

**Etude des propriétés électriques de couches minces d'électrolytes solides par
microélectrode calibrée**

Coordonnées de l'Unité de recherche :

Nom et le label de l'unité de recherche ; LEPMI, UMR 5279, 1130 rue de la piscine, 38400
Saint Martin d'Hères

Domaine scientifique principal de la thèse :

(libellé DSPT : colonne B fichier excel Codes DS_RSD-SD):

Directeur de thèse : Samuel GEORGES (LEPMI), Section CNU : 31

Samuel.georges@lepmi.grenoble-inp.fr,

Co-directeur : Pascal Briois (IRTES-LERMPS, UTBM) Section CNU : 62

pascal.briois@utbm.fr,

co-encadrant : Cécile ROSSIGNOL (LEPMI), Section CNU : 33

Cecile.rossignol@lepmi.grenoble-inp.fr,

Spécialité pour la thèse :

X 2MGE (Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie)

GI (Génie Industriel : conception et production)

MEP (Mécanique des fluides, Energétique, Procédés)

ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE

Le travail proposé s'inscrit dans la thématique « interfaces en électrochimie des solides » développée au LEPMI, et en particulier dans le cadre d'une collaboration avec l'IRTES-LERMPS de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard depuis 2006. Il se place dans la continuité des travaux menés par les deux laboratoires, visant à améliorer la compréhension du comportement électrique des matériaux céramiques conducteurs ioniques lorsqu'ils sont déposés en couches minces sur un substrat, en relation avec les techniques et méthodes de caractérisation.

Cette thématique a fait l'objet de 12 publications internationales et de 10 présentations orales dans des conférences internationales depuis 2008.

Sélection de publications du laboratoire d'accueil :

- Structural and electrical characterisation of strontium zirconate proton conductor co-sputter deposited coatings, M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, F. Lapostolle, A. Billard, **Ionics** 14 (2008) 285-291
- Electrical and structural investigation of perovskite structure reactively sputter deposited coatings, M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, A. Billard, **Solid State Ionics** 180 (23-25) (2009) 1246-1251
- Comparison of structural and electrical properties of barium zirconate pellets and thin films, M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, A. L. Shaula, A. Cavaliero, A. Billard, **Journal of the Electrochemical Society**, 157(11) (2010) B1582-B1587
- Electrical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ceramics and thin films designed by reactive magnetron sputtering; Effect of the electrochemical cell configuration, S. Georges, L. Yu, M. Arab Pour Yazdi, R. Costa, P. Briois, A. Billard, **Solid State Ionics** 229 (2012) 1-8
- Characterization of PCFC-Electrolytes Deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Comparison with bulk Samples, M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, Samuel Georges, Remi Costa, Alain Billard, **Fuel Cells** 13 (4) (2013) 549-555
- Properties of SOFC/PCFC electrolytes from bulk to films: calibrated microelectrode electrical characterization, Samuel Georges, Nicolas Bailly, Mohammad Arab Pour Yazdi, Pascal Briois, Alain Billard, Conférence invitée à **Oxide thin films for advanced energy and information applications**, materials chemistry of thin film oxides, Bloomingdale, Chicago, USA, July 14 (2014)

PROJET DE THESE :

Les systèmes de conversion d'énergie à haute température de type SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) nécessitent la mise au point d'électrolytes minces pour limiter les chutes ohmiques et obtenir des performances élevées. La détermination et la compréhension approfondie du comportement de ces couches minces sont indispensables bien avant leur intégration dans la cellule complète, ce qui impose le développement de techniques de caractérisation électrique fiables. La mesure des propriétés électriques de films minces, et la comparaison des valeurs,

sont compliquées par la multiplicité des techniques de mesure utilisées et décrites dans la littérature :

- mesures d'impédance complexe à deux électrodes, transversales ou longitudinales,
- mesures d'impédance complexe avec microélectrode,
- mesures DC longitudinales deux ou quatre points,
- mesures en cellules complètes à deux ou trois électrodes...

Par ailleurs, en raison de la dimension du film, de nombreux substrats conducteurs électroniques différents sont utilisés pour fournir le support mécanique et faire office de collecteur de courant (saphir, Pt (111), Pt-Ti, silicium, MgO, verres/SnO₂, La_{1-x}Sr_xMnO_y, Ni-YSZ...). Il en résulte une dispersion très importante des résultats observés dans la littérature pour un même matériau. Ces problèmes sont illustrés sur la figure 1 pour différents matériaux et cellules de mesure.

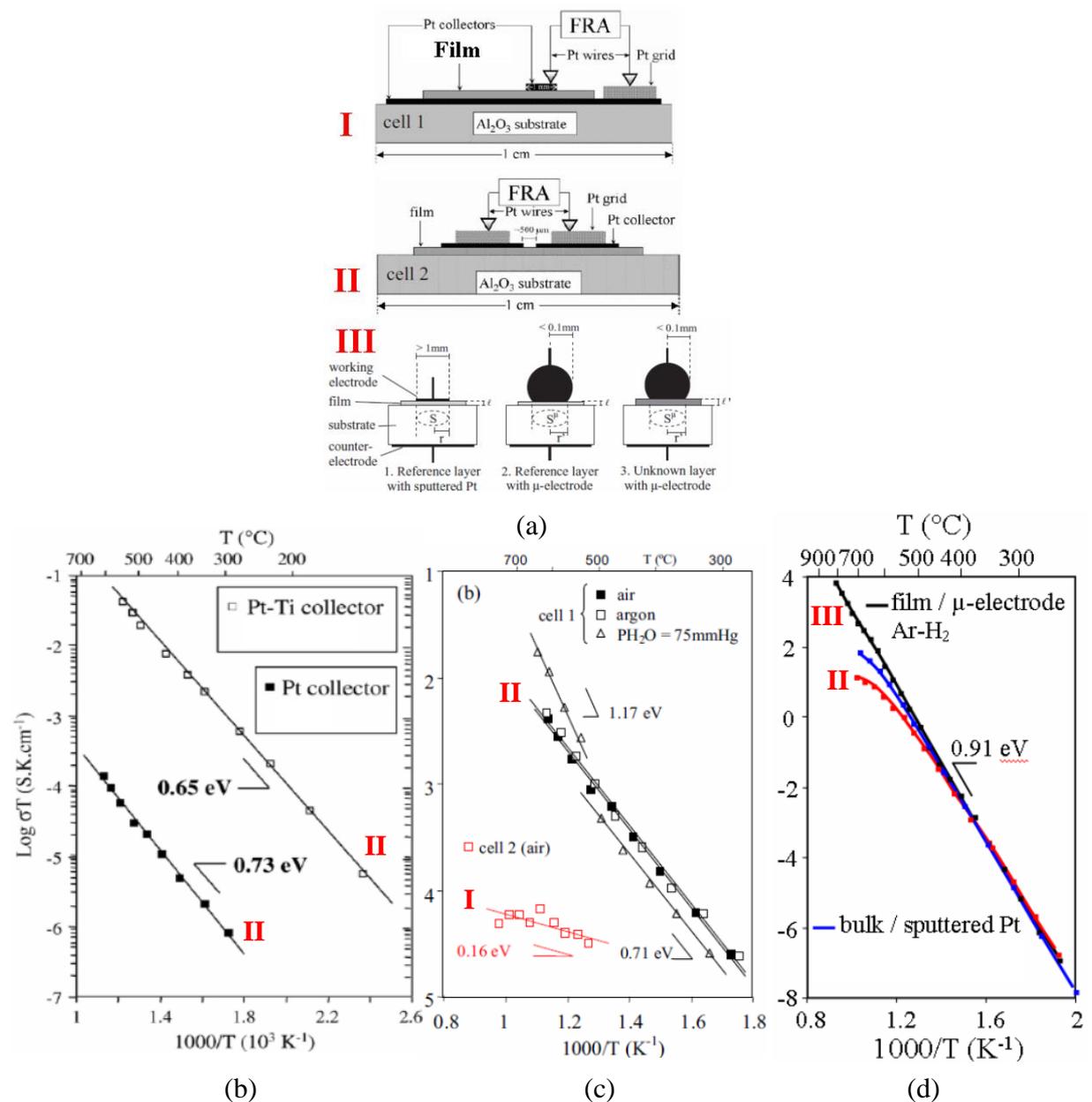


Figure 1 (a) : Différentes cellules de mesure des propriétés électriques de couches minces d'oxydes conducteurs ioniques développées au LEPMI (I. mesure longitudinale, II. Mesure transversale, III. microélectrode de platine étalonée) ; effets sur les mesures du collecteur utilisé (b) et de la cellule utilisée (c et d) ; (b et c : BaZr(Y)O_{3-x}, d : YSZ)

Dans ce contexte, la démarche scientifique du LEPMI, qui suivie durant ce projet, consiste à reproduire dans les films avant toute chose, les propriétés de référence des matériaux massifs correspondants. Cette étape, menée parallèlement aux caractérisations physicochimiques classiques (MEB, DRX..), permet en premier lieu de valider les procédés et techniques d'élaboration. Ce n'est qu'ensuite que les propriétés spécifiques des matériaux, par exemple la conductivité mixte O^{2-}/H^+ , voire électronique, en fonction des conditions de mesure, de l'orientation cristalline, de la morphologie des couches, les effets de tailles de grains des dépôts, peuvent être étudiés de façon fiable. En effet, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte dans le système électrochimique, n'est profitable que dans la mesure où la couche mince présente des propriétés identiques (ou meilleures) à celles du matériau massif correspondant, et où les différentes interfaces n'entraînent pas d'effets de blocage. En plus d'une microstructure souvent spécifique et contrainte par le substrat, les difficultés rencontrées lors des mesures électriques sur films minces et surtout la pertinence des résultats obtenus résident dans la dimension des objets étudiés rendant complexe la détermination exacte du facteur géométrique lorsque des électrodes de petite dimensions, et surtout dissymétriques, sont utilisées. La courbure des lignes de champ électrique varie avec l'épaisseur, la conductivité, la température et la forme de la cellule de mesure.

Pour s'affranchir de ces problèmes, une technique de mesure par micropointe de platine calibrée a récemment été mise au point au LEPMI. Elle permet de prendre en compte la courbure des lignes de champ électrique et d'obtenir une évaluation précise du facteur géométrique de la cellule.

Cette technique présente de nombreux avantages :

- limitation des effets instrumentaux (inductances..),
- relaxations électriques mesurables à haute température,
- caractérisation possible de films imparfaits (défauts, pores, fissures...),
- pas d'approximations (\neq MEB, Newman..)
- stabilité du collecteur massif (\neq laque, sputtering..)

Cependant, la variation du facteur géométrique avec la nature de l'électrolyte et la température est mal comprise à ce jour.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension des propriétés électriques des couches minces d'oxydes conducteurs ioniques et de proposer un outil numérique permettant la détermination précise du facteur géométrique en fonction des conditions de mesure.

Ce travail de thèse sera scindé en trois tâches :

- 1) Mise au point de couches minces de différents matériaux à base d'oxyde de zirconium par différentes techniques (ESD, PVD) sur substrats composites céramique/métal (cermets) commerciaux. Les revêtements céramiques obtenus par PVD à l'IRTES-LERMPS, seront élaborés à partir de cible métallique en présence d'une atmosphère réactive d'argon-oxygène. Cette méthode d'élaboration donne un lieu à un meilleur contrôle du procédé et une meilleure reproductibilité.
- 2) Caractérisation électrique approfondie des matériaux massifs et des couches minces en utilisant une micropointe étalonnée. Etude des effets de la conductivité, de la température, de la microstructure, de la dimension des électrodes, de la géométrie de la cellule de mesure sur la modification du facteur géométrique.

- 3) Utilisation de l'outil numérique, en collaboration avec l'équipe GP2E du laboratoire, pour comprendre l'effet des paramètres liés à la mesure et à l'échantillon (température, conductivité, géométrie de la cellule de mesure) sur la courbure des lignes de champ et ses conséquences sur la surface électriquement active et sur le facteur géométrique réel. Proposition d'un outil numérique de prédiction du facteur géométrique en fonction de ces paramètres.

Le candidat aura une formation en sciences des matériaux. Des connaissances en électrochimie des solides seront appréciées.

Contact :

Samuel.georges@lepmi.grenoble-inp.fr

0476826565 / 0456520207