisation de CGO. En outre, le paramètre de maille pour les conditions 6 et 12 mA vaut 5,58 Å, ce qui est supérieur au paramètre de maille de la condition 0 mA. Ceci suggère qu'une partie des atomes de cuivre et/ou d'argent est incorporée dans la maille et provoque son gonflement, déplaçant l'ensemble des pics des diffractogrammes vers des angles 2θ plus faibles. A partir de la condition 25 mA l'ensemble des pics CGO disparaissent, laissant place à une bosse diffuse caractéristique d'un film amorphe ou

nanocristallin avec des cristaux très fins. Cette bosse s'intensifie pour les conditions 35 mA et 70 mA. Ainsi, l'augmentation progressive du courant appliqué sur la cible Ag/Cu augmente les quantités d'argent et de cuivre introduites dans les films, ce qui génère une quantité croissante de défauts de structure et provoque la disparition de la signature de CGO en DRX.

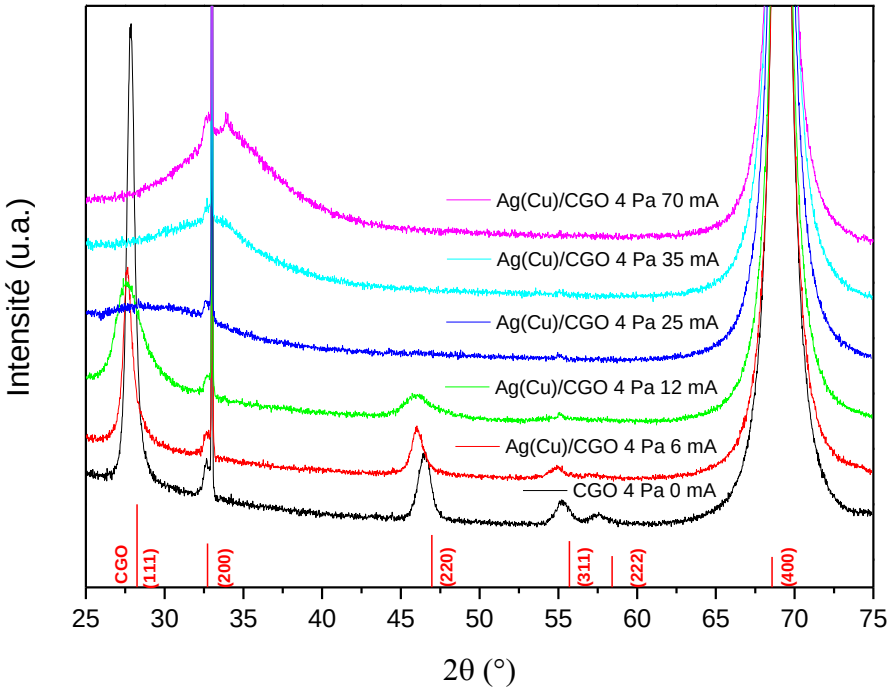


Figure VI-2 : Diffractogrammes X des films Ag-Cu-Ce-Gd-O formés avec différentes valeurs du courant sur la cible d'argent-cuivre avant traitement thermique.

Les teneurs massiques des éléments constituant les films ont été évaluées en EDS au MEB XL30 S FEG. Les valeurs obtenues ont été reportées dans le tableau VI-2. Pour les 3 films déposés avec un courant de 0, 6 ou 12 mA sur la cible d'argent présentant une signature de la structure cubique de CGO en DRX, le cérium est l'espèce majoritaire avec plus de 51 % en masse. Pour le composite déposé avec un courant de 25 mA, la teneur en cérium vaut 36,2 %m. et devient comparable aux teneurs en argent et en cuivre cumulées. C'est à partir de cette composition que les pics de CGO disparaissent en DRX. Pour les conditions 35 et 70 mA où une bosse diffuse est présente en DRX, la teneur en cérium devient minoritaire par rapport aux teneurs des métaux nobles, les films sont chargés à plus de 58 % en masse en cuivre et en argent. Notons que l'évaluation des teneurs en métaux nobles obtenues pour 6 et 12 mA n'est pas correcte car la poire d'interaction électron-matière lors de l'analyse EDS inclue le substrat de silicium en raison de la finesse des films (cf. section 2.7). Pour les films synthétisés avec des valeurs de courant plus fortes appliquées à la cible d'Ag, nous observons une teneur en cuivre

inférieure à la teneur d'argent.

EDS avant recuit	%m. O	%m. Si	%m. Cu	%m. Ag	%m. Ce	%m. Gd	Epaisseur film/ nm
CGO 4 Pa 0 mA	11	9,9	Ø	Ø	60,9	18,2	106 +/-20
Ag-Cu-CGO 4 Pa 6 mA	9,5	16,9	3,3	2	53,7	14,6	111 +/-20
Ag-Cu-CGO 4 Pa 12 mA	11,9	9,2	7,8	4,2	51	15,9	119 +/-20
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 25 mA	14	1,9	15,1	20	36,2	12,8	200 +/-20
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 35 mA	11	0,4	16,3	41,9	22,9	7,5	532 +/-20
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 70 mA	12,4	0	20,2	51,6	11,4	4,4	929 +/-20

Tableau VI-2 : Compositions massiques et épaisseur des films Ag(Cu)/CGO évaluées en EDS.

Les différents films Ag-Cu-Ce-Gd-O ont été recuits à 350 °C pendant 2h sous air afin de caractériser leur évolution dans les conditions thermiques proches de celles envisagées pour les tests catalytiques. Les diffractogrammes X obtenus après traitement thermique sont présentés sur la figure VI-3. Les paramètres de mailles ainsi que la taille moyenne de cristallites des phases cristallisées à l'échelle de la DRX ont été reportés dans le tableau VI-3.

Pour la condition 0 mA, le recuit n'induit pas de changement de taille de cristallites de CGO, la cristallinité reste inchangée. Toutefois, le paramètre de maille diminue légèrement, ce qui peut s'expliquer par une relaxation des contraintes pendant la phase de recuit. Pour des courants de 6 et 12 mA appliqués sur la cible d'argent, le recuit produit une diminution du paramètre de maille de CGO et la taille moyenne des cristallites augmente. Nous avons constaté dans le chapitre 4 que l'argent migre facilement dans la matrice d'YSZ. Nous pouvons supposer qu'il en est de même dans CGO. Une explication à la réduction de paramètre de maille de CGO et à l'augmentation de la taille de cristallites peut être une diffusion des atomes d'argent en dehors de la maille de CGO entraînant une diminution des distorsions cristallines de CGO sans nécessiter une diffusion à longue distance des atomes de cérium, de gadolinium et d'oxygène. Pour la condition correspondant à 12 mA appliqués sur la cible d'argent, des contributions de très faibles intensités des plans de diffraction (111) et (200) de l'argent métallique CFC apparaissent également après recuit corroborant l'hypothèse d'une réorganisation des atomes d'argent au sein du revêtement.

Pour les conditions 25, 35 et 70 mA, l'étape de recuit permet le développement de pics larges correspondant à la phase CGO. Le paramètre de maille de CGO est inférieur à celui de l'oxyde fluorite en poudre, a=5,47 Å. De plus, les tailles moyennes de cristallites estimées sont inférieures à 6 nm, inférieures à celles des conditions 6 et 12 mA. C'est une nouvelle indication que la forte concentration en cuivre et en argent dans les films gêne la cristallisation de CGO. Pour les 3 conditions susmentionnées, le recuit a permis de faire cristalliser la phase cubique de

l'argent métallique du système $Fm\bar{3}m$ (Fiche JCPDS 00-004-0783). La taille moyenne de cristallites d'argent a été évaluée à 170 nm pour la condition 25 mA et respectivement 19 et 10 nm pour les conditions 35 et 70 mA. La taille élevée des cristallites d'argent à 25 mA coïncide avec une forte diminution de la taille des cristallites de CGO. Nous avons observé la formation de gros précipités d'argent (non montré ici) au niveau de la surface du revêtement. Les mêmes phénomènes ont été observés dans le cas du système Au-YSZ où l'augmentation de la teneur en or provoque une augmentation de la taille de nanoparticules d'or et la dégradation de la cristallinité de la zircone [7] et le recuit provoque la migration et la précipitation de l'or en surface d'YSZ pour les fortes teneurs en or. Nous pourrions nous attendre à ce que les conditions de dépôt impliquant des valeurs de courant plus élevées sur la cible d'argent soient également associées à des tailles de cristallites importantes. Cependant, la taille des cristallites d'argent diminue à partir de la condition 35 mA et un pic à 35,52 °apparaît et s'intensifie pour la condition 70 mA. L'apparition ce dernier peut être attribuer au plan (002) de l'oxyde de cuivre ténorite, CuO, de système monoclinique et de groupe d'espace C2/c (fiche 00-045-0937). Il semble que l'apparition de cette nouvelle phase perturbe la diffusion de l'argent. Les deux films Ag(Cu)/CGO déposés à 4 Pa 35 et 70 mA pourraient s'avérer intéressants pour l'application visée. En effet, l'analyse indique qu'ils présentent une organisation nanocomposite avec une phase cubique CGO, une phase cubique d'argent et, possiblement, une troisième phase de CuO monoclinique.

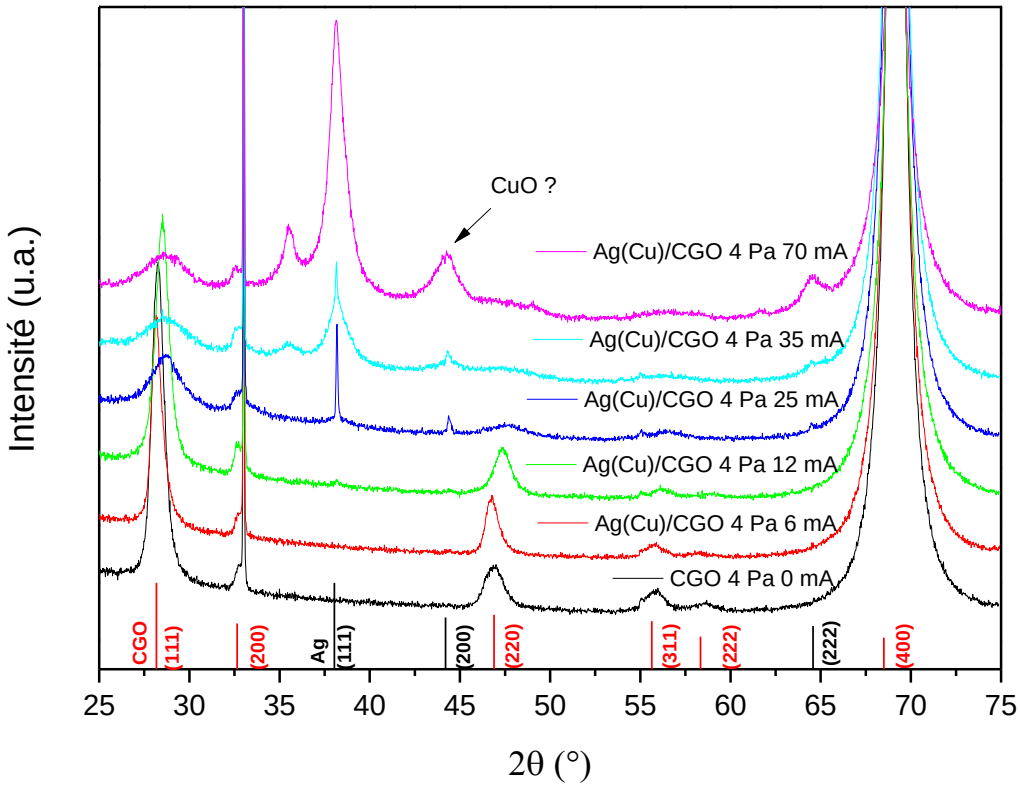


Figure VI-3 : Diffractogrammes X des films Ag-Cu-Ce-Gd-O formés avec différentes valeurs de courant appliqués sur la cible d'argent-cuivre après traitement thermique à 350 °C/2h sous air.

Essai	Paramètre de maille CGO avant recuit (Å)	Paramètre de maille CGO après recuit (Å)	Taille de cristallite CGO [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite CGO [111] après recuit (nm)	Paramètre de maille Ag avant recuit (Å)	Paramètre de maille Ag après recuit (Å)	Taille de cristallite Ag [111] avant recuit (nm)	Taille de cristallite Ag [111] après recuit (nm)
CGO 4 Pa 0 mA	5,53	5,46	15	15	Ø	Ø	Ø	Ø
Ag-Cu-CGO 4 Pa 6 mA	5,58	5,47	13,5	14,2	Ø	Ø	Ø	Ø
Ag-Cu-CGO 4 Pa 12 mA	5,58	5,41	4,7	11	Ø	Ø	Ø	Ø
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 25 mA	Ø	5,40	Ø	5,8	Ø	4,075	Ø	170
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 35 mA	Ø	5,41	Ø	5,3	Ø	4,08	Ø	19
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 70 mA	Ø	5,41	Ø	4	Ø	4,08	Ø	10

Tableau VI-3 : Evolution du paramètre de maille et de la taille de cristallites des films Ag(Cu)/CGO avant/après traitement thermique.

6.2.2. Evolution des propriétés électriques avant/après traitement thermique

La résistance carrée et la résistivité électronique des films Ag-Cu-Ce-Gd-O à l'état brut de dépôt et après recuits à 350 °C/2h sous air ont été évaluées par la méthode des 4 pointes à 298,15 K. Les différentes mesures électriques obtenues ont été rassemblées dans le tableau VI-4. Pour les conditions 0 et 6 mA, les films sont trop résistifs pour donner des valeurs de résistances carrées physiquement significatives. Pour les conditions 12 et 25 mA, les résistances carrées évoluent très peu après traitement thermique et restent très élevées. Les valeurs relativement élevées peuvent s'expliquer par le fait que l'argent et le cuivre n'arrivent pas à percoler dans les films du fait de leurs faibles teneurs pour ce qui concerne les conditions 6 et12 mA (cf : tableau VI-2) et du fait de la diffusion et de la précipitation d'argent en surface pour la condition 25 mA. Pour les conditions 35 et 70 mA, les résistances carrées des films brut de dépôt sont comprises entre 6795 et 22600 Ω/□ et, après recuit, elles chutent à 36 Ω/□ pour la condition 35 mA et 8 Ω/□ pour la condition 70 mA. Nous pouvons supposer que cette

diminution de résistance est due à la création d'un réseau de connectivité tridimensionnel entre les particules métalliques lorsque les teneurs massiques en argent et cuivre sont supérieurs à 41,9 % et 16,3 % respectivement. La résistivité électronique à température ambiante des composites les plus fortement chargés en argent et en cuivre a été estimée à $1.91.10^{-3}$ Ω.cm pour la condition 35 mA et à $7.43.10^{-4}$ Ω.cm pour la condition 70 mA. La valeur de résistivité pour la condition 70 mA est du même ordre de grandeur que la résistivité du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA présenté dans le chapitre 5 dont la résistivité s'élève à $5,85.10^{-4}$ Ω.cm et qui contenait 71 % m. d'argent. Une telle résistivité était suffisamment faible pour parvenir à appliquer un courant élevé sur la cellule électrochimique construite en utilisant ce film comme catalyseur. Au regard de ces résultats, seul le film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA a été sélectionné pour être caractérisé plus finement en MEB et au MET.

Essai	%m. Cu	%m. Ag	Résistance carrée (Ω/□) avant recuit	Résistance carrée (Ω/□) après recuit	Résistivité (Ω.cm) avant recuit	Résistivité (Ω.cm) après recuit
CGO 4 Pa 0 mA	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 6 mA	3,3	2	Ø	Ø	Ø	Ø
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 12 mA	7,8	4,2	22 650	11 778-13 590	Ø	Ø
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 25 mA	15,1	20	4530-13 590	4416-16 308	Ø	Ø
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 35 mA	16,3	41,9	6795-9060	36	Ø	$1,91.10^{-3}$
Ag-Cu-Ce-Gd-O 4 Pa 70 mA	20,2	51,6	6795-22 600	8	Ø	$7,43.10^{-4}$

Tableau VI-4 : Résistance carrée et résistivités des films Ag(Cu)/CGO évaluées par méthode 4 pointes avant/après traitement thermique.

6.3. Caractérisation microstructurale du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA

Dans la partie précédente il a été vu que le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA était le système le plus prometteur pour les expériences en catalyse en raison de sa faible résistivité électronique et de la présence de nanocristallites d'argent et de CGO. A présent, la morphologie de surface de ce film va être observée par MEB avant et après traitement thermique.

6.3.1. Evolution de la morphologie de surface avant/après traitement thermique

La figure VI-4 montre un cliché de microscopie électronique obtenu à partir des électrons secondaires avec le détecteur Inlens du microscope Gemini 500. Le film en vue de surface présente une morphologie ouverte constituée de nano-colonnes séparées les unes des autres et qui semblent avoir poussé quasi-perpendiculairement à la surface du substrat. Aucun effet de charge sous le faisceau électronique n'est perceptible, confirmant le caractère conducteur du revêtement. De plus, l'observation ne permet pas de déceler d'élément pouvant traduire la présence de grains d'argent. En accord avec les résultats de diffraction des rayons X, nous pouvons donc avancer qu'il n'y a pas eu de ségrégation significative d'argent lors de la croissance du film.

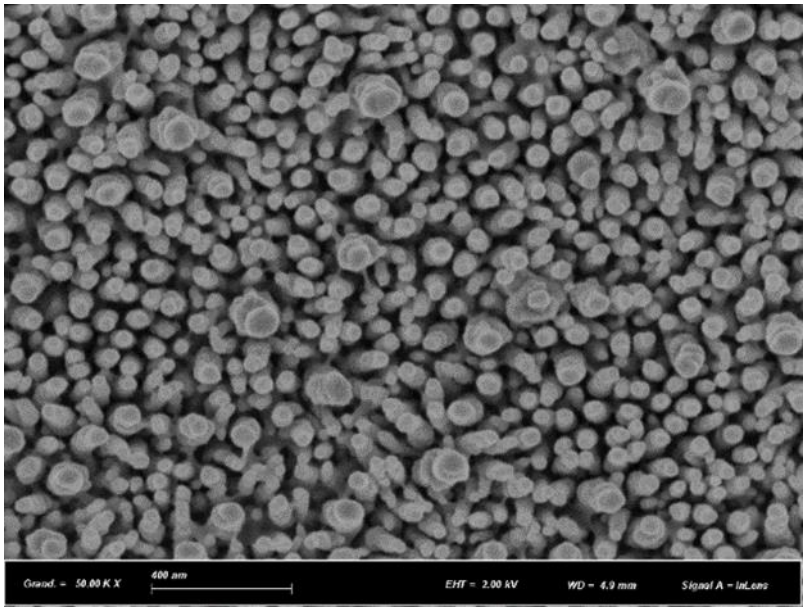


Figure VI-4 : Observation au MEB Gemini 500 de la surface du film Ag(Cu)/CGO 4 P 70 mA avant traitement thermique.

La densité de colonnes a été estimée à partir d'une micrographie obtenue à partir des électrons secondaires sur le microscope XL30 S FEG comme l'illustre la figure VI-5. Le cliché a été traité avec l'aide du logiciel de traitement d'images *ImageJ*. Après seuillage de la photo MEB présentée en figure VI-5 a), 9760 fils ont été comptés sur une surface de 110,52 µm² ce qui correspond à une densité de 88 colonnes par µm². Cette densité est 2,83 plus importante que la densité de colonnes dans le film Ag/CGO 4 Pa 35 mA présenté au chapitre 5. Nous pouvons supposer que cette différence provient du fait que l'immiscibilité de l'argent et du cuivre dans les composites Ag(Cu)/CGO augmente la densité surfacique de sites de nucléations de fils.

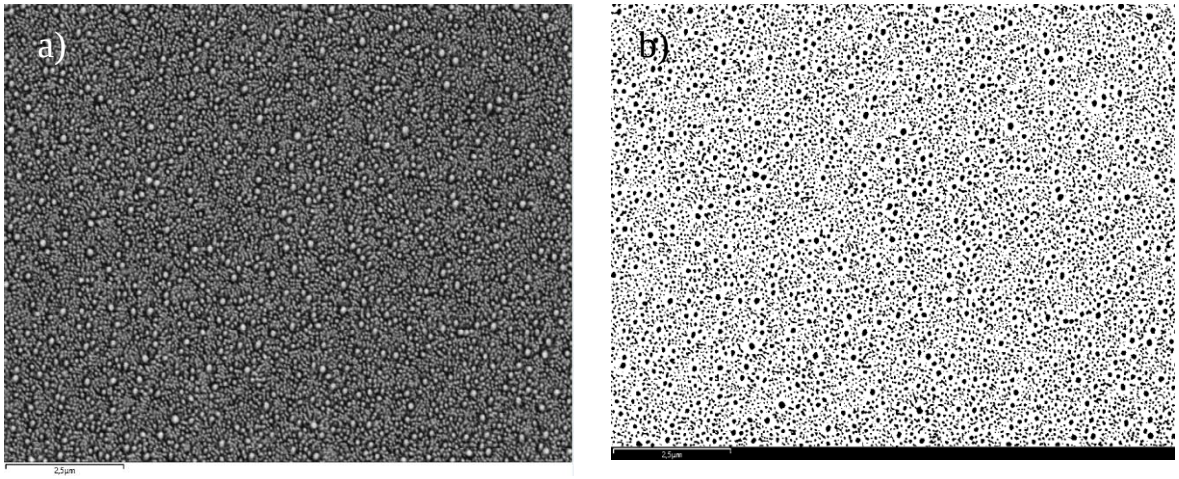


Figure VI-5 : Observation au MEB XL30 S FEG en mode SE de la surface du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA a) et image seuillée puis binarisée via ImageJ b).

La densité expérimentale du composite Ag(Cu)/CGO a pu être approximée à partir de mesures de masse avec une semi-microbalance. D'après le tableau VI-5, il s'avère que la densité du prototype est du même ordre de grandeur que celles des deux composites Ag/ CGO déposés à 4 Pa et présentés dans le chapitre 5, même si l'ajout de cuivre au système Ag/CGO semble augmenter la quantité de matière par unité de volume. Toutefois, il est difficile de classer avec fiabilité les mesures de densité au regard des incertitudes de mesures de masse, de surface et d'épaisseur. Toutefois, ces valeurs sont bien inférieures au valeurs de densités de CGO (7,2 g/cm^3), du cuivre (8,96 g/cm^3) et de l'argent (10,49 g/cm^3).

Cermet	Ag/CGO 4 Pa 35 mA	Ag/CGO 4 Pa 70 mA	Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA
Densité expérimentale (g/cm^3)	3,52	3,83	4,24

Tableau VI-5 : Densité expérimentale des différents composites à base de CGO avant traitement thermique.

La figure VI-6 montre la morphologie de surface du film après recuit à 350 °C pendant deux heures sous air. Il est constatable que le recuit ne dégrade pas la microstructure filaire. La densité de fils après recuit a été estimée à 90 fils/µm² via *ImageJ,* ce qui est similaire à celle avant recuit. En outre, l'apparition de gros précipités d'argent n'est pas observable contrairement aux cas des systèmes Ag/CGO et Ag/YSZ présentés dans les chapitres 4 et 5. Il n'y a pas non plus d'agrégats présents au sommet des fils caractéristiques d'une croissance Vapor Liquid Solid (VLS) [8]. Cela permet d'écarter ce modèle de croissance comme origine de la formation des fils. Enfin, le recuit induit une perte de masse de film comme l'illustre le tableau VI-6. Nous sommes tentés ici de faire un rapprochement avec le chapitre 5 où la perte de masse des films Ag/CGO en cours de recuit était expliquée par la décomposition d'Ag_2CO_3.

Cermet	Masse avant recuit (s=1,95 cm²) / g	Masse après recuit (s=1,95 cm²)/ g	Perte de masse après recuit / g
Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA	$7{,}6.10^{-4}$ +/- 10^{-5}	$6{,}5.10^{-4}$ +/- 10^{-5}	$1{,}1^{e}$-4 +/- 10^{-5}

Tableau VI-6 : Perte de masse du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après traitement thermique.

Sur la figure VI-7, un cliché MEB réalisé à partir des électrons rétrodiffusés (BSE) à 2 kV avec le détecteur Inlens du microscope Gémini 500 est reporté. Plusieurs nuances de gris sont perceptibles. La nuance la plus sombre constitue le corps des fils alors que la couleur plus étincelante est présente ponctuellement. En BSE, le contraste est sensible au numéro atomique Z moyenné à l'échelle du pixel, la surbrillance grise est probablement due à des nanoparticules de gadolinium, de cérium ou d'argent qui ont un numéro atomique plus important que le cuivre.

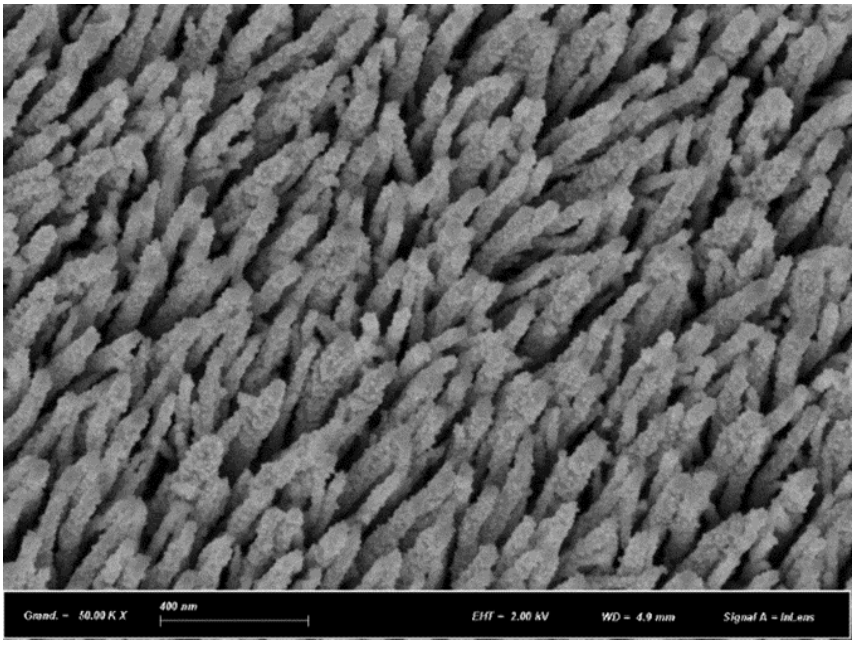


Figure VI-6 : Observation en mode SE au MEB Gemini 500 du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA tilté après traitement thermique 350 °C/2h sous air.

Néanmoins, même si le cérium et le gadolinium sont plus lourds que l'argent, les teneurs massiques de ces deux terres rares sont très inférieures en comparaison de celles du cuivre et de l'argent cumulées (cf : tableau VI-2). Par ailleurs, ces éléments sont beaucoup plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène que l'argent ou le cuivre et se trouvent donc très vraisemblablement sous forme oxydée dans le revêtement. Il est donc vraisemblable que les nodules brillants présents à la surface des fils soient constitués d'argent. Une analyse plus poussée au MET permettrait d'avoir une information plus locale sur la chimie du matériau et de corroborer ainsi les observations faites en MEB BSE.

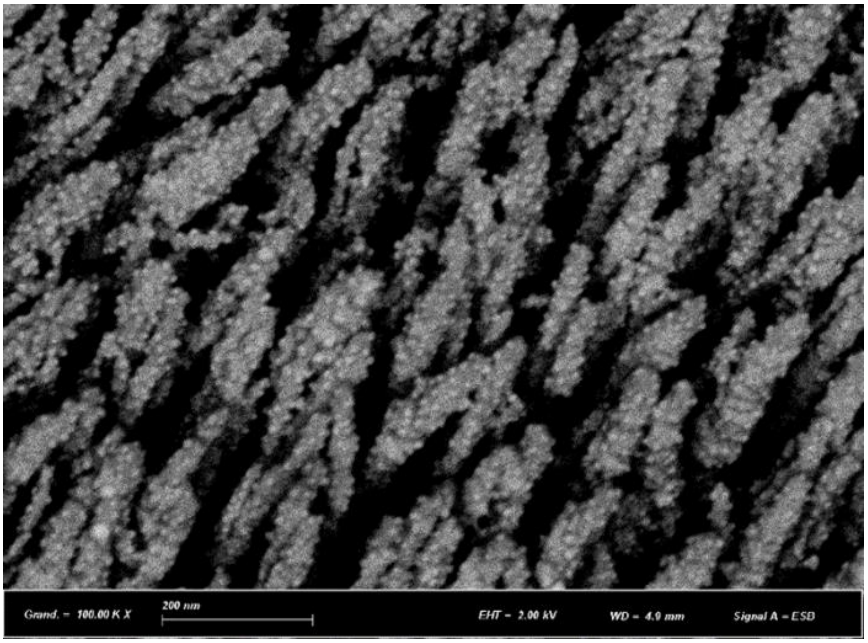


Figure VI-7 : Cliché BSE réalisé au MEB Gemini 500 du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après traitement thermique à 350 °C/2h sous air. L'échantillon a été tilté pour pouvoir observé le côté des fils.

Des profils de concentrations élémentaires ont été réalisés à l'aide du SIMS sur le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant et après traitement thermique, voir figure VI-8. Tout d'abord, il est constaté que l'intensité du signal du carbone chute d'un facteur 10 après recuit. Même si nous sommes en limite de détection, cette perte d'intensité pourrait être due à la décomposition de carbonates présents dans le film, comme suggéré plus haut. Les profils d'intensité des autres éléments ne semblent pas évoluer significativement pendant le recuit. Même si les intensités du cuivre, de l'oxygène et de l'argent sont plus élevées à proximité de l'interface film/substrat et celle de l'argent augmente légèrement à mesure que l'on se rapproche de l'interface film/air, il est difficile d'attribuer ces variations à de réelles modifications de la composition locale, à des effets de matrice ou à la morphologie très ouverte du film. Des analyses à une échelle plus locale permettront de rendre mieux compte des distributions élémentaires réelles.

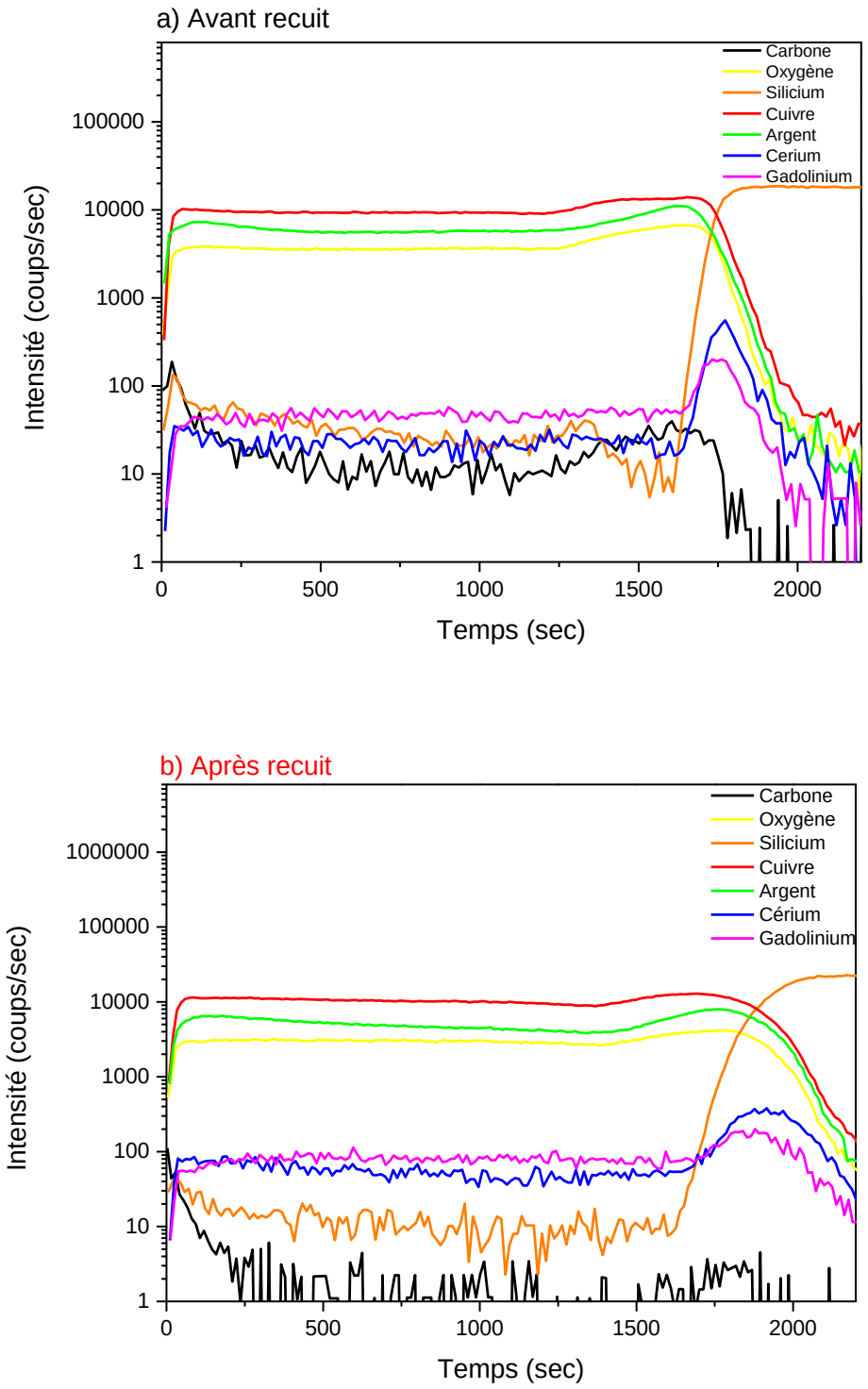


Figure VI-8 : Profils de concentrations élémentaires obtenus par SIMS du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) et après recuit 350 °C/2h sous air b).

6.3.2. Tests de mouillabilité avant/après traitement thermique

Compte tenu de la morphologie très ouverte du film, nous avons jugé intéressant de tester son comportement en terme de mouillabilité. Des tests de mouillabilité ont donc été effectués sur des films Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant et après traitement thermique à l'aide d'un « Digidrop ». Le volume des gouttes d'eau ultra pure a été fixé à 0,77 µL. Lors des mesures de mouillabilité, les gouttes d'eau adoptent un angle de contact de 129,7 ° sur les fils avant recuit (cf. figure VI-9 a)) et un angle de contact de 133,8° après recuit (cf. figure VI-9 b)). Au regard des angles de contact compris entre 90 et 150 °, les fils Ag(Cu)/CGO sont hydrophobes et le recuit ne modifie pas significativement les propriétés de mouillabilité du film. A titre de comparaison à la surface du substrat de silicium qui est hydrophile, l'angle de contact d'une goutte d'eau est de 43,55 ° (cf. figure VI-9 c)). La figure VI-9 b) montre que le caractère hydrophobe est stable lorsque le volume de goutte évolue au cours de l'évaporation de l'eau avec le temps.

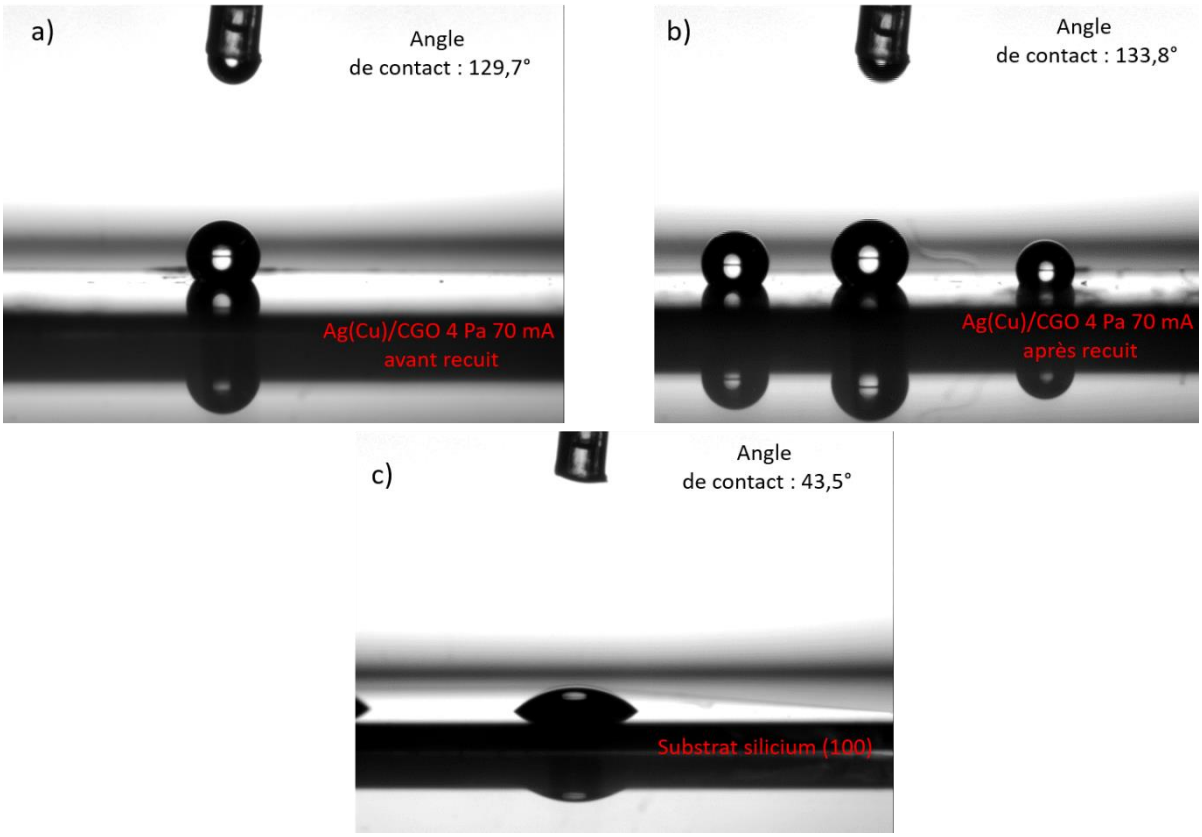


Figure VI-9 : Test de mouillabilité sur le film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit a) après recuit b) et sur substrat de silicium (100).

6.3.3. Origines de la microstructure ouverte

Il a été vu précédemment que le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA présente brut de dépôt une microstructure ouverte constituée de nanofils et que cette morphologie si particulière est conservée après traitement thermique. A présent, nous allons essayer de comprendre par quels moyens une telle texturation a pu être obtenue par pulvérisation cathodique magnétron. De manière conventionnelle, l'obtention de microstructures poreuses et favorisée en pulvérisation cathodique magnétron à angle rasant ou Glancing Angle Deposition (GLAD). En effet, en jouant sur l'angle d'incidence du flux de particules incidents par rapport à la normale du substrat, la rotation azimutale et la nutation du porte-substrats, des microstructures ouvertes en « zig-zag » ou en chevrons peuvent être obtenues [9]. Dans notre cas, nous obtenons des nanofils quasi-perpendiculaires à la surface du substrat sans jouer sur l'inclinaison de ce dernier ni sur le sens de rotation séquentiel du porte-objets. Il est concevable que ce soit la co-pulvérisation à haute pression de l'argent et du cuivre avec l'oxyde de cérium qui permet d'obtenir une telle microstructure. Afin d'étayer cette hypothèse, les cibles Ag/Cu et Ce/Gd ont été pulvérisées séparément et les morphologies de surface des films obtenues au MEB ont été comparées. Les deux cibles ont été pulvérisées en atmosphère réactive à 4 Pa avec les paramètres énoncés en section 6.1 avec un courant appliqué sur la cible Ag/Cu de 70 mA et un courant appliqué sur la cible Ce/Gd de 800 mA. Les clichés MEB pris au microscope Gemini 500 des films obtenus pour les deux synthèses susmentionnées sont présentés en figure VI-11.
Lorsque de l'oxyde de cérium dopé au gadolinium est déposé à 4 Pa, la phase CGO cubique est formée (cf : figure VI-10) avec une microstructure colonnaire et présentant des cloques en surface comme l'illustre la figure VI-11 a). La relaxation des contraintes internes de compression pourrait être à l'origine de phénomène de « buckling » ou cloquage [10]. Le bombardement ionique est probablement à l'origine de la genèse des contraintes de compression. En effet l'implantation en sub-surface d'anions oxygène peut générer des zones de micro-recuits dans lesquelles la densité atomique locale augmente [11]. Ces anions sont formés principalement par attachement des électrons secondaires aux atomes d'oxygène pulvérisés depuis la surface de la cible. Ils sont ensuite accélérés dans la gaine cathodique perpendiculairement à la surface de la cible [12]. Il est à noter que les terres rares sont de bonnes émettrices d'électrons secondaires et qu'en plus le cérium et le gadolinium s'oxydent très facilement. Ainsi, des conditions très favorables de génération d'anions O^- ont réunies lors de la pulvérisation réactive d'une cible Ce/Gd.
Si ces micro-recuits sont suivis d'une vitesse de trempe trop rapide, le matériau ne réussit pas

à dissiper l'énergie de déformation en adoptant une coordination atomique plus favorable énergétiquement [13]. Dans le cas de céramiques telle que CGO, les contraintes issues de l'insertion d'espèces neutres et ioniques et par micro-grenaillage sont difficilement dissipées par écoulement plastique des dislocations, ce qui peut conduire le matériau fragile au cloquage et à la délamination.

La microstructure du composé argent-cuivre formé par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive est présentée figure VI-11 b). Sur cette image une morphologie de surface très facettée est perceptible. Après semi-quantification EDS faite au MEB XL30 S FEG le composé $Ag_{33}Cu_{25}O_{42}$ % at. a pu être identifié, ce composé est assimilable à la phase tétragonale $Ag_{28.57}Cu_{28.57}O_{42.86}$ % at. de formule chimique $Ag_2Cu_2O_3$ déjà élaboré par pulvérisation cathodique magnétron et reporté dans la littérature [14]. La phase $Ag_2Cu_2O_3$ texturée selon (220) est formée comme le montre le diffractogramme X en figure VI-10. Une telle microstructure est caractéristique d'une croissance dans la zone 1 des diagrammes de zones de structures et est caractéristique d'une bonne mobilité des adatomes (voir chapitre 2, section 2.1.5). Les synthèses individuelles de CGO et composé AgCuO n'induisent pas de formation de fils

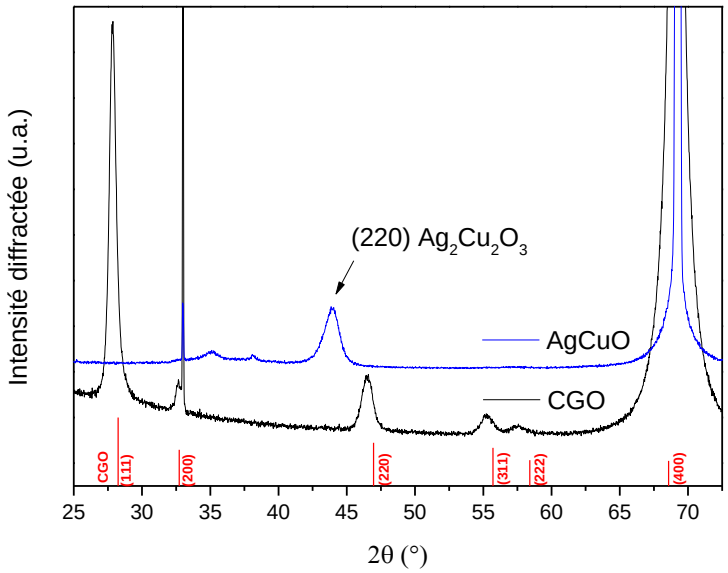


Figure VI-10 : Diffractogrammes X de couches minces de CGO et $Ag_{33}Cu_{25}O_{42}$ % at.

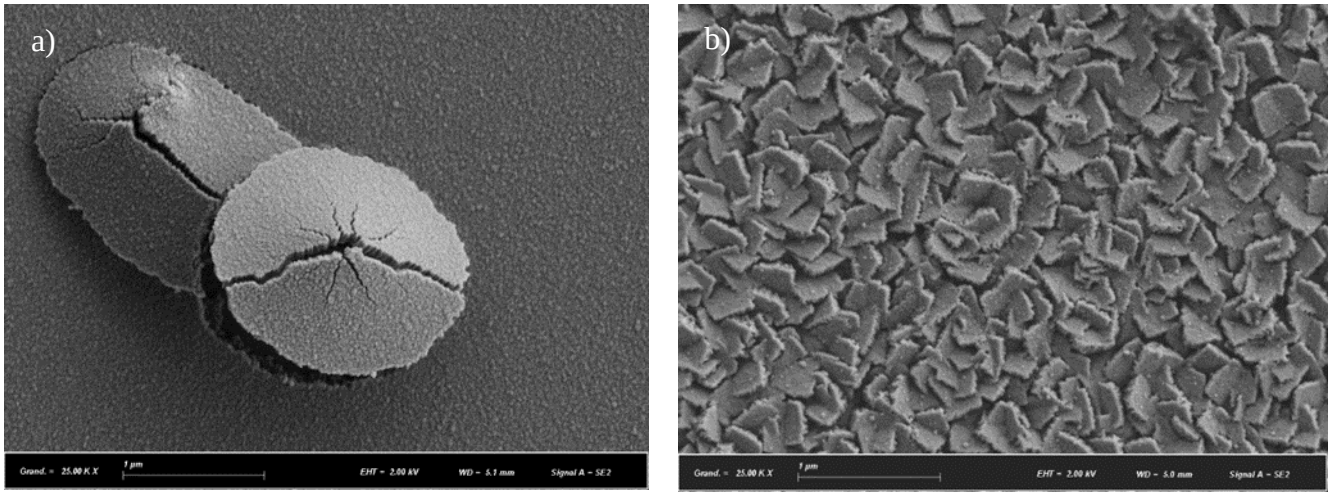


Figure VI-11 : Observations au MEB Gemini 500 de la surface de films de CGO a) et $Ag_{33}Cu_{25}O_{42}$ % at. b).

Pour mieux comprendre l'origine de la formation de fils il faut revenir aux conditions d'élaborations des films. Lors des synthèses, la pression de travail est fixée à 4 Pa soit un produit pression de travail*distance cibles/substrats fixé à 20 Pa.cm. En général, le flux d'atomes pulvérisés thermalisés croît exponentiellement avec le produit pression-distance [15]. A 20 Pa.cm la pulvérisation se déroule en régime diffusif dans lequel les adatomes s'empilent les uns sur les autres en créant des espaces inter-colonnaires. De surcroît, à 4 Pa nous sommes dans la zone M pour « matchstick » du diagramme de Messier [16]. Dans cette zone M, des rangées de colonnes avec des sommets en forme de dôme grandissent parallèlement les unes aux autres. Cette microstructure si particulière est due au bombardement ionique durant la croissance des films qui favorise la pulvérisation des atomes présents sur les bords des colonnes vers les espaces inter-colonnaires [17].

Une des origines du bombardement ionique peut venir de l'oxydation du cérium, en effet lorsque ce dernier s'oxyde en cérine à la surface de la cible, le coefficient d'émission d'électrons secondaires par ion incident augmente [5]. Ceci se traduit par une chute de la tension comme il a été vu avec les hystérèses de CGO (cf. section 5.1). De plus, d'après les travaux de Mahieu et al. [18] l'émission d'anions oxygène augmente linéairement avec le coefficient d'émission d'électrons secondaires. Cela implique une augmentation du débit de fluence d'anions oxygène à la surface du film lorsque le cérium est pulvérisé en régime de composé. Ainsi, en bombardant avec de l'oxygène ionique à haute pression le film poreux en cours de croissance la retro-pulvérisation du cuivre et de l'argent, éléments facilement pulvérisables, peut être observée, comme le schématise la figure VI-12. Les colonnes sont, par ce processus taillées sur l'épaisseur tout au long de la croissance du film, ce fraisage ionique microstructural ou microgrenaillage s'apparente à de l'ion milling [19].

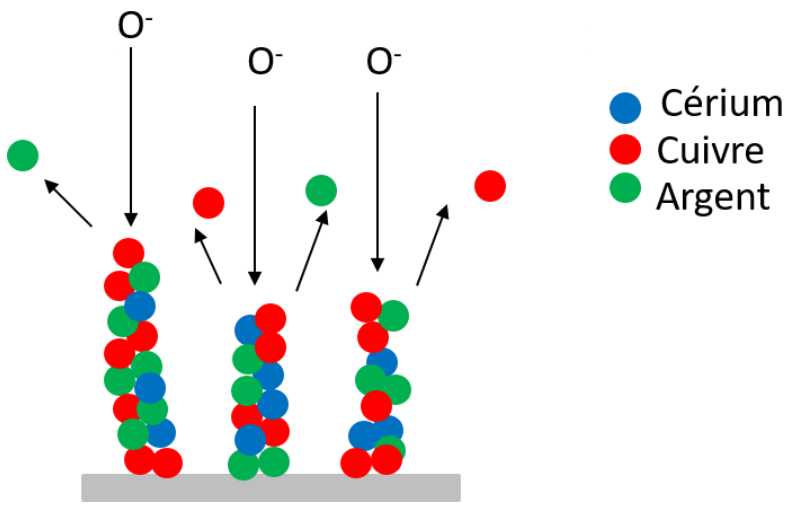


Figure VI-12 : Schéma de retro-pulvérisation de nanofils Ag(Cu)/CGO.

6.4. Caractérisation nanostructurale du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA

Après avoir observé les fils Ag(Cu)/CGO au MEB, nous proposons une analyse jusqu'à l'échelle atomique. Les fils sont étudiés en MET et en STEM avant et après traitement thermique à 350 °C/2h sous air.

6.4.1. Observations avant traitement thermique

6.4.1.1. Imagerie MET

La figure VI-13 présente un cliché MET du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA. Les fils présentent une forte rugosité et des nodules apparaissant en foncé sont observables. Des clichés en HRMET ont également été réalisés sur le fragment de nanofil n°1, comme l'illustre la figure VI-14. D'après la figure VI-14 a), aucune colonne atomique n'est perceptible. Le cliché de diffraction électronique obtenu (cf. figure VI-14 b) présente des anneaux diffus et peu de spots de diffraction. Ces observations indiquent que le composite contient une phase amorphe, ce qui explique la présence de la large bosse diffuse sur le diffractogramme X de ce composite (cf : figure VI-2).

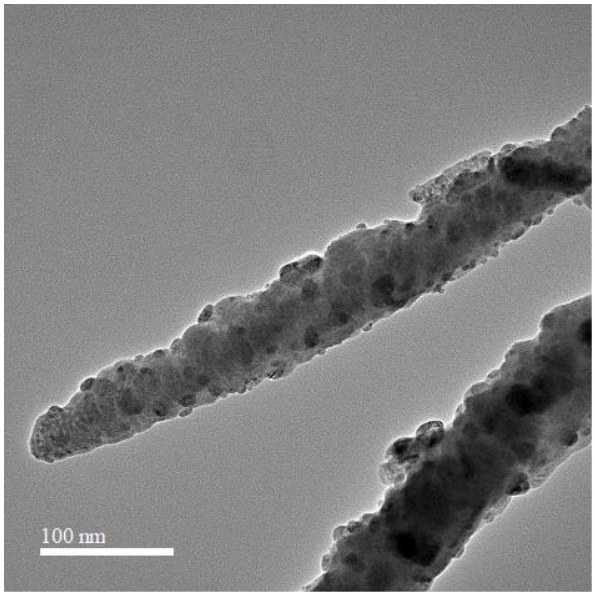


Figure VI-13 : Image MET de nanofils issus du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit.

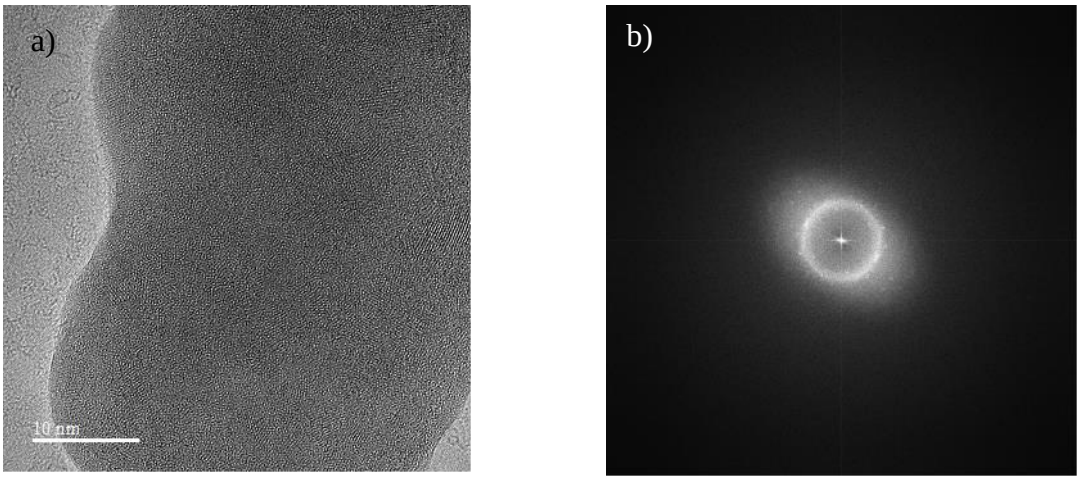


Figure VI-14 : Image HRMET fragment de nanofil n°1 a) et cliché de diffraction électronique correspondant b).

Une autre aire, fragment de nanofil n°2, a été analysée en HRMET comme le montre la figure VI-15. D'après la figure VI-15 a), cette zone est constituée d'un amas de cristallites enchevêtrées et de tailles inférieures à 10 nm. A partir des spots de diffraction de la FFT du fragment de nanofil n°2, figure VI-15 b), des plans cristallins ont pu être annexés. Le tableau VI-7 résume les distances intérriticulaires des plans de diffractions obtenus par la FFT. Les plans (111) de CGO et de l'argent ont été indexés. Cependant nous n'avons pas trouvé de distances interriticulaires propres au cuivre ou encore à CuO. En conclusion, le film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA brut de dépôt est mal cristallisé avec des zones amorphes et des zones constituées de nanocristaux d'argent et de CGO cubique.

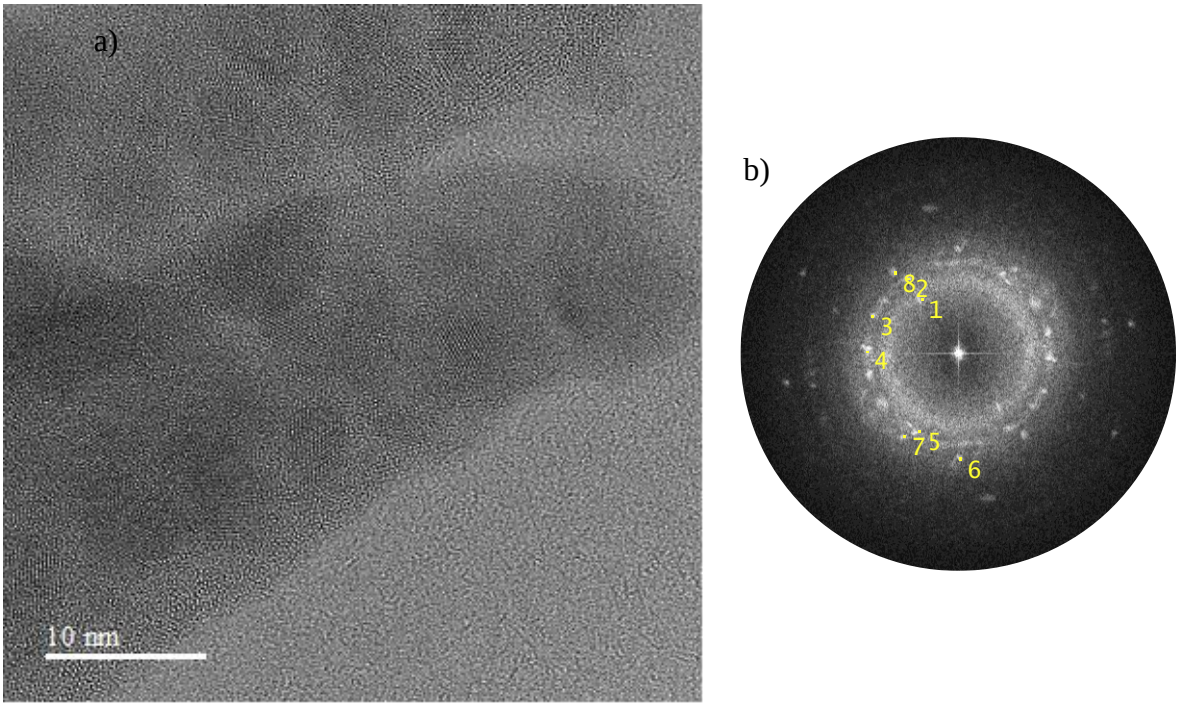


Figure VI-15 : Image HRMET du fragment de nanofil n°2 a) et cliché de diffraction électronique correspondant b).

Spot de diffraction	Distance interriticulaire (nm)	Plan de diffraction (hkl)
1	0,3209	CGO (111)
2	0,2348	Ag(111)
3	0,2265	
4	0,2332	
5	0,2468	
6	0,2011	Ag(200)/CGO (220)
7	0,2137	
8	0,2052	

Tableau VI-7 : Distances interriticulaires déduites du cliché de diffraction électronique du fragment de nanofil n°2.

6.4.1.2. Imagerie STEM

La figure VI-16 présente des clichés de nanofils pris en champ sombre et en champ clair en STEM. Sur l'image VI-16 b), réalisée en champ clair, nous pouvons distinguer des nodules sombres à la surface des fils. Ces derniers sont donc constitués d'éléments lourds tels que l'argent ou le cérium. A ce stade, il est encore impossible de trancher sur la nature exacte de ces nanoparticules. A partir de ces images, une largeur moyenne de fil a pu être estimée à 32 nm. Grâce à cette donnée, la surface de composite par µm² peut être estimer. En effet, si nous prenons en compte l'épaisseur moyenne du film, la densité de fils estimée au MEB et en faisant l'hypothèse que les fils sont cylindriques la surface réelle de film développée par µm² de surface

peut être calculer, soit 8,3 µm² de surface développée/µm² de surface apparente.

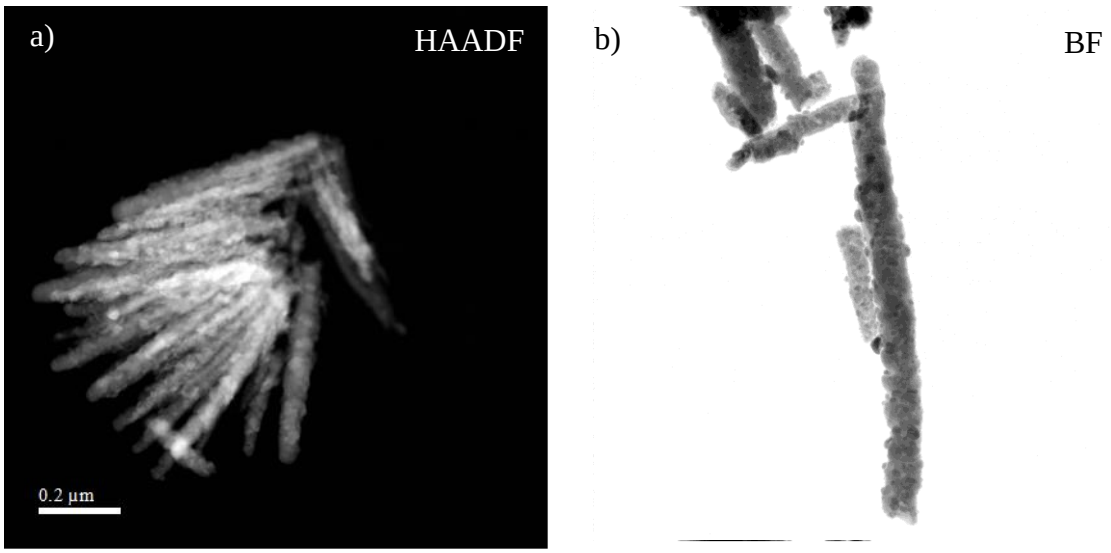


Figure VI-16 : Images de nanofils obtenues en STEM champ sombre (HAADF) a) en champ clair (BF).

Afin d'en apprendre plus sur la chimie locale du matériau, des cartographies en STEM-EDS ont été réalisées (cf : figure VI-17). L'oxygène, le gadolinium, le cuivre et le cérium se trouvent localisés dans les mêmes zones dans le fil et sont répartis de façon presque homogène. L'argent, quant à lui, est distribué de façon inhomogène et semble consteller la périphérie du fil. Ces observations sont en accords avec le cliché réalisé en BSE à basse tension (cf : figure VI-7) et avec le cliché champ clair de la figure VI-16 b) précédemment évoqué. Des semi-quantifications EDS ont été réalisées sur deux zones ciblées, repérées par les lettres A et B sur la superposition de cartographies Cu+Ag+Ce de la figure VI-17. Les teneurs massiques élémentaires de ces deux zones ont été relevées dans le tableau VI-8. Dans les zones A et B, l'argent et le cuivre sont majoritairement présents et en quantité comparables. Le cérium et le gadolinium sont présents de manières minoritaires.

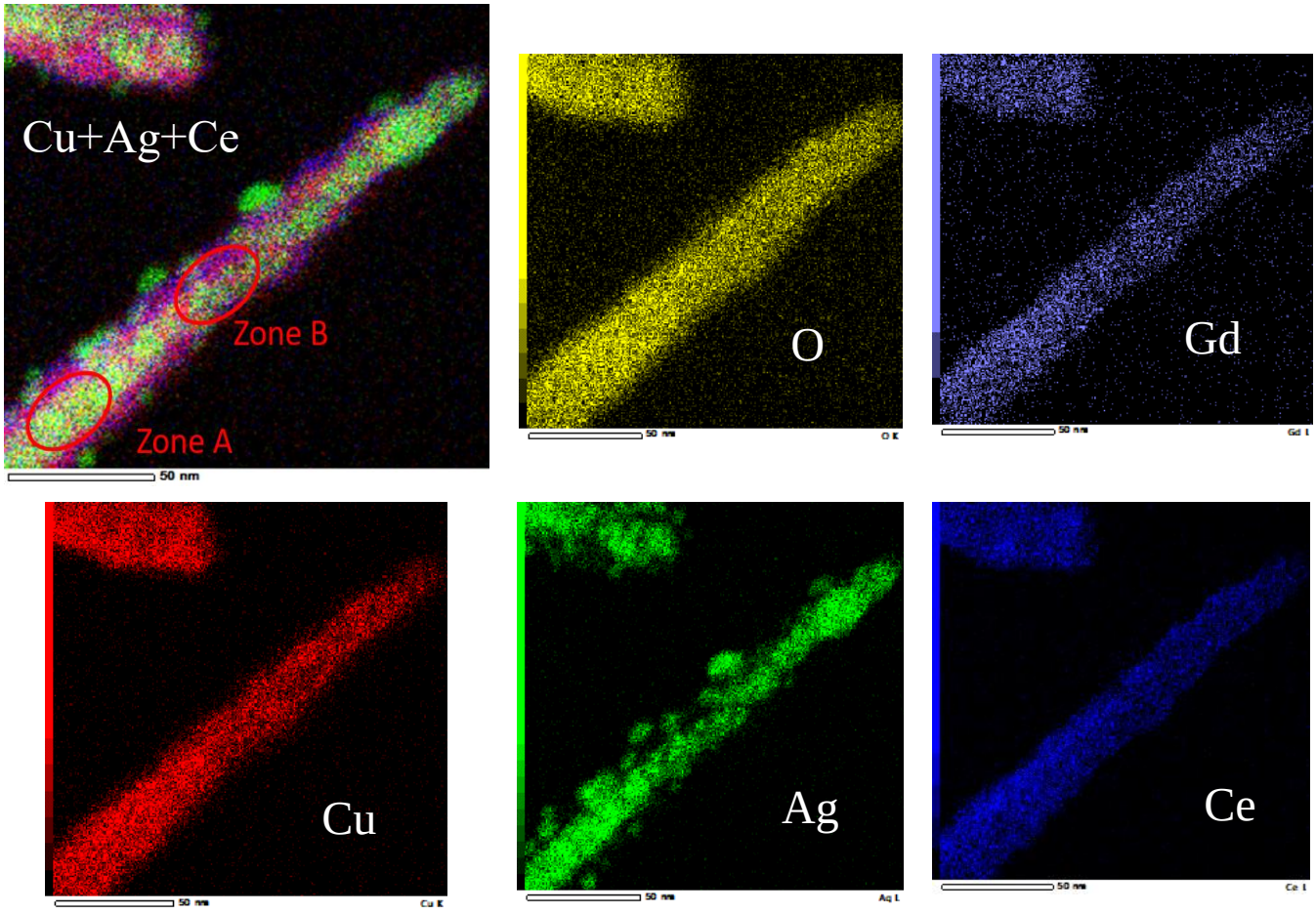


Figure VI-17 : Cartographies STEM-EDS d'un nanofil Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA avant recuit.

Zone	%m. O	%m. Cu	%m. Ag	%m. Ce	%m. Gd
A	10,29	15,28	58,23	12,45	3,75
B	16,06	18,14	44,15	16,63	5,03

Tableau VI-8 : Compositions chimiques évaluées par EDS dans les zones A et B du nanofil avant recuit.

6.4.2. Observations après traitement thermique

6.4.2.1. Imagerie MET

Après avoir été recuit à 350 °C/2h sous air le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA a été observé en HRMET. La figure VI-18 présente le cliché interférentiel et la FFT correspondante. Sur la figure VI-18 a), la zone d'observation apparaît entièrement cristallisée. Nous n'avons pas trouvé de zone amorphe en explorant un grand nombre de fils. Après recuit, les cristallites de CGO et d'argent sont présentes sous forme d'amas de nanocristaux avec des tailles de domaines de cohérences inférieurs à 10 nm. A partir des spots de diffraction du cliché de diffraction, des plans cristallins ont pu être annexés, voir tableau VI-9. Nous retrouvons les plans (111) de CGO et de l'argent comme en DRX. Enfin, les images HRMET n'ont pas pu mettre en évidence la présence de CuO.

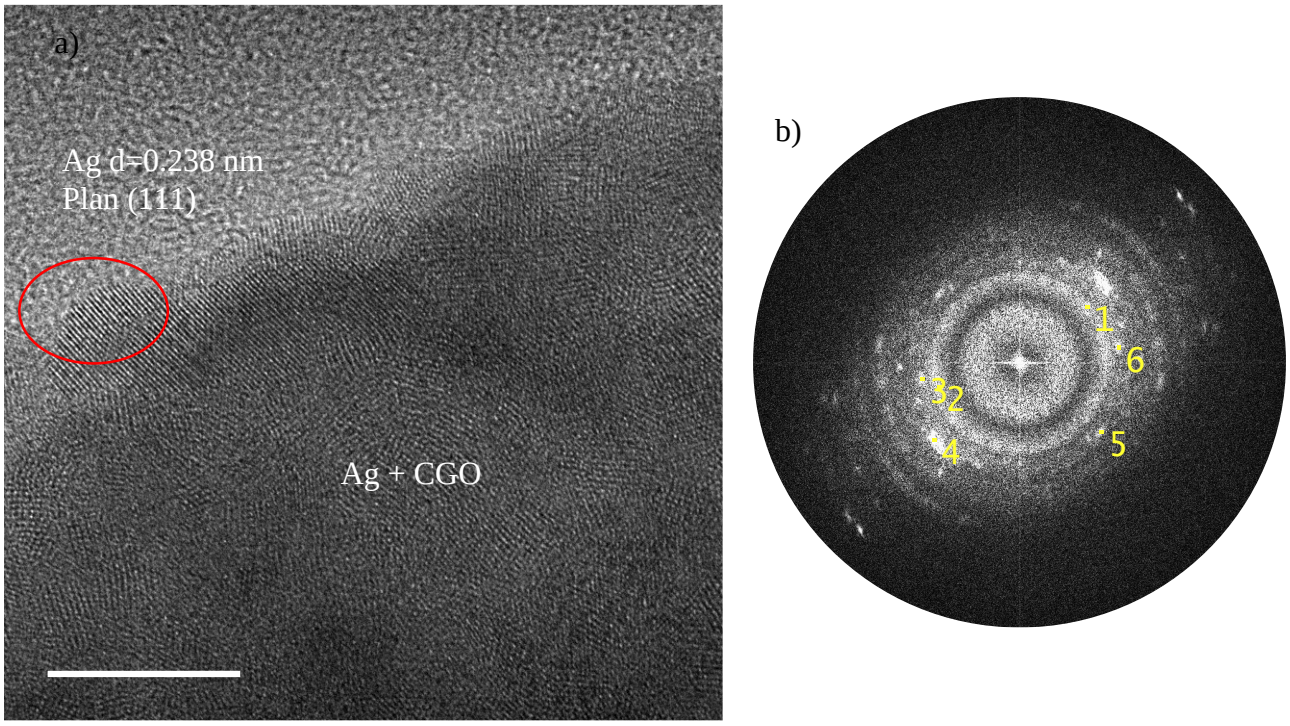


Figure VI-18 : Image HRMET d'un nanofil a) et cliché diffraction électronique correspondant b).

Spot de diffraction	Distance interriticulaire (nm)	Plan de diffraction (hkl)
1	0,3072	CGO (111)
2	0,3210	
3	0,2724	CGO(200)
4	0,2334	Ag(111)
5	0,2502	CGO (200)
6	0,2686	

Tableau VI-9 :Distances interriticulaires déduites du cliché de diffraction électronique de la figure VI-18.

5.4.2.2. Imagerie STEM

La figure VI-19 présente des clichés de nanofils obtenus en STEM en champ sombre et en champ clair. Nous pouvons voir sur la figure VI-19 a) que le fil est constitué de parties brillantes et sombres, il semblerait qu'il y ait deux phases distinctes. Sur la figure VI-19 b) nous observons des nanoparticules présentes à la surface des fils, ces dernières pourraient être constituées d'argent. Nous pouvons remarquer que la morphologie rugueuse et nodulaire des fils après recuit est similaire à celle avant traitement thermique. De plus, aucune porosité interne caractéristique mécanisme de type Kirkendall [20] n'a été observée. Enfin, la largeur des fils a été estimée à 28,6 nm après recuit, ce qui est comparable à la valeur mesurée avant traitement

thermique.

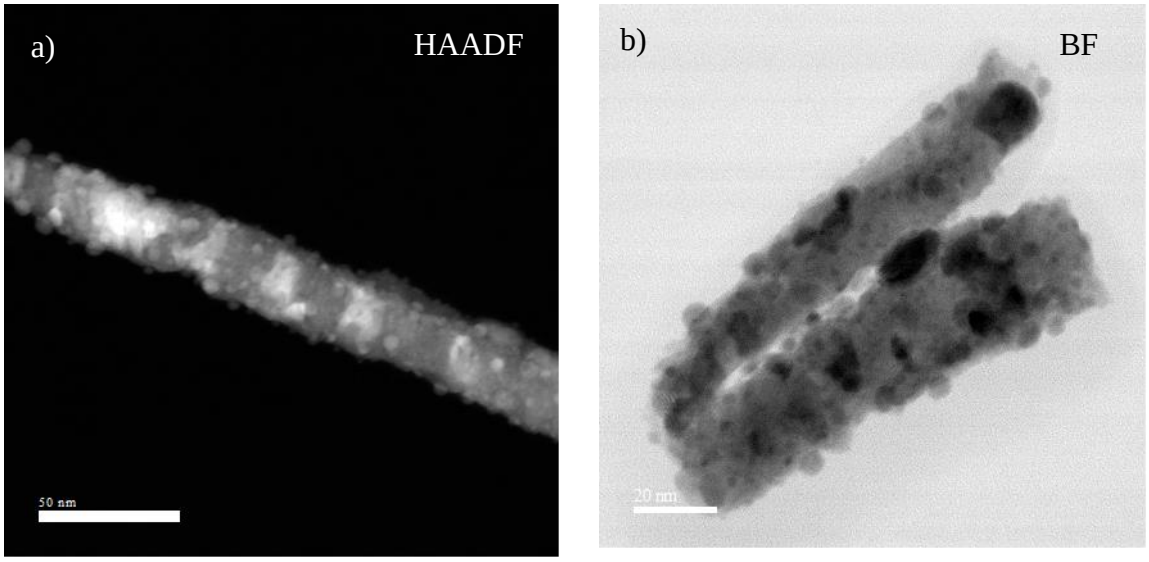


Figure VI-19 : Images STEM de nanofils observés en champ sombre (HAADF) a) et en champ claire (BF) b).

Des analyses en STEM-EDS ont été réalisées sur les fils après recuit. Les cartographies obtenues sont reportées sur la figure VI-20. D'après cette figure, le gadolinium se trouve au même endroit que le cérium ce qui est en accord avec la présence de cérine gadoliniée en DRX. L'argent et le cuivre, quant à eux, sont séparés alors qu'il était possible de les trouver dans les mêmes zones avant recuit. C'est en accord avec l'état d'équilibre prédit par le diagramme binaire Cu-Ag qui indique une faible miscibilité de ces éléments en condition normale d'équilibre [21]. L'activation thermique du recuit induit leur séparation. L'oxygène est présent au niveau du cérium et du cuivre mais peu présent au niveau de l'argent. En terme de réactivité vis-à-vis de l'oxygène le cérium et le gadolinium sont très réducteurs et ont donc tendance à capter l'oxygène de façon préférentielle. Le cuivre est moins réactif que les terres rares mais plus réducteur que l'argent en milieu oxydant et s'oxyde donc plus facilement que l'argent en conditions d'équilibre. Toutefois, il faut considérer ici l'influence du recuit. Les diagrammes d'Ellingham prédisent une stabilité des oxydes de cuivre, de cérium et de gadolinium dans l'air ambient à 350 °C. Par contre, les oxydes d'argent se décomposent thermiquement en argent métallique et dioxygène vers 200 °C. En outre, le carbonate d'argent, Ag_2CO_3, se décompose thermiquement en 2 étapes entre 190 et 400 °C[22]. La première étape, entre 190 et 200 °C correspond à la formation d'Ag_2O et de CO_2 alors que la seconde étape, entre 350 et 400 °C, correspond à la formation d'argent métallique et de dioxygène. La décomposition du carbonate de cuivre, Cu_2CO_3, se déroule également selon deux gammes de températures. La formation de CO_2 et d'oxyde de cuivre intervient entre 200 et 300 °C alors que la formation de dioxygène et de cuivre métallique n'intervient qu'à partir de 750 °C [23]. Ainsi, il est logique de trouver le

cérium, le gadolinium et le cuivre en présence d'oxygène et l'argent sous forme métallique.

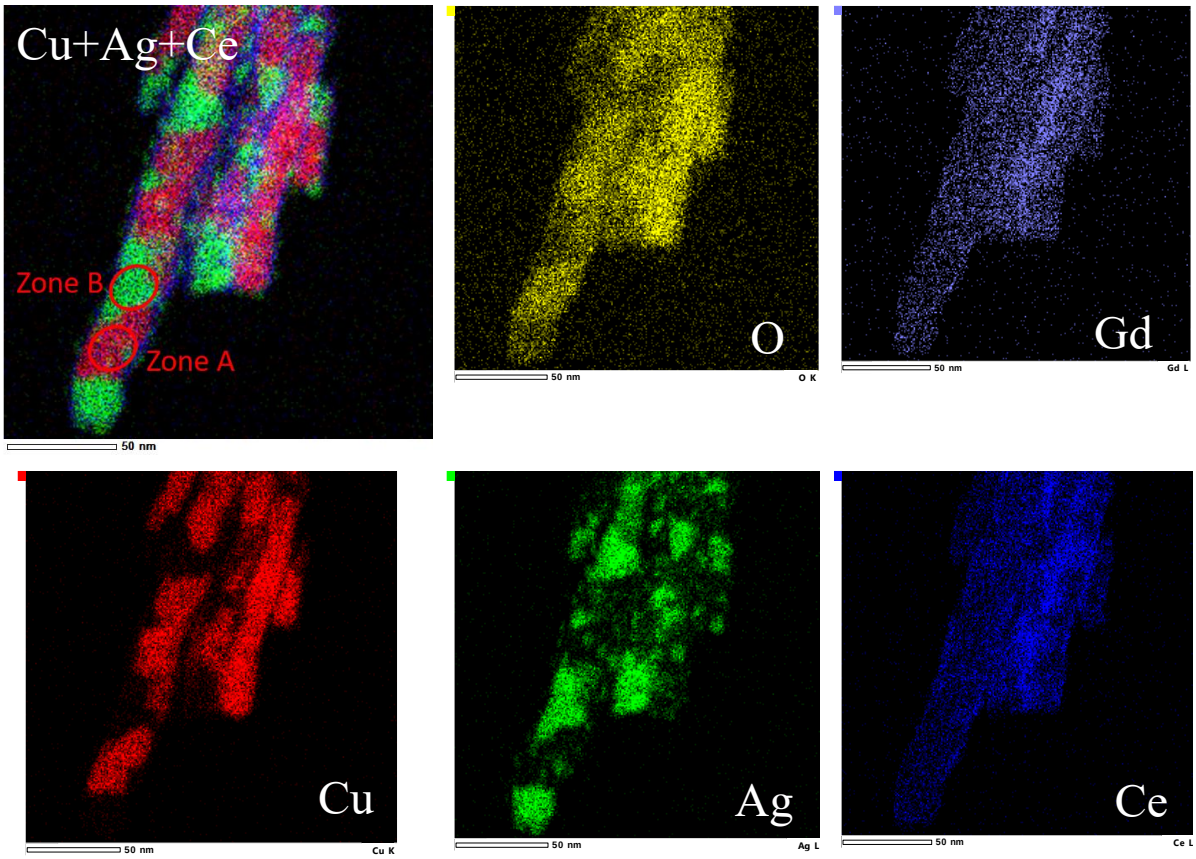


Figure VI-20 : Cartographie STEM/EDS de nanofils Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Des semi-quantifications EDS ont été réalisées sur une zone riche en argent et une zone riche en cuivre comme nous pouvons le voir sur la superposition de cartographie Cu+Ag+Ce dépeinte sur la figure VI-20. Les teneurs massiques élémentaires ont été relevées dans le tableau VI-10. Les cinq éléments coexistent toujours au sein des fils après recuit, une séparation de l'argent et du cuivre est perceptible. Dans la zone B, il y a plus de 80% en masse d'argent et quelques traces de cuivre venant de l'arrière du fil. Dans la zone A le cuivre est présent de façon majoritaire par rapport à l'argent, la présence de l'argent provient vraisemblablement des parties arrières du fil analysé. En outre, les teneurs en cérium sont comparables dans les zone A et B. Par contre, l'oxygène est 9 fois plus important au niveau du cuivre qu'au niveau de l'argent. Cela pourrait être dû à la présence d'oxyde de cuivre qui malheureusement n'a pas pu être vu en HRSTEM du fait de l'épaisseur des fils.

Zone	%m. O	%m. Cu	%m. Ag	%m. Ce	%m. Gd
A	27,23	41,71	15,59	11,13	4,34
B	3,79	3,62	81,80	8,08	2,71

Tableau VI-10 : Compositions chimiques évaluées par EDS dans les zones A et B du nanofil après recuit.

La caractérisation du matériau Ag(Cu)/CGO au MET n'a pas permis de confirmer l'existence de CuO dans les fils alors qu'en DRX le pic le plus intense de la ténorite était perceptible. Afin de confirmer la présence d'oxyde de cuivre, une analyse par spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée sur les nanofils Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit. Sur la figure VI-21, est représenté un spectre XPS du niveau Ce-3d enregistré entre 920 et 875 eV. Du fait du couplage spin-orbite, il y a une levée de dégénérescence du niveau de cœur 3d du cérium. Les positions en énergie de liaison des différentes contributions 5/2 et 3/2 ont été reportées dans le tableau VI-11. Les divers ajustements ont permis de mettre en évidence les pics caractéristiques de Ce^{4+} [24], aucun pic XPS de Ce^{3+} n'a été relevé. Ces résultats sont en accord avec la présence de CGO et l'absence de Ce_2O_3 déduites de l'analyse en DRX.

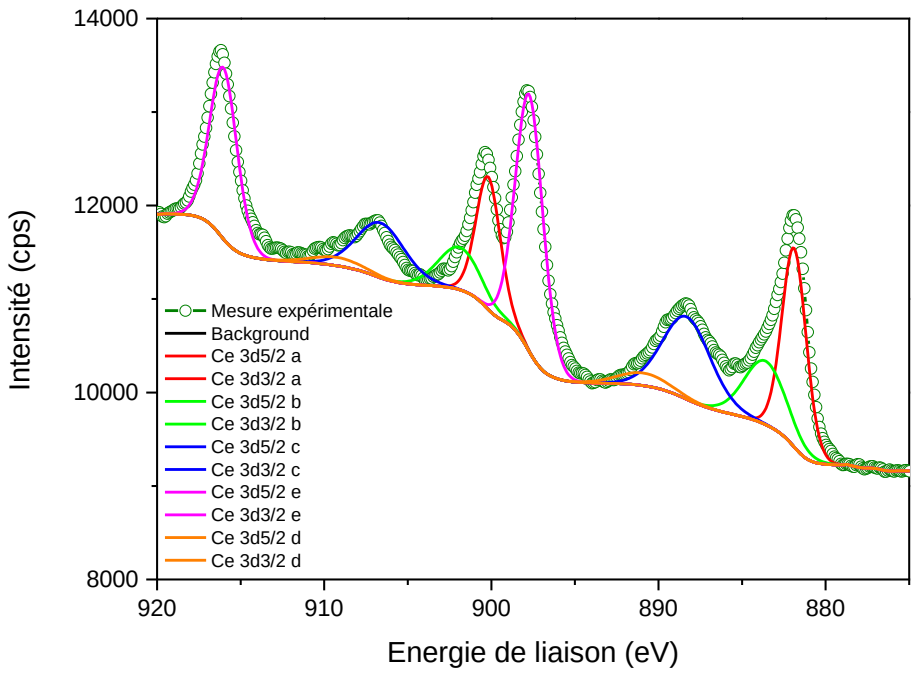


Figure VI-21 : Spectre XPS du niveau Ce-3d du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
3d5/2 (a)	881,889	15,28
3d3/2 (a)	900,188	10,09
3d5/2 (b)	883,588	5,42
3d3/2 (b)	901,888	5,56
3d5/2 (c)	888,319	12,45
3d3/2 (c)	906,619	8,22
3d5/2 (e)	890,913	2
3d3/2 (e)	909,213	1,32
3d5/2 (d)	897,721	22,07
3d3/2 (d)	916,021	14,57

Tableau VI-11 : Positions et concentrations atomiques des différents pics XPS du niveau Ce-3d.

La figure VI-22 représente le spectre XPS du niveau O-1s, enregistré entre 540 et 522 eV pour le même échantillon. La position des pics et les concentrations atomiques des différents types de liaisons sont données dans le tableau VI-12. Les ajustements des pics ont permis de mettre en évidence trois composantes majeures O-1s. La première contribution O^{2-} est caractéristique du réseau d'oxygène du cristal ionique CGO. La seconde composante C=O/O-H et troisième composante C-O sont attribuées aux hydroxyles et aux carbonates présents en surface de l'échantillon. Cette contamination superficielle peut provenir de l'exposition prolongée de l'échantillon à l'air.

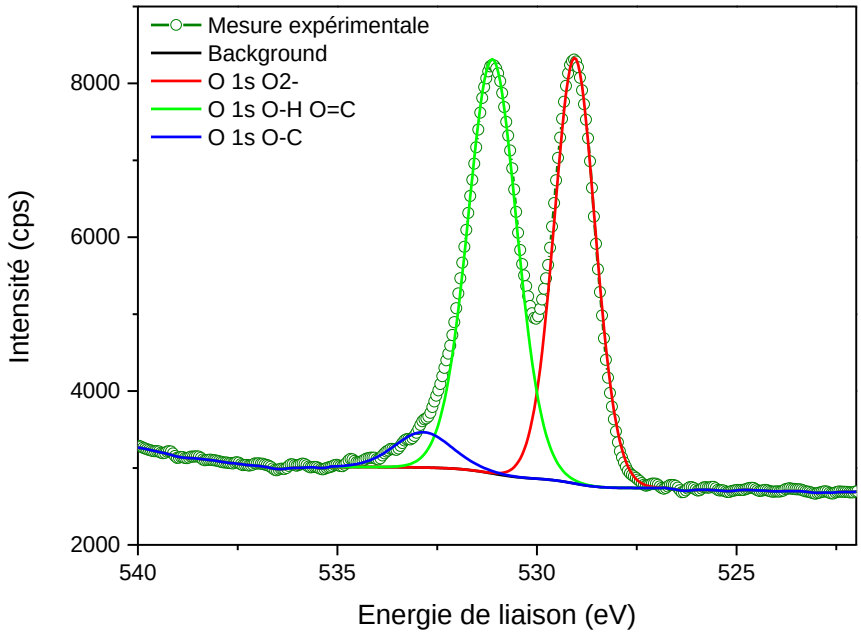


Figure VI-22 : Spectre XPS du niveau O-1s du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
O-1s O^{2-}	529,59	44,09
O-1s O-H O=C	531,108	50,86
O-1s O-C	532,864	5,05

Tableau VI-12 : Positions et concentrations atomiques des pics XPS du niveau O-1s.

La figure VI-23 présente le spectre du niveau d'Ag-3d enregistré entre 380 et 362 eV. Les positions des pics 3d5/2 et 3d3/2 relevées dans la tableau VI-13 sont caractéristiques de l'argent au degré d'oxydation 0. L'argent est donc sous sa forme métallique en surface et non sous forme oxydée.

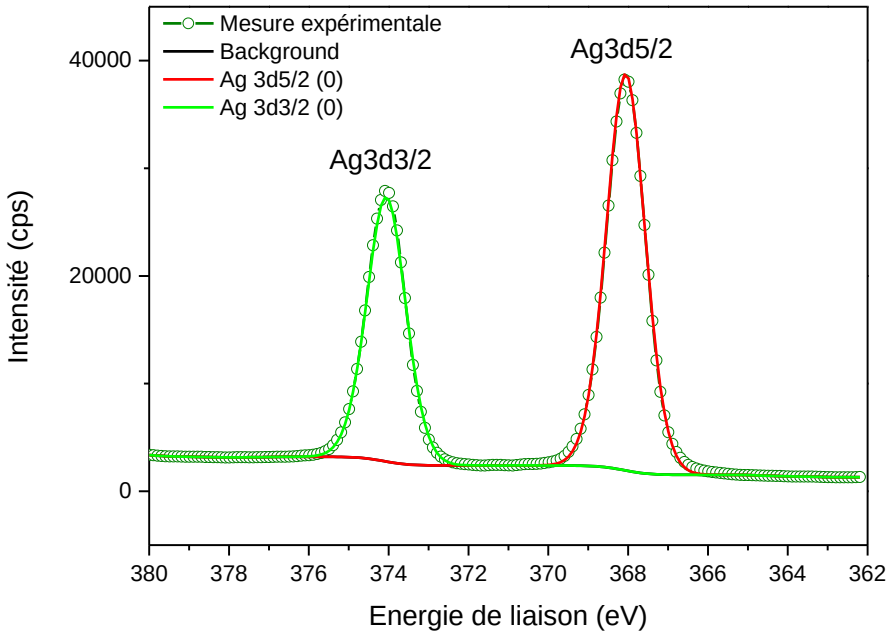


Figure VI-23 : Spectre XPS du niveau Ag-3d du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
Ag-3d5/2	368,233	60,03
Ag-3d3/2	374,233	39,97

Tableau VI-13 : Positions et concentrations atomiques des pics XPS du niveau Ag-3d.

La figure VI-24 présente le spectre XPS du cuivre au niveau Cu-2p enregistré entre 950 et 927 eV. Les positions des ajustements des deux contributions majoritaires relevées dans le tableau VI-14 sont caractéristiques du CuO Cu2p3/2 à 933,50 eV et de son pic satellite à 942,007 eV. La présence de ces deux pics confirme l'existence de l'oxyde de cuivre ténorite dans la couche mince. De plus, à partir de ce spectre nous pouvons voir que le cuivre dans le film n'est pas présent sous forme métallique, ce qui est conforme avec l'absence de distances interréticulaires du cuivre métallique sur les clichés de diffractions électroniques obtenus en HRMET (cf : figure VI-18). Enfin, nous pouvons souligner la présence de carbonate de cuivre en surface due à la contamination des échantillons à l'air ou du fait de l'atmosphère résiduelle pendant la phase de synthèse.

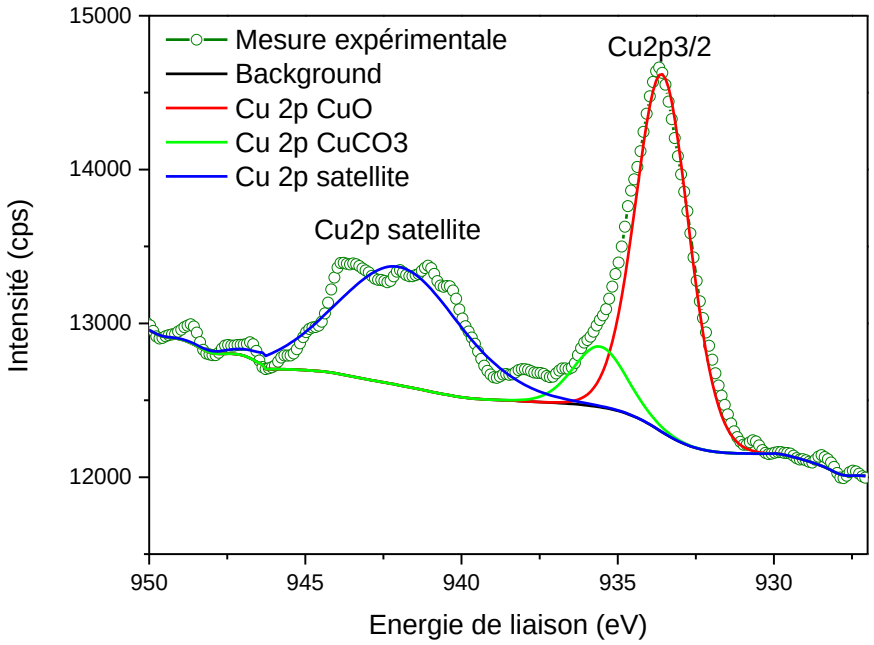


Figure VI-24 : Spectre XPS du niveau Cu-2p du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA après recuit.

Pics	Position (eV)	Concentration atomique (%)
Cu-2p CuO	933.5	52.07
Cu-2p CuCo3	935.557	8.68
Cu-2p satellite	942.007	39.25

Tableau VI-14 : Positions et concentrations des pics XPS du niveau Cu-2p.

6.5. Tests électrocatalytiques Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA

Dans les parties précédentes nous avons observé en microscopie le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur silicium (100) et nous avons vu que ce matériau était poreux et conducteur électronique sur ce support. Dans cette partie, nous présentons les résultats des tests catalytiques sur le composite choisi. Le film déposé sur pastille CGO 80/20 sera testé en configuration 3 électrodes en condition d'époxydation de l'éthylène.

La figure VI-25 montre le recto et le verso d'une pastille CGO 80/20 de diamètre 18,7 mm revêtue en configuration 3 électrodes. Sur le recto est déposée l'électrode de travail faite du composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA d'épaisseur 969 nm +/-2 nm alors que sur le verso une électrode de référence et une contre électrode en or d'épaisseur 144 nm +/-20 nm ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron

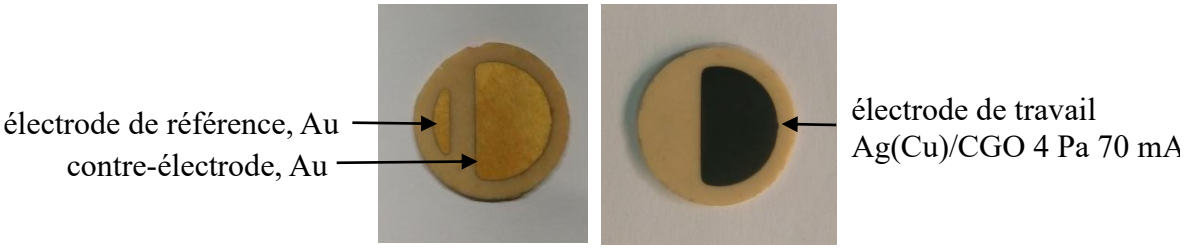


Figure VI-25 : Pastille CGO revêtue en configuration 3 électrodes.

6.5.1. Caractérisations microstructurales et nanostructurales du film déposé sur pastille de CGO

Les films d'or et de cermet ont été caractérisés en DRX. Les diffractogrammes X du cermet obtenu a été reporté sur la figure VI-26 et est comparé au diffractogramme obtenu pour le film déposé dans les mêmes conditions sur substrat de silicium. Comme sur substrat de silicium, le film composite présente une bosse diffuse propre à un système nanocristallin.

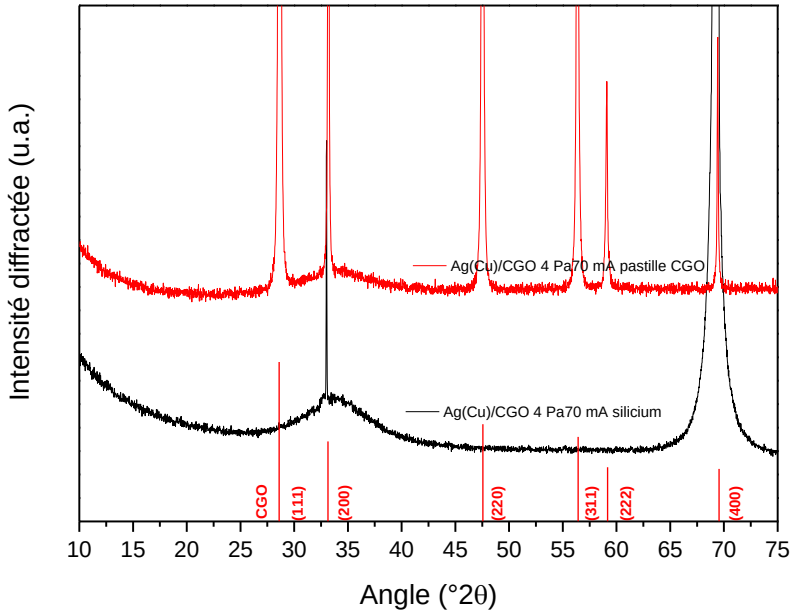


Figure VI-26 : Diffractogrammes X du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur le recto de la pastille CGO revêtue en configuration 3 électrodes et du même film déposé sur silicium.

Le composite déposé sur pastille a été observé au MEB Gemini 500 comme l'illustre les micrographies MEB de la figure VI-27. D'après la figure VI-27 b) le film brut de dépôt présente une morphologie nanofilaire comme sur silicium avec des grains d'argent nanodispersés sur les fils. La largeur moyenne des fils a été estimée via *imageJ* à 71 nm, ce qui est deux fois supérieur à la largeur moyenne des fils développés sur silicium. De plus, des amas denses sont présents

sporadiquement à la surface de l'échantillon (cf. figure VI-27 a). Une des explications possibles de ce phénomène est que la rugosité important des pastilles CGO influence la microstructure du film. En effet, la rugosité de surface, Sz, évaluée à l'interféromètre de lumière blanche d'une pastille CGO vaut 20 µm alors qu'elle vaut 13,5 nm sur silicium. Les pastilles sont plus rugueuses et accidentées que le silicium ce qui amplifie l'effet d'ombrage lors de la synthèse et par conséquent gêne le développement des fils par fraisage ionique microstructural évoqué dans la partie 6.3.3. Le résultat est une densification du film. Par ailleurs, un effet thermique n'est pas à négliger. En effet, compte tenu des valeurs de conductivité thermique et d'épaisseurs des substrats, les valeurs de résistance thermique surfaciques pour le substrat de silicium (λ=130 $W.m^{-1}.K^{-1}$, e =500 µm) et le substrat de CGO (λ=2,93 $W.m^{-1}.K^{-1}$, e =1 mm) sont très différentes, $R_{CGO}=3{,}41.10^{-4}\ m^2.K.W^{-1}$ et $R_{Si}=3{,}85.10^{-6}\ m^2.K.W^{-1}$. Ainsi, la température auto-établie à la surface du substrat de CGO du fait du bombardement par les particules et du rayonnement de la cible doit être supérieure à celle établie à la surface du substrat de silicium. La mobilité des adatomes à la surface du film déposé sur CGO est plus élevée qu'à la surface du film déposé sur silicium.

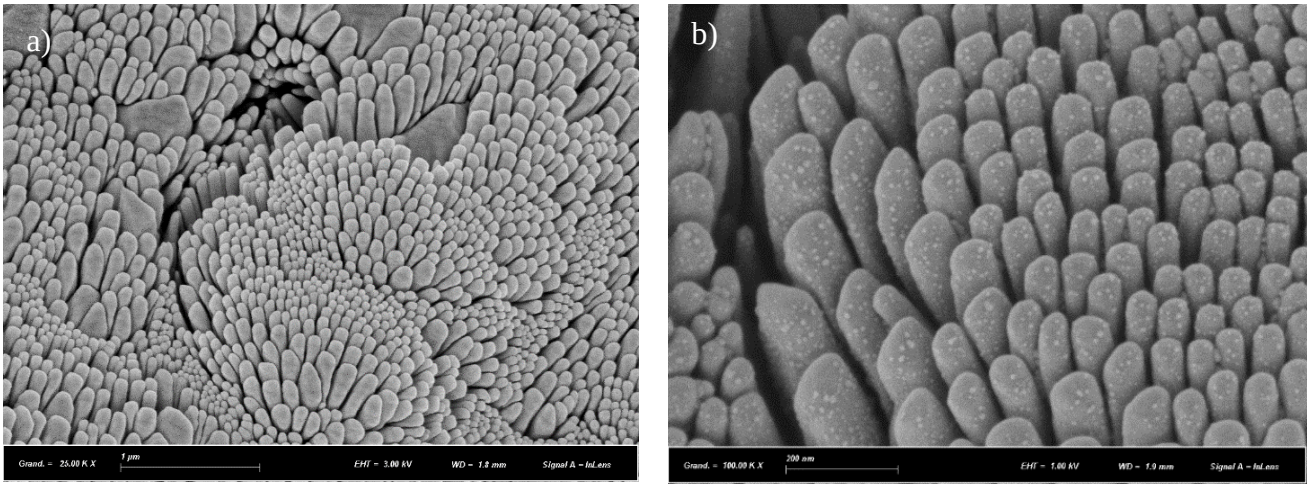


Figure VI-27 : Micrographies obtenues au MEB Gemini 500 du film composite Ag(Cu)/CGO à grandissement X25 000 a) et à grandissement X50 000 b).

A partir de mesures EDS les masses d'argent et de cuivre dans le film ont été estimées à $1{,}76.10^{-4}$ g d'Ag et $7{,}26.10^{-5}$g de cuivre (cf. tableau VI-15). Le film est composé à 51,3 % en masse d'argent et 19,4 % en masse de cuivre. Ces compositions massiques sur pastille sont similaires à celles estimées sur le dépôt de calibration effectué sur silicium (cf. tableau VI-2).

EDS	%m. O	%m. Cu	%m. Ag	%m. Ce	%m. Gd	Masse composite (g)	Masse Ag (g)	Masse Cu (g)
Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA	11	19,4	51,3	13,5	4,8	$3,425.10^{-4}$	$1,757.10^{-4}$	$7,26.10^{-5}$

Tableau VI-15 : Compositions massiques et masses d'argent et de cuivre dans le film composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA déposé sur pastille de CGO.

Avant d'être testées en catalyse, les pastilles ont été recuites à 350 °C sous air pendant 2 heures. Cela permet de favoriser la percolation du réseau d'argent et d'améliorer la conductivité du film, comme il a été vu dans la section 6.2.2. En effet, après recuit la résistance carrée passe de 351 595 à 110 Ω/□, chutant d'un facteur 3000 (cf. tableau VI-16).

Résistance carrée sur (Ω/□) électrodes Au avant activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) électrodes Au après activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) Ag(Cu)/CGO avant activation thermique	Résistance carrée (Ω/□) Ag(Cu)/CGO après activation thermique	Résistivité électronique (Ω.cm) Ag(Cu)/CGO après activation thermique
0,52	0,46	351 595	110	$1,06.10^{-2}$

Tableau VI-16 : Propriétés électriques de la contre-électrode et de l'électrode de travail avant et après traitement thermique.

6.5.2. Tests électrocatalytiques en condition d'époxydation d'éthylène

Des pastilles de CGO revêtues du film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA comme électrode de travail et d'or comme contre-électrode et électrode de référence ont été testées dans un réacteur de catalyse à l'IRCELYON (cf. section 2.12) en condition d'époxydation de l'éthylène sous un mélange réactionnel 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2. La figure VI-28 représente l'évolution de la concentration en oxyde d'éthylène (OE) et du dioxyde de carbone (CO_2) en fonction du temps de maintien dans le réacteur de catalyse. Une montée en température a été réalisée avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min. Après 4 heures de chauffe, un plateau isotherme à 300 °C a pu être atteint. Nous pouvons voir sur la figure 28 a) que la concentration en OE passe de 0 à 4 ppmV à 300 °C et reste constante tout au long de l'expérience. Sur la figure 28 b), la concentration de CO_2 passe de 0 à 160 ppmV à 300 °C et reste stable sur le plateau isotherme. Le dioxyde de carbone se forme donc préférentiellement à l'oxyde d'éthylène à la surface du film composite.

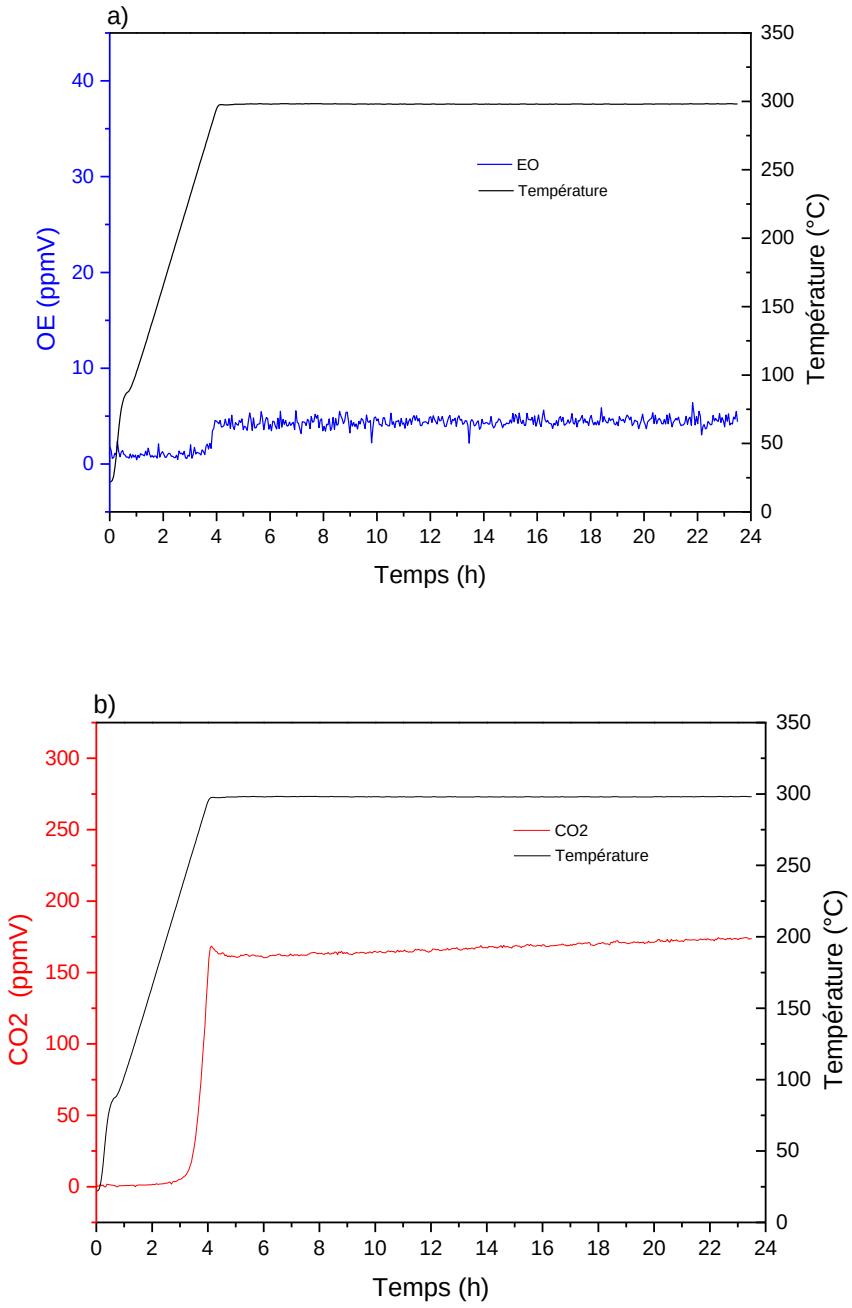


Figure VI-28 : Evolution des concentrations en oxyde d'éthylène (OE) a) et en CO_2 b) dans la phase gazeuse en fonction du temps de maintien à 300 °C dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous flux 3L/h.

A partir des concentrations en CO_2 et en OE, la conversion de C_2H_4 et la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène (OE) ont pu être établies. Les figures VI-29 a) et b) représentent l'évolution de la conversion et de la sélectivité en fonction du temps de maintien et au cours de la montée en température. Une conversion de 0,25 % et une sélectivité de 5 % à 300 °C ont pu être relevées, ce qui est très faible : l'activité catalytique à la surface du composite est très limitée. Cette faible activité pourrait être due à la plus faible masse de catalyseur présent au sein du film que pour le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA présenté dans le chapitre 5. Cependant, cet effet à lui seul

n'explique pas la différence avec les performances du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA décrites dans le chapitre 5. Une autre possibilité est l'adsorption préférentielle de l'oxygène sur le cuivre plutôt que sur l'argent.

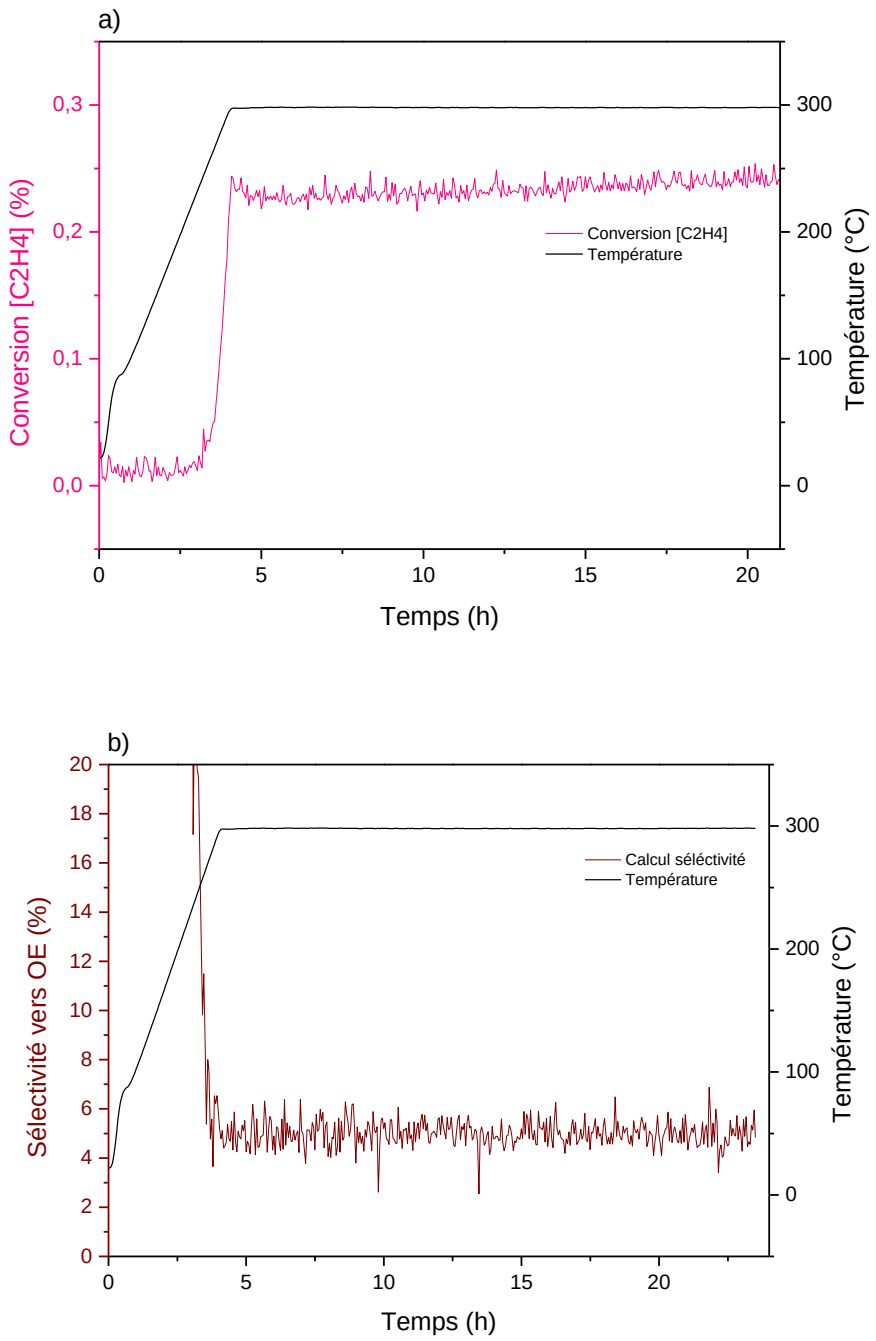


Figure VI-29 : Evolution de la conversion de C_2H_4 a) et de la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène (OE) b) en fonction du temps de maintien 300 °C dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous flux 3L/h.

Des impositions de courants ont été réalisées à 300 °C dans le mélange réactionnel 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2. Quatre courants, +100, +200, -100, -200 µA alternés de maintien en circuit ouvert (Open Circuit Voltage : OCV) ont été appliqués. L'évolution des concentrations d'OE et de

CO_2 en fonction des impositions de courants sont représentées sur la figure VI-30. La figure 30 a) montre que la concentration en OE n'est pas influencée par l'imposition d'un courant et oscille autour des 5 ppmV. Ainsi, l'effet EPOC [25] n'est pas observé sur ce type d'échantillons et aucune promotion électrocatalytique de l'oxydation de l'éthylène n'est observée. Sur la figure VI-30 b), l'imposition de courants positifs et négatifs augmente la concentration de CO_2. Ce résultat peut s'expliquer par un effet thermique à la surface du composite induit par effet Joules. Cette augmentation de température augmente l'activité catalytique mais aussi baisse la sélectivité vers OE, expliquant la quantité plus importante de CO_2 produite. Ainsi, le matériau développé n'est malheureusement pas intéressant pour l'application visée.

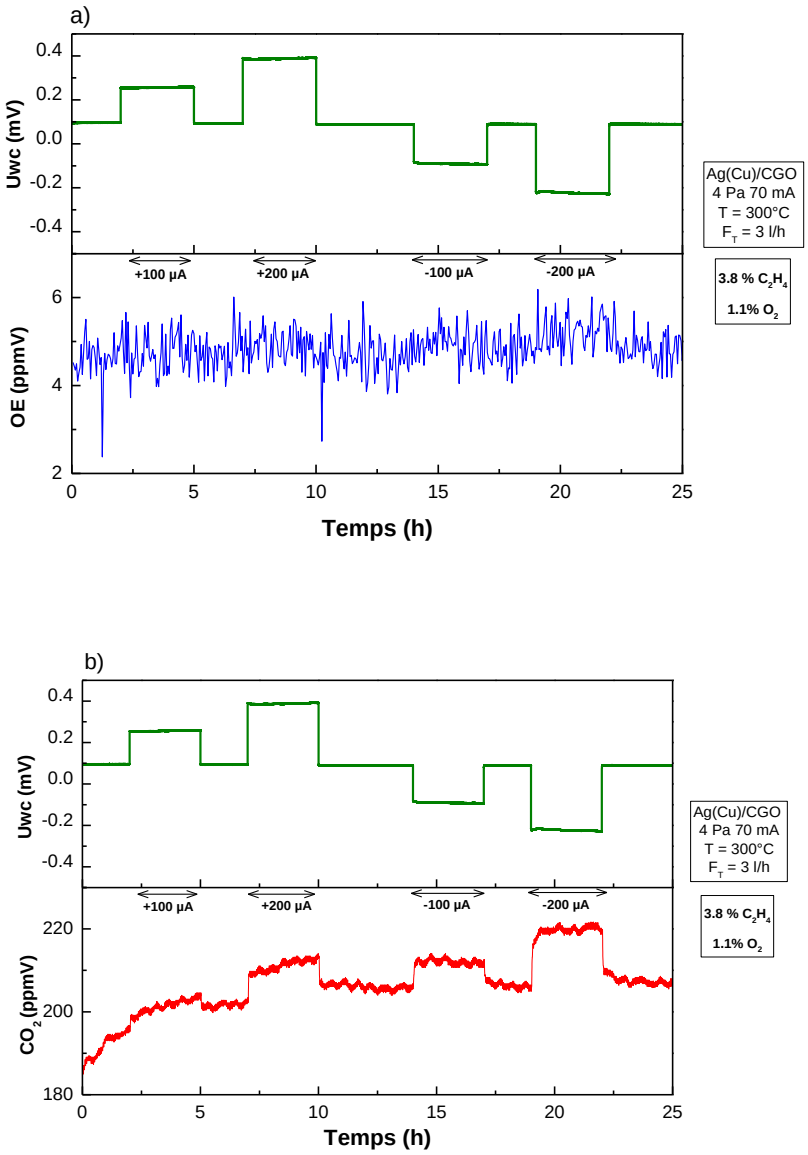


Figure VI-30 : Evolution des concentrations en oxyde d'éthylène (OE) a) et en CO_2 b) en fonction du temps avec différentes impositions de courant entre l'électrode de travail constituée du composite Ag(Cu)/CGO et de la contre-électrode d'or dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous flux 3L/h à 300 °C.

6.6. Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre 5 films Ag-Cu-Ce-Gd-O élaborés à 4 Pa ont été caractérisés en DRX, MEB-EDS et résistivité 4 pointes. Le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA est le moins résistif parmi les 5 conditions, faisant de lui le candidat idéal pour une investigation en électrocatalyse. D'après l'analyse en DRX, le film sélectionné brut de dépôt est amorphe et/ou nanocristallisé. L'observation en MEB analytique montre que ce film présente une microstructure nanofilaire avec une densité de nanofils avoisinant les 88 fils/µm² avec 8.3 µm² de surface développée/µm² de surface apparente. Nous avons émis l'hypothèse du fraisage ionique à haute pression comme l'origine de la formation des nanofils. Après traitement thermique à 350 °C/2h sous air, le film présente en DRX des phases d'argent métallique, de CGO et de CuO et une résistivité électronique de $7.43.10^{-4}$ Ω.cm suite à la percolation du réseau d'argent. Après recuit, le composite conserve sa morphologie ouverte et nanofilaire. Nous proposons que la ségrégation d'argent en surface du film est limitée du fait de l'entropie de l'alliage synthétisé. De plus, des tests de mouillabilité avec de l'eau ultra pure ont permis de mettre en évidence le caractère hydrophobe de ce type de films avant et après traitement thermique. En HRMET, nous avons vu que le composite Ag(Cu)/CGO est constitué de cristallites d'Ag et de CGO avec des domaines de cohérences inférieures à 10 nm. D'après les cartographies EDS en STEM nous avons pu voir que la cohésion au sein des fils est maintenue entre les différentes phases après recuit même si l'argent et le cuivre ont tendance à se séparer au sein d'un même fil avec une localisation préférentielle de l'argent en surface des fils. A partir des analyses XPS, il a été possible de déduire qu'après recuit la surface du composite est constituée de Ce (+4), Ag (0) et Cu (+2), ce qui confirme l'absence de Ce_2O_3, la présence de CuO et la préservation de l'argent métallique dans le film. Grâce aux différences de réactivités des éléments présents dans le fil vis-à-vis de l'oxygène, l'argent métallique est protégé de l'oxydation. Enfin, le composite a été testé en électrocatalyse en condition d'époxydation de l'éthylène et nous avons observé qu'il est peu actif en catalyse avec une conversion de C_2H_4 de 0,25 % et une sélectivité vers l'oxyde d'éthylène de 5 %. Cela est probablement dû à une faible quantité de matière de catalyseur et, surtout, à une adsorption différente des espèces gazeuse sur l'argent et le cuivre. La polarisation n'a aucun effet sur la production d'éthylène, il n'y a pas d'effet EPOC. Il serait intéressant de trouver des conditions permettant de former du cuivre métallique au sein des films. Une possibilité à explorer est de diminuer la pression partielle d'oxygène pendant la phase de synthèse et de procéder à un recuit sous vide ou sous atmosphère neutre.

6.7. Références

[1] S. Linic, « Construction of a reaction coordinate and a microkinetic model for ethylene epoxidation on silver from DFT calculations and surface science experiments », *J. Catal.*, vol. 214, nº 2, p. 200-212, mars 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00156-2.

[2] J. Jankowiak et M. Barteau, « Ethylene epoxidation over silver and copper–silver bimetallic catalysts: I. Kinetics and selectivity », *J. Catal.*, vol. 236, nº 2, p. 366-378, déc. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.10.018.

[3] D. Horwat, J. F. Pierson, et A. Billard, « Magnetron sputtering of NASICON (Na3Zr2Si2PO12) thin films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, nº 16-17, p. 7060-7065, mai 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.016.

[4] L. A. Gonzalez, M. Angelucci, R. Larciprete, et R. Cimino, « The secondary electron yield of noble metal surfaces », *AIP Adv.*, vol. 7, nº 11, p. 115203, nov. 2017, doi: 10.1063/1.5000118.

[5] D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Determination of the effective electron emission yields of compound materials », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, nº 20, p. 202003, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/20/202003.

[6] J. B. Malherbe, S. Hofmann, et J. M. Sanz, « Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 27, nº 3, p. 355-365, déc. 1986, doi: 10.1016/0169-4332(86)90139-X.

[7] T. Gries *et al.*, « Local Modification of the Microstructure and Electrical Properties of Multifunctional Au–YSZ Nanocomposite Thin Films by Laser Interference Patterning », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, nº 16, p. 13707-13715, août 2014, doi: 10.1021/am503160w.

[8] R. S. Wagner et W. C. Ellis, « Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, nº 5, p. 89-90, mars 1964, doi: 10.1063/1.1753975.

[9] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, et M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

[10] J.-Y. Faou, « Mechanics of functionnal thin films: instabilities and adhesion », Thèse, Paris, 2013.

[11] C. A. Davis, « A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment », *Thin Solid Films*, vol. 226, nº 1, p. 30-34, avr. 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90201-Y.

[12] T. Welzel et K. Ellmer, « The influence of the target age on laterally resolved ion distributions in reactive planar magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, p. S294-S298, juill. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.01.050.

[13] M. M. M. Bilek et D. R. McKenzie, « A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, nº 14-15, p. 4345-4354, avr. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.161.

[14] M. Hari Prasad Reddy, P. Narayana Reddy, B. Sreedhar, J. F. Pierson, et S. Uthanna, « Effect of substrate temperature on the structural, electrical and optical behaviour of reactively sputtered Ag–Cu–O films », *Phys. Scr.*, vol. 84, nº 4, p. 045602, oct. 2011, doi: 10.1088/0031-8949/84/04/045602.

[15] A. Palmero, H. Rudolph, et F. H. P. M. Habraken, « Generalized Keller-Simmons formula for nonisothermal plasma-assisted sputtering depositions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, nº 21, p. 211501, nov. 2006, doi: 10.1063/1.2392830.

[16] R. Messier, « The nano-world of thin films », *J. Nanophotonics*, vol. 2, nº 1, p. 021995, sept. 2008, doi: 10.1117/1.3000671.

[17] A. Lakhtakia et R. Messier, *Sculptured thin films: nanoengineered morphology and optics*. Bellingham, Wash: SPIE Press, 2005.

[18] S. Mahieu et D. Depla, « Correlation between electron and negative O− ion emission during reactive sputtering of oxides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, nº 12, p. 121117, mars 2007, doi: 10.1063/1.2715113.
[19] Z. Huang, M. M. Hawkeye, et M. J. Brett, « Enhancement in broadband and quasi-omnidirectional antireflection of nanopillar arrays by ion milling », *Nanotechnology*, vol. 23, nº 27, p. 275703, juill. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/27/275703.
[20] A.-A. El Mel, R. Nakamura, et C. Bittencourt, « The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 1348-1361, juin 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.139.
[21] P. R. Subramanian et J. H. Perepezko, « The ag-cu (silver-copper) system », vol. 14, nº 1, p. 14, 1993.
[22] G. D. Nagy, J. B. Vergette, et J. P. Connolly, « Differential Thermal Analysis Studies on Ag_2CO_3 », *Can. J. Chem.*, vol. 49, nº 24, p. 3986-3993, déc. 1971, doi: 10.1139/v71-665.
[23] Z. Ding, R. L. Frost, et J. T. Kloprogge, « Thermal activation of copper carbonate », vol. 21, p. 981-983, 2002.
[24] K. I. Maslakov *et al.*, « XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO2 bulk and thin film samples », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 448, p. 154-162, août 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.077.
[25] D. Tsiplakides, S. Brosda, C. Pliangos, et C. Vayenas, « Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal–Support Interactions: The Unifying Role of Spillover », in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, A. Wieckowski, E. Savinova, et C. Vayenas, Éd. CRC Press, 2003.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est intéressé à la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive à haute pression de films Ag/YSZ, Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO avec l'objectif de mieux comprendre les liens entre les conditions d'élaboration, la morphologie, l'architecture des films obtenus et les propriétés catalytiques de ces derniers.

Le premier chapitre de nature bibliographique a mis en relief les connaissances utiles pour cette étude concernant l'oxyde d'éthylène et ses applications ainsi que l'utilisation de catalyseurs à base d'argent pour l'époxydation de l'éthylène à l'échelle industrielle. Les descriptions des matériaux YSZ et CGO ont permis de mettre en évidence l'intérêt premier de travailler avec ces deux conducteurs ioniques. La revue scientifique faite sur les composites Ag/YSZ et Ag/CGO a permis de mieux situer le sujet par rapport aux avancées faites sur ces deux systèmes dans la littérature.

Nous avons ensuite décrit dans le chapitre 2 les caractéristiques de la pulvérisation cathodique magnétron, méthode expérimentale utilisée pour synthétiser les films étudiés. Les relations entre les paramètres d'élaboration et la morphologie des films ont notamment été explicitées ainsi que le dispositif expérimental et les protocoles choisis. Dans une seconde partie, nous avons décrit les principes de fonctionnement des différentes méthodes de caractérisations microscopiques, structurales, électrique et spectroscopiques.

Ce travail a ensuite comporté quatre grands volets expérimentaux représentés par les chapitre 3, 4, 5 et 6 : i) les oxydes d'argent ii) la synthèse et la caractérisation de films Ag/YSZ iii) l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites Ag/CGO iv) le développement et la caractérisation de nanocomposites Ag(Cu)/CGO.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la synthèse d'oxydes d'argent à haute pression en atmosphère réactive diluée $Ar+O_2$ et d'O_2 pur. Pour les plasmas $Ar+O_2$, sur la base des résultats des caractérisations structurales, nous avons été en mesure de proposer un diagramme d'existence des différents oxydes en fonction de la pression partielle d'O_2. Pour les faibles pressions partielles de dioxygène, c'est-à-dire pour des ratios de débits $O_2/O_2+Ar<0,0074$, les phases Ag_3O et Ag métalliques sont formées. La phase Ag_2O est ensuite formée quasiment seule autour du ratio de débits $O_2/O_2+Ar=0,0292$. Pour des fortes pressions partielles d'O_2, $O_2/O_2+Ar>0,0584$, la phase AgO monoclinique de valence mixte 1 et 3 est formée. De surcroît, grâce au plasma O_2, des films d'AgO très poreux et texturés selon la direction $[\bar{1}11]$ ont pu être synthétisés. Ces films présentent un intérêt potentiel pour des applications pharmaceutiques antibactériennes (cf. *staphylococcus epidermidis*).

Dans le chapitre 4, nous avons tout d'abord étudié l'influence de la pression de travail sur la structure et la microstructure des dépôts d'YSZ. Pour les 4 pressions de travail explorées,

les films de zircone yttriée sont orientés préférentiellement selon la direction [200] et présentent une anisotropie de tailles de cristallites et des microcontraintes à 4, 7 et 11 Pa. De plus, l'augmentation de la pression ouvre les films en surface en leur donnant une morphologie de type « chou-fleur ». Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre la synthèse de nanocomposites Ag/YSZ a été réalisée et les films ont été caractérisés par l'intermédiaire de diverses méthodes. Pour les pressions de travail de 4, 7 et 11 Pa les films présentent une microstructure botryoïde avec l'argent qui diffuse spontanément en surface. Seule la phase d'YSZ est détectée en DRX pour un ratio élémentaire massique déterminé par EDS, Rm=%Ag/(%Ag+%Zr+%Y+%Hf+%Si) *100, inférieur à 26%. Au-delà de ce ratio massique élémentaire, la signature de la zircone yttriée disparaît progressivement pour laisser place aux pics de l'argent métallique cristallisé. Pour des valeurs de Rm supérieures à 55%, la signature de la phase Ag_2O cristallisée apparaît tout d'abord en plus de l'argent en DRX et disparaît pour laisser place à une phase inconnue, probablement Ag_3O, pour une valeur de Rm de 69 %. Seuls les nanocomposites Ag/YSZ déposés à 4 Pa avec un ratio Rm>51% présentent une résistance carrée significativement représentative avec des valeurs supérieures à 1812 Ω/□. Au regard de ces résultats, seule la pression de 4 Pa a été sélectionnée pour subir une phase de recuit. Après traitement thermique pour les valeurs de Rm inférieures à 26 %, un rétrécissement de la maille d'YSZ est perceptible, probablement dû à la mobilité de l'argent en dehors de la maile d'YSZ L'analyse en STEM a permis de mettre en évidence une nano-dispersion de l'argent dans YSZ avec des nanoparticules de tailles inférieures à 5 nm. Pour des ratios supérieurs à 26 %, l'argent précipite en surface sous forme de gros précipités de morphologie semblable à celle d'une montgolfière qui s'accompagne de l'apparition de fissures dans le film : l'argent métallique et YSZ se séparent et les grains d'argent coalescent par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Pour des ratios Rm supérieurs à 55 %, la réduction d'Ag_2O en Ag et O_2 au cours du traitement thermique permet d'ouvrir la morphologie des films Ag/YSZ. Enfin, les résistances carrées des films Ag/YSZ ont été mesurées après recuit et ces dernières restent supérieurs à 1812 Ω/□ ce qui est insuffisant pour l'application visée (R□ doit être inférieure 110 Ω/□).

Dans le chapitre 5, nous avons synthétisé des nanocomposites en remplaçant la matrice d'YSZ par une matrice de CGO. Au regard des résultats préliminaires obtenus avec le composite Ag/YSZ, la pression de 4 Pa a été sélectionnée pour l'élaboration de composites Ag/CGO. Deux composites Ag/CGO déposés sur silicium ont été étudiés. Le premier, Ag/CGO 4 Pa 35 mA, possède un ratio Rm=%Ag/(%Ag+%Ce+%Gd+%Si) de 65 % soit une teneur d'argent de 60,8 % m. et présente une microstructure nanocolonnaires avec une densité de 32 colonnes /µm². D'après l'analyse de ce film au MET les colonnes sont constituées d'argent, de

cérium, de gadolinium et d'oxygène et présentent une concentration en métal noble plus importante sur l'extérieur et en tête de colonnes. L'analyse en HR-MEBE durant l'étape de recuit montre que les colonnes s'affinent et que l'argent coalesce à leur sommet. Nous proposons que la décomposition du carbonate d'argent, Ag_2CO_3, est à l'origine de l'affinement de la microstructure. La présence d'amas d'argent entre les têtes de colonnes a été confirmée en STEM-EDS. De plus, après recuit, l'analyse en DRX montre que ce film est biphasé, constitué de CGO et d'argent métallique nano cristallisé. Le recuit n'induit pas une chute importante de la résistivité puisque la résistance carrée reste comprise entre 450-4500 Ω/□. Le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA présente un ratio Rm de 80 % avec une teneur d'argent de 71 % m. Le matériau présente une phase Ag_2CO_3 brut de dépôt qui disparaît après recuit pour laisser place à du CGO cristallisé et de l'argent. La cérine gadoliniée cristallise à l'échelle de la DRX pour un ratio Rm de 71 % alors que les résultats présentés dans le chapitre 4 ont montré que la signature d'YSZ disparaît pour ratio Rm supérieur à 21 %. Ainsi, la structure de CGO résiste mieux que celle d'YSZ lorsque l'argent est introduit dans le film. La décomposition du carbonate d'argent en CO_2, O_2 et Ag s'accompagne d'une perte de masse et d'une ouverture de la microstructure : Ag_2CO_3 joue le rôle d'agent porogène. Les caractérisations en HR-MEBE, SIMS et XPS ont confirmé la présence d'Ag_2CO_3 et la décomposition de ce dernier après traitement thermique. De surcroît, le recuit a fait chuter la résistance carrée du composite de 136 000 à 4,5 Ω/□, soit une résistivité électronique de $5{,}85.10^{-4}$ Ω.cm. Le traitement thermique a permis de créer un réseau tridimensionnel de connectivité de l'argent dans CGO, améliorant ainsi la conductivité de ce film composite. Enfin, ce film composite, le plus prometteur, a été déposé sur pastille CGO 80/20 en configuration 3 électrodes, Ag/CGO//CGO//Au. Brut de dépôt, le composite a été observé au MEB en ultra haute résolution, ce qui a permis de mettre en évidence la microstructure ouverte de ce film, semblable à la morphologie des circonvolutions du cerveau. Après activation thermique, les cartographies élémentaires réalisées par STEM-EDS sur une lame FIB extraite à partir de ce revêtement ont permis de mettre en évidence les nano porosités occluses et débouchantes présentes dans le film et le contact intime de l'argent avec CGO. Les pastilles de CGO recouvertes du composite Ag/CGO 4 Pa 70 mA (masse moyenne de catalyseur= 0,368 mg, surface géométrique active=0,66 cm²) ont été testées à l'IRCELYON en condition d'époxydation de l'éthylène sous mélange réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2, F_T=3 L/h. A 300 °C, la conversion de C_2H_4 s'élève à 2,07 % et la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène s'élève à 8,8 %. Il a été vérifié que des impositions de courants permettent d'augmenter instantanément la sélectivité et la conversion avec une augmentation maximale de sélectivité de 1 % sous une polarisation de 1000 µA. Il est possible

d'imposer de fortes valeurs de courant du fait de la faible résistance du dispositif. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis d'estimer la résistance de la cellule à 1300 Ω. Finalement, les meilleures performances catalytiques ont été obtenues à 220 °C. A cette température la conversion de C_2H_4 s'élève à 0,34 % et la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène atteint les 16,55 %. Les impositions de courants créent aussi des augmentations de sélectivité et de conversion. Pour un courant imposé de 800 µA, l'augmentation maximale s'élève à 2,78 %. En conséquence, le prototype Ag/CGO 4 Pa 70 mA déposé en configuration 3 électrodes est actif pour l'époxydation de l'éthylène en électrocatalyse même si les mécanismes à l'origine de l'augmentation de sélectivité ne proviennent pas du phénomène NEMCA.

Dans le chapitre 6, nous avons présenté l'étude de films composites Ag(Cu)/CGO élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Le composite Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA brut de dépôt est amorphe et/ou nanocristallin d'après les analyses en DRX et présente, selon les observations en MEB analytique, une microstructure nanofilaire avec une densité de nanofils avoisinant les 88 fils/µm² avec 8.3 µm² de surface développée/µm² de surface apparente. Nous avons émis l'hypothèse du fraisage ionique à haute pression comme étant à l'origine de la formation des nanofils. Après traitement thermique à 350 °C/2h sous air, le film présente la signature en DRX des phases d'argent, de CGO et de CuO et une résistivité électronique de $7.43.10^{-4}$ Ω.cm suite à la percolation du réseau d'argent. Après recuit, le composite conserve sa morphologie ouverte et il n'y a pas de ségrégation d'argent en surface du film. Nous avons proposé que la diffusion limitée de l'argent au sein du revêtement déduite à partir de l'analyse par SIMS provient de la haute entropie de l'alliage. De plus, des tests de mouillabilité avec de l'eau ultra pure ont permis de mettre en évidence le caractère hydrophobe du film avant et après traitement thermique. Les analyses en HRMET, ont montré que le composite est constitué de cristallites d'Ag et de CGO avec des domaines de cohérences inférieures à 10 nm. Par ailleurs, l'imagerie en STEM a permis de vérifier que la cohésion au sein des fils et maintenue entre les différentes phases après recuit, même si l'argent et le cuivre ont tendance à se séparer au sein d'un même fil avec une localisation préférentielle de l'argent en surface des fils. En outre, les analyses XPS ont révélé que le composite après recuit possédait en surface du Ce (+4), de l'Ag (0) et du Cu (+2), ce qui confirme l'absence de Ce_2O_3, la présence de CuO et la préservation de l'argent sous forme métallique dans le film. Les différences de réactivité des éléments présents dans le fil vis-à-vis de l'oxygène permettent de maintenir l'argent sous forme métallique. Enfin, le composite a été testé en électrocatalyse en condition d'époxydation de l'éthylène et nous avons observé qu'il était peu actif en catalyse avec une conversion de C_2H_4 de 0,25 % et une

sélectivité vers l'oxyde d'éthylène de 5 %. Ceci est probablement dû à une faible quantité de catalyseur et à une adsorption de l'oxygène sur CuO alors que l'éthylène s'adsorbe à la surface de l'argent. La polarisation n'a aucun effet sur la production d'éthylène et l'effet NEMCA n'est pas apparent.

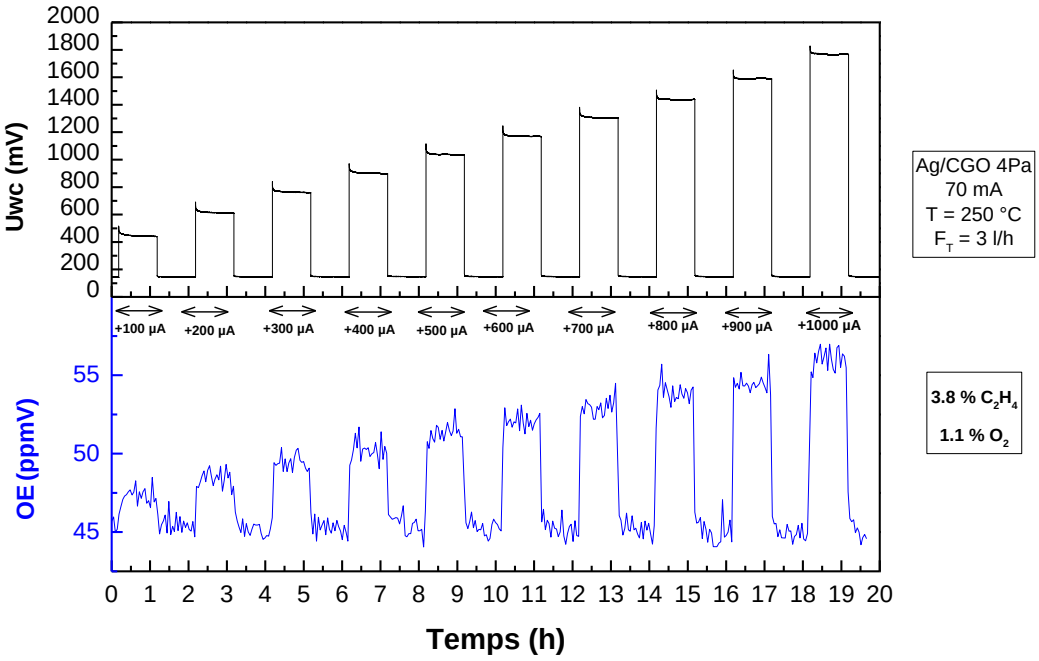
Au regard de ces résultats il serait intéressant d'approfondir les tests en catalyse sur le composite Ag/CGO en faisant varier la pression partielle d'O_2 dans le milieu ou en intensifiant les mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique. Ensuite, l'élaboration de films Ag(Au)/CGO permettrait d'associer l'or à l'argent et pourrait présenter un intérêt d'un point de vue catalytique. Compte tenu de leur bonne tenue en température et de leur résistivité électrique, les films Ag/CGO et Ag(Cu)/CGO pourraient constituer des électrodes intéressantes pour des applications au sein de piles à combustible à oxyde solide de température intermédiaires (IT-SOFC). Enfin, le fraisage microstructural ionique évoqué lors du façonnage des nanofils Ag(Cu)/CGO pourrait être exporté pour la synthèse d'autres films à base de terres rares qui possèdent des valeurs élevées du coefficient d'émission d'électrons secondaires.

Annexes

Annexe 1 : Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA à 250 °C en milieu réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2

Les pastilles de CGO revêtues en configuration 3 électrodes ont été testées en condition d'époxydation de l'éthylène dans un réacteur de catalyse à l'IRCELYON (cf. section 2.12) après activation thermique. Différentes conditions réactionnelles ont été utilisées en faisant varier la composition de la phase gazeuse et la température. Toutefois, nous faisons le choix de ne présenter qu'une condition correspondant à un mélange réactionnel réducteur constitué de 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 dans un gaz porteur d'hélium sous flux total 3L/h à isotherme 250 °C. La figure A-1 montre l'évolution des concentrations en oxyde d'éthylène (OE) en ppmV (figure A-1 a)) et du dioxyde de carbone en ppmV (figure A-1 b)) mesurées dans la phase gazeuse pour diverses impositions de courants entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Chaque imposition de courant dure 1 heure et le courant est incrémenté de 100 µA entre deux impositions successives. Au total, 10 impositions ont été réalisées et entre deux impositions le circuit est ouvert pendant 1 h (OCV). Plus l'imposition est élevée, plus le pic de production d'oxyde d'éthylène est important. L'augmentation de la production d'oxyde d'éthylène sous polarisation est instantanée comme en électrocatalyse (cf. loi de Faraday décrite dans le chapitre 1) et n'est pas progressive comme pour l'effet NEMCA ou EPOC. Sans polarisation, la concentration en oxyde d'éthylène oscille autour de 45 ppmV et l'imposition d'un courant de 1000 µA conduit à une augmentation de la concentration produite à 56 ppmV, correspondant à une augmentation de 19,6%. La concentration en CO_2 est aussi influencée par les impositions de courants. En effet, lorsqu' un courant est appliqué il y a une élévation quasi-instantanée de la quantité de CO_2 produite. Sans polarisation la concentration en CO_2 se stabilise autour 585 ppmV et, lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé, la concentration s'élève à 625 ppmV

La figure A-2 montre l'évolution de la conversion d'éthylène en oxyde d'éthylène caractéristique de l'activité catalytique à la surface du catalyseur et la sélectivité de la réaction d'époxydation de l'éthylène. Sans polarisation, la conversion se stabilise autour des 0,87 % et lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé la conversion passe de 0,87 à 0,95 %. La sélectivité vers oxyde d'éthylène est aussi influencée par les impositions de courants. Sans polarisation, la sélectivité se stabilise à 13,3 % et, lorsqu'un courant de 1000 µA est imposé, elle augmente à 15,3 %. Ainsi, le film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA permet bien la conversion catalytique de C_2H_4 avec une conversion maximale de 0,95 % et offre une sélectivité vers oxyde d'éthylène maximale de 15,3 % sous une polarisation de 1000 µA dans le mélange gazeux testé.



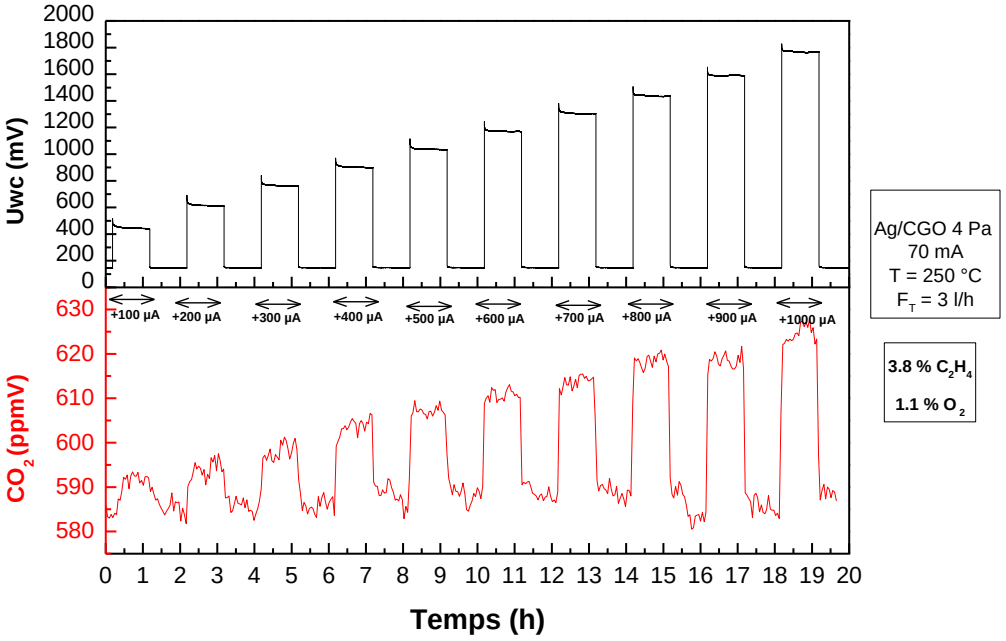
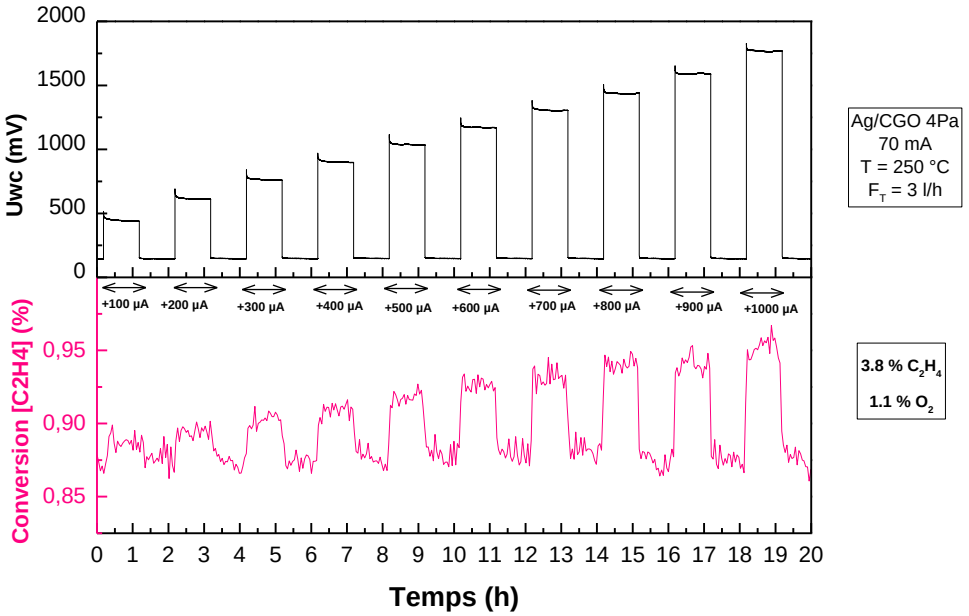


Figure A-1 : Evolution de la concentration en oxyde d'éthylène (OE) (haut) et dioxyde de carbone (CO2) (bas) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8% C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous un flux de 3 L/h à 250 °C.



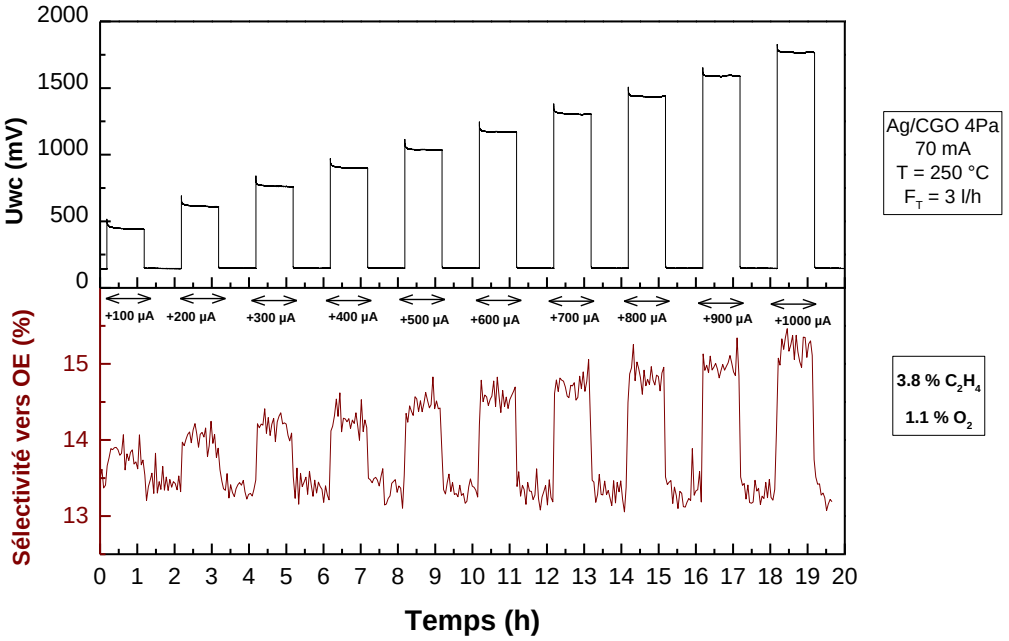


Figure A-2 : Evolution de la conversion de C_2H_4 (%) (haut) et de la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène (OE) (bas) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1% O_2 sous un flux 3L/h à 250 °C.

Annexe 2 : Tests électrocatalytiques du film Ag/CGO 4 Pa 70 mA à 220 °C en milieu réducteur 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2

Les pastilles de CGO revêtues en configuration 3 électrodes ont été testées en condition d'époxydation de l'éthylène dans un réacteur de catalyse à l'IRCELYON (cf. section 2.12) après activation thermique. Différentes conditions réactionnelles ont été utilisées en faisant varier la composition de la phase gazeuse et la température. Toutefois, nous faisons le choix de ne présenter qu'une condition correspondant à un mélange réactionnel réducteur constitué de 3,8% C_2H_4 & 1,1% O_2 dans un gaz porteur d'hélium sous flux total 3L/h à isotherme 220 °C. La figure A-3 montre l'évolution des concentrations en oxyde d'éthylène (OE) en ppmV (figure A-3 a)) et du dioxyde de carbone en ppmV (figure A-3 b)) mesurées dans la phase gazeuse pour diverses impositions de courants entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Chaque imposition de courant dure 1 heure et le courant est incrémenté de 100 µA entre deux impositions successives. Au total, 8 impositions ont été réalisées et entre deux impositions le circuit est ouvert pendant 1 h (OCV). Plus l'imposition est élevée, plus le pic de production d'oxyde d'éthylène est important. L'augmentation de la production d'oxyde d'éthylène sous polarisation est instantanée comme en électrocatalyse (cf. loi de Faraday décrite dans le chapitre 1) et n'est pas progressive comme pour l'effet NEMCA ou EPOC. Sans polarisation, la concentration en oxyde d'éthylène oscille autour de 21,6 ppmV et l'imposition d'un courant de 800 µA conduit à une augmentation de la concentration produite à 30,2 ppmV, correspondant à une augmentation de 28,4%. La concentration en CO_2 est aussi influencée par les impositions de courants. En effet, lorsqu' un courant est appliqué il y a une élévation quasi-instantanée de la quantité de CO_2 produite. Sans polarisation la concentration en CO_2 se stabilise autour 220 ppmV et, lorsqu'un courant de 800 µA est imposé, la concentration s'élève à 250 ppmV

La figure A-4 montre l'évolution de la conversion d'éthylène en oxyde d'éthylène caractéristique de l'activité catalytique à la surface du catalyseur et la sélectivité de la réaction d'époxydation de l'éthylène. Sans polarisation, la conversion se stabilise autour des 0,35 % et lorsqu'un courant de 800 µA est imposé la conversion passe de 0,35 à 0,41 %. La sélectivité vers oxyde d'éthylène est aussi influencée par les impositions de courants. Sans polarisation, la sélectivité se stabilise à 16,5 % et, lorsqu'un courant de 800 µA est imposé, elle augmente à 19,4 %. Ainsi, le film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA permet bien la conversion catalytique de C_2H_4 avec une conversion maximale de 0,41 % et offre une sélectivité vers oxyde d'éthylène maximale de 19,4 % sous une polarisation de 800 µA dans le mélange gazeux testé.

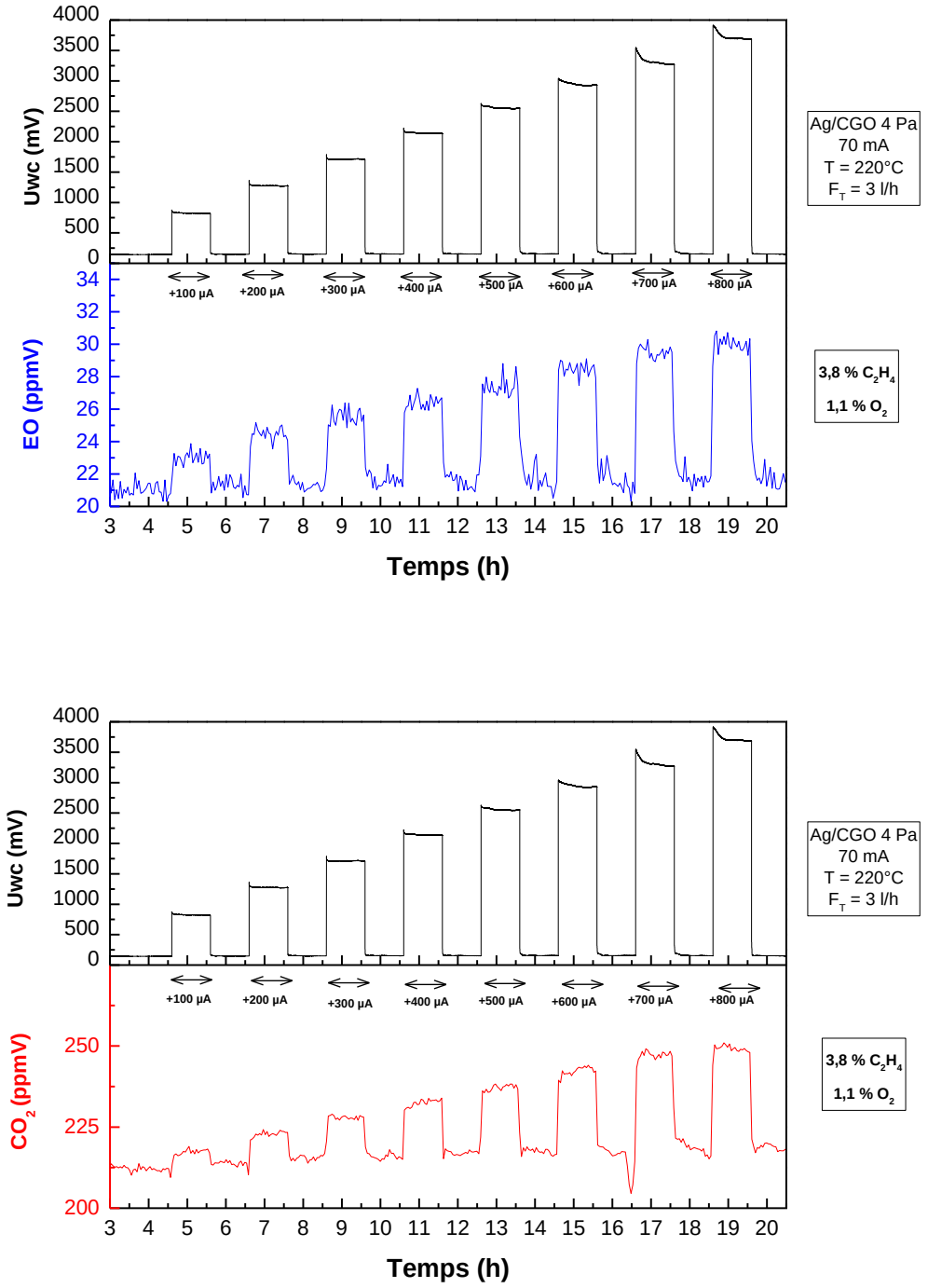
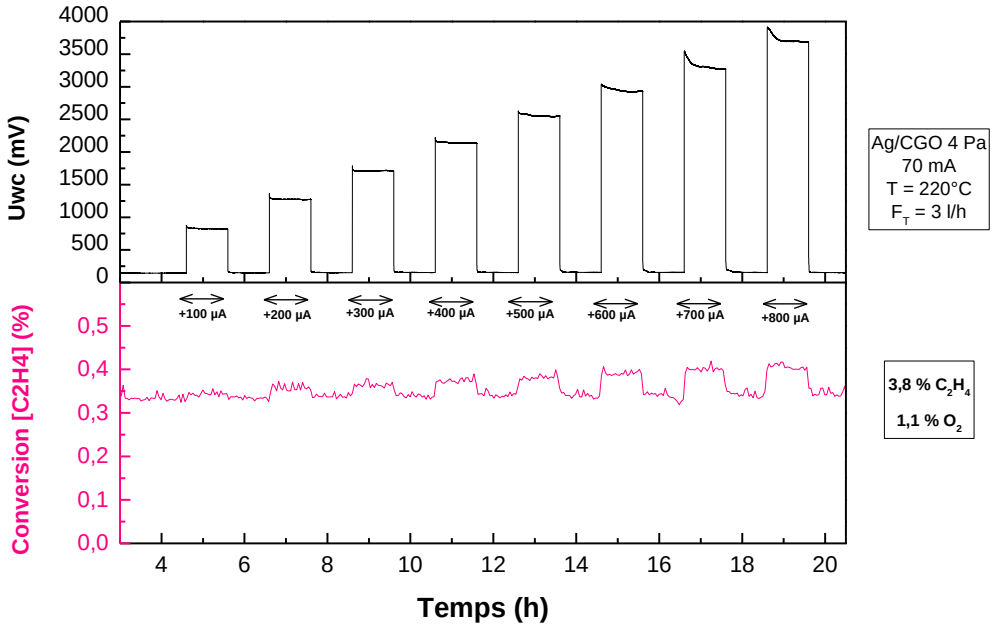


Figure A-3 : Evolution de la concentration en oxyde d'éthylène (OE) (haut) et dioxyde de carbone (CO2) (bas) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8% C_2H_4 et 1,1 % O_2 sous un flux de 3 L/h à 220 °C.



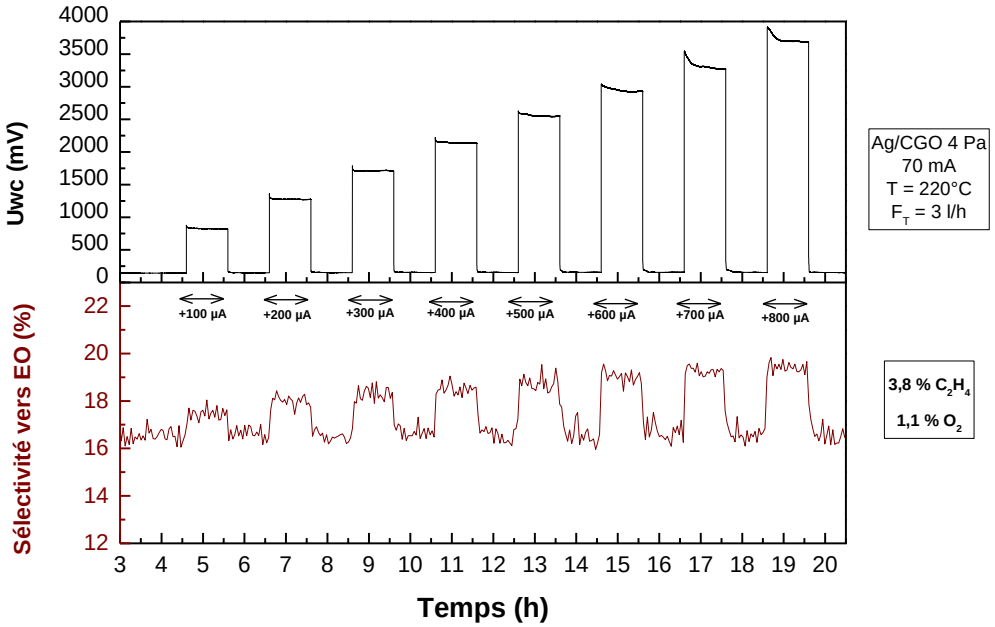


Figure A-4 : Evolution de la conversion de C_2H_4 (%) (haut) et de la sélectivité vers l'oxyde d'éthylène (OE) (bas) en fonction des impositions de courants entre l'électrode de travail Ag/CGO et la contre électrode d'or (+100 à +1000 µA) dans un mélange réducteur 3,8 % C_2H_4 et 1,1% O_2 sous un flux 3L/h à 220 °C.

« Synthèse de films nanocomposites Ag/YSZ, Ag/CGO & Ag(Cu)/CGO par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive pour l'électrocatalyse de l'éthylène en oxyde d'éthylène »

L'oxyde d'éthylène (OE) est un précurseur de nombreuses réactions de chimie fine. Il est produit par la réaction d'époxydation de l'éthylène sur un catalyseur à base d'argent. Néanmoins, afin d'atteindre des sélectivités élevées, le procédé industriel utilise des additifs chlorés dans la phase gaz peu écologiques et des modérateurs alcalins sur le catalyseur. L'objectif de cette étude est d'augmenter la sélectivité vers OE sans utilisation de promoteurs chlorés grâce à des électrocatalyseurs Ag/oxydes à structure fluorite synthétisés en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive à haute pression. Durant les tests de catalyse les électrocatalyseurs ont été polarisés dans des cellules en configuration 3 électrodes dédiées à la promotion électrochimique de la catalyse, EPOC.

Trois systèmes poreux (Ag/YSZ, Ag/CGO & Ag(Cu)/CGO) ont été développés par pulvérisation cathodique magnétron. Le film Ag/YSZ 4 Pa 25 mA présente une microstructure botryoïde caractéristiques d'une séparation des charges d'argent et de la matrice YSZ. Le film nanocomposite Ag/CGO 4 Pa 70 mA présente une morphologie ouverte de type cerveau avec des nano porosités débouchantes. Enfin, le film Ag(Cu)/CGO 4 Pa 70 mA est constitué de nanofils hydrophobes multiphasés entropique. Durant les tests en conditions d'époxydation de l'éthylène en milieu réducteur, le film Ag/CGO 4 Pa 70 mA a présenté un maximum de sélectivité vers OE de 16,55 % à 220 °C et, sous polarisation, la sélectivité a pu être augmentée de 2,78 % sans modification de la vitesse de réaction par effet NEMCA.

Mots Clés : époxydation de l'éthylène, électrocatalyse, pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive, nanocomposite, Ag/YSZ, Ag/CGO, nanofils Ag(Cu)/CGO

« Synthesis of Ag/YSZ, Ag/GDC & Ag(Cu)/GDC nanocomposites thin films by reactive magnetron sputtering for electrocatalysis of ethylene into ethylene oxide»

Ethylene oxide (EO) is an essential building block for the chemical industry. It is produced by the ethylene epoxidation reaction over a silver-based catalyst. Nevertheless, to achieve high selectivity, industrial processes use chloride additives in the gas phase and alkaline moderators on the catalyst. The aim of this study is to increase EO selectivity without chloride additives thanks to Ag/fluorite oxides electrocatalysts synthesized by reactive magnetron sputtering and incorporated in a 3-electrodes configuration cell designed for electrochemical promotion of catalysis, EPOC.

Three porous systems (Ag/YSZ, Ag/GDC, Ag(Cu)/GDC) have been synthesized by reactive magnetron sputtering. Ag/YSZ 4 Pa 25 mA nanocomposite thin film exhibits a botryoidal microstructure characteristic of silver segregation inside the YSZ matrix. Ag/GDC 4 Pa 70 mA nanocomposite thin film exhibits a brain like-morphology with open nanoporosities. Ag(Cu)/GDC 4 Pa 70 mA nanocomposite thin film consists of multi-phase hydrophobic entropic nanowires. During catalytic tests under ethylene epoxidation conditions in reducing medium, Ag/GDC 4 Pa 70 mA showed the maximum EO selectivity of 16.55 % at 220 °C and, under polarization, selectivity boost of 2.78 % occur without the appearance of NEMCA effect.

Keywords: ethylene epoxidation, electrocatalysis, reactive magnetron sputtering, nanocomposite, Ag/YSZ, Ag/GDC, nanowires Ag(Cu)/GDC