

NIP : 11011063

N° d'ordre : 41003

UNIVERSITÉ LILLE 1  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE  
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Propriétés de transport de l'oxygène dans les  
cobaltites  $Ba_2Co_9O_{14}$  et  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  :  
apport du SIMS et du LEIS

Présentée et soutenue publiquement par :

**Vincent THORÉTON**

Le 4 décembre 2012

Devant la commission d'examen composée de :

John KILNER, *Professeur • Imperial College, Londres • Président*

Philippe LACORRE, *Directeur de Recherche CNRS • IMMM, Université du Maine • Rapporteur*

Jean-Marc BASSAT, *Directeur de Recherche CNRS • ICMCB, Université de Bordeaux • Rapporteur*

Guilhem DEZANNEAU, *Chargé de Recherche CNRS • SPMS, Ecole Centrale Paris • Examineur*

Nicolas NUNS, *Ingénieur d'Étude • MMCL, Fédération Chevreul, Lille • Examineur*

Caroline PIROVANO, *Maitre de Conférence • UCCS, Lille • Co-directrice de thèse*

Rose-Noëlle VANNIER, *Professeur • UCCS, Lille • Directrice de thèse*

Directrice de thèse : Rose-Noëlle VANNIER, *Professeur • UCCS, Lille*

Co-encadrantes : Caroline PIROVANO, *Maitre de Conférence • UCCS, Lille*

Aurélie ROLLE, *Maitre de Conférence • UCCS, Lille*



If I were a medical man, I should prescribe a holiday to any patient who considered his work important.

*Bertrand RUSSEL*  
*(The Conquest of Happiness)*



# Remerciements

C'est avec plaisir que j'ai passé mes trois années de thèse au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181). Cette période a également été l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes, dans le travail mais aussi dans la détente.

Je tiens en premier lieu à remercier vivement Philippe Lacorre et Jean-Marc Bassat, directeurs de recherche au CNRS, qui ont accepté de rapporter mon travail. J'exprime également toute ma gratitude au Professeur John Kilner pour avoir accepté de juger ce travail et d'avoir présidé le jury.

J'exprime mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, le Professeur Rose-Noëlle Vannier, pour avoir dirigé ma thèse. Véritable mère de l'axe "Chimie du Solide", hyper-motivée, énergique et passionnée par la recherche, elle m'a poussé à aller au bout de moi-même. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance et la grande autonomie qu'elle m'a accordée. C'est grâce à elle essentiellement qu'au court de ma thèse j'ai pu toucher à tout : de l'animation grand-public aux collaborations à l'étranger en passant par les communications en congrès internationaux et l'enseignement... j'en ai eu plein les mirettes. J'ai pu également appréhender de nombreuses techniques sans systématiquement déléguer, en travaillant de manière autonome sur le ToF-SIMS, le MEB, la diffraction des rayons X haute-température...

Je tiens à remercier chaleureusement mes co-encadrantes de thèse, Aurélie Rolle et Caroline Pirovano pour leurs aide, attention et corrections.

J'ai une pensée toute particulière pour Gwenaël Corbel et Sandrine Coste qui m'ont (re)donné goût à la recherche lors des stages de Master 1 & 2 que j'ai effectué sous leur direction au LdOF (Le Mans).

Je remercie aussi le Professeur John Irvine pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Saint Andrews et à Paul Connor pour m'avoir aidé à y faire des mesures électrochimiques. Je remercie vivement le Professeur Henny Bouwmeester pour m'avoir accueilli dans son équipe à l'Université de Twente pour faire des mesures d'Échange isotopique Pulsé et Chung-Yul Yoo pour m'avoir aidé lors de ces mesures. Je suis reconnaissant à Sarah Fearn pour les échanges intéressants sur le ToF-SIMS que

nous avons eu à l'Imperial College de Londres, à Richard Chater pour y avoir fait des mesures de profilométrie optique ainsi qu'à John Druce et Helena Téllez Lozano pour y avoir réalisé une expérience d'échange isotopique.

J'adresse mes sincères remerciements à Nicolas Nuns pour avoir relu mon manuscrit, accepté de faire partie de mon jury, payé l'hôtel sur le compte du CRAS et surtout de m'avoir laissé jouer au SIMS toute la journée. J'exprime toute ma sympathie à Guilhem Dezanneau, avec qui nous avons entamé une collaboration intéressante, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et su apprécier le pot.

Je dois remercier, d'une manière ou d'une autre de nombreuses personnes (comme le dit si bien Francis Abraham, "il semblerait que je n'ai pas fait grand-chose moi-même!") pour m'avoir fait bénéficier généreusement de leurs connaissances, de leur savoir-faire et de leur expérience : Édouard Capoen pour sa disponibilité, ses blagues et l'aide précieuse qu'il a pu me donner tout au long de la thèse, Yang Hu -avec qui il est très plaisant de travailler- pour avoir fait de nombreuses mesures de relaxation de conductivité électrique sur mes échantillons, Nora Djelal pour s'être pliée en quatre pour réaliser des mesures ATG sortant de la routine, Laurence Burylo, toujours arrangeante pour les manip et de bonne humeur, Maxence Vandewalle pour son humour massacrant et pour ne jamais m'avoir passé son peigne, Romain Jooris pour avoir automatisé la centrale de mélange des gaz pour les études en température sous atmosphère et pour m'avoir appris des trucs en électronique, Frédéric Capet pour m'avoir passé les derniers échantillons en DRX, Laurent Delevoye pour tout ce temps passé ensemble dans les couloirs ou à la photocopieuse, Sylvie Daviero-Minaud, pour m'avoir présenté les premiers échantillons de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et identifié une pollution au sodium à un moment critique, Claudine Devynck pour son aide dans diverses tâches administratives, Martine Frere-Trenteseaux pour se moquer de moi quand je lui parle de cobalt IV, Marielle Huve pour des mesures de microscopie électronique à transmission, Jeremy Maton pour m'avoir laissé bidouiller à loisir mon ordinateur, Olivier Mentré pour son expertise sur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et pour m'avoir appris comment allumer une clope sans feu, André Mortreux pour m'avoir encouragé et aidé à monter des animations à l'occasion de l'Année Internationale de la Chimie, Edmond Payen pour avoir défendu mon dossier à l'École Doctorale en 2009, Annick Rubbens pour les mesures de spectroscopies Raman, Pascal Roussel pour les discussions et affinements de dernière minute, Véronique Alaimo pour m'avoir indiqué dans quels placards sont rangés les trésors du laboratoire, Ahmed Addad pour ses conseils avisés tout au long de ma thèse, Anne-Sophie Mamede pour avoir réalisé des mesures LEIS et relancé jusqu'à 150 fois d'affilé une analyse de 2 minutes, Marie-Hélène Chambrier Sébastien Saitzek pour m'avoir accueilli à Lens et fait les dépôts sur couches minces, Séverine

## Remerciements

---

Bellayer pour m'avoir laissé libre accès au profilomètre mécanique, Jérémie Bouquerel pour des test de mesures EBSD, Catherine Candelier pour son aide précieuse lors de l'encadrement des travaux pratiques à l'École de Chimie. Je tiens à remercier aussi tous les autres compères du laboratoire et de l'Université : Mihaela, Diana, Mihai, Almaz, Florent, Ana, Clément, Jacob, Rénaud, Anne-Lise, Nathalie que je croiserai peut-être au pèlerinage cette année, Ibtissam, Giuliano, Aany, Xing-Liu, Da, Chahira, Nicolas Renaud, Nico Torino, Matthias Lopez, Stéphanie Say Liang Fat, Nazek Maalouli, Vincent Odent, Béatrice Sauvage, Laurent Diologent ...

Je tiens à remercier tous mes ami-e-s, en particulier Ali pour avoir assuré le convoyage de la partie libanaise de mon pot de thèse, Elena et Esther pour l'avoir accompagné au CHR, mes collocatrices et collocataire qui ont dû parfois souffrir de mon humeur maussade mais qui, comme l'on attend que quelqu'un guérisse d'une longue maladie, m'ont soutenu au quotidien, mes parents qui m'ont harcelé au téléphone pour savoir quand j'allais la rendre.

Enfin, je souhaite remercier toute personne qui se reconnaîtrait et que j'aurais oubliée involontairement... Et vraiment merci du fond du cœur pour le hamac. Kirchhoff le chat ne me contredirait pas !



The separation of state and church must be complemented by the separation of state and science, that most recent, most aggressive, and most dogmatic religious institution.

*Paul FEYERABEND*

*(Against Method : Outline of an Anarchistic Theory of Knowledge)*

# Réflexions personnelles sur la thèse et la recherche

A l'issue de l'écriture de ce manuscrit, je souhaite profiter de l'occasion pour faire en quelque sorte un bilan de ce que m'a apporté ce travail et partager, quelques réflexions et questionnements variés – que certain-e-s qualifieront à coup sûr de naïfs ou pour le moins d'idéaliste - sur le monde de la recherche qui me tiennent à cœur.

## La thèse

J'ai voulu poursuivre une thèse pour me prouver que je suis capable de mener et conclure un projet de longue haleine. J'ai eu la chance de passer ces trois années de thèse sous la direction du Pr. Rose-Noëlle Vannier et j'en retire beaucoup de satisfaction. Je pense avoir eu un aperçu assez complet du travail de chercheur dans une unité mixte de recherche. J'ai pu prendre part aux activités d'enseignement, participer et mettre en place des animations de vulgarisation scientifique, en particulier à l'occasion de l'Année Internationale de la Chimie, participer à la vie de l'Université. J'ai eu un aperçu de la gestion humaine et des moyens à l'échelle d'une équipe de recherche, d'un laboratoire et de l'Université. J'ai eu aussi la chance de participer à trois congrès internationaux et à plusieurs groupes et réunions de recherche. J'ai pu collaborer avec d'autres chercheurs, me déplacer dans d'autres laboratoires pour effectuer des mesures, à Paris, Londres, Saint-Andrews et Enschede. En somme, si l'on se concentre sur le travail de recherche, à l'issue de cette formation je n'ai pas véritablement de « spécialisation ». En revanche, j'ai eu l'opportunité de travailler sur un sujet large abordant de nombreuses techniques expérimentales. J'ai pu m'y perdre, perdre patience, me décourager parfois mais aussi surmonter de nombreuses difficultés. Au cours de la thèse, je n'ai franchement pas eu l'occasion de me plaindre de la pression utilitariste qu'on peut trouver en entreprise ni ou au cadre restreint d'un sujet très spécialisé. J'ai beaucoup apprécié cette liberté et la nature largement fondamentale des travaux, facilitée par l'intégration du sujet dans la thématique utilitaire du développement durable et des énergies renouvelables. Cette

liberté a pu être déroutante au départ, mais je crois qu'elle m'aura incité finalement à être plus volontaire.

## La recherche

A mon sens, le travail de chercheur n'est pas possible sans être passionné, c'est à dire sans risquer d'y consacrer "trop" de temps. Chacun jugera ce qu'est ce "trop", en fonction des autres activités qui font l'équilibre de sa vie. Pour ma part, je pense pour l'heure qu'il est important d'être volontaire, de savoir vers quelles personnes se tourner, d'être suffisamment autonome dans le cadre d'un travail en équipe, de se poser les bonnes questions, de savoir faire des choix en évitant les erreurs grossières, de faire un compromis inévitable entre la vitesse de travail et sa qualité, de savoir prendre du recul ... de savoir prendre des vacances, pour repartir avec un regard neuf. Il s'agit également de maîtriser la rhétorique très formelle de la communauté scientifique, que ce soit par exemple dans la précision épistémologique des termes scientifiques utilisés (en particulier dans les publications) mais aussi mais aussi la rhétorique codifiée qui consiste parfois à manier l'art de la litote scientifique ou des euphémismes. Je crois que j'aurai toujours quelques difficultés d'adaptation avec la dernière car il me semble important de devoir présenter parfois les choses qui n'ont pas marché telles-queelles, et d'exposer ses doutes sans « mentir » par omission. Peut-être ai-je des difficultés de jugement à ce propos, peut-être tout simplement un horrible pessimiste ! Je ne le crois pas et pense tout simplement être prudent et un tant soit peu sceptique...

Je viens de présenter ce qu'est pour moi "être chercheur". Aussi, je pense être réaliste en écrivant que ces trois années passées en thèse ont été comme un "bac-à-sable" de la recherche. A l'heure où, faute de moyens, les laboratoires de recherche publique fusionnent, en viennent à se facturer les prestations entre-eux, à l'heure où les ambitions personnelles peuvent être aiguisées par la course aux publications et aux brevets, où le travail des chercheurs est alourdi administrativement par la recherche de financements à court-terme et où les scientifiques doivent devenir experts en communication pour vendre leurs recherches comme ils vendraient des aspirateurs, on peut se demander si la recherche publique est un métier d'avenir... Pris dans la globalité du contexte du travail, cette question n'a pas de sens ! En effet, Les chercheurs sont des travailleurs comme les autres, soumis aux impératifs économiques de la crise permanente du capitalisme. S'ils ont cette chance gratifiante d'être autonomes, les chercheurs doivent de plus en plus justifier de leur utilité en la recherche utilitaire (autrement dit : la recherche "appliquée"). Quoi de plus naturel que d'être utile à quelque chose me direz-vous ! Mais je pense qu'aujourd'hui il faut rester vigilant en prenant garde de ne pas confondre

utilité et utilitarisme, de même qu'il ne faut pas confondre l'infructueux et le futile.

Les scientifiques contemporains travaillent dans une multitude de domaines, sur des sujets diversifiés et toujours plus spécialisés. Certains domaines et certaines thématiques ont plus le vent en poupe que d'autres. La vitalité d'une thématique de recherche dépend de nombreux facteurs comme l'inventivité et de la taille de sa communauté scientifique, mais avant tout des financements disponibles. Les nouveaux mécanismes de financement engagés depuis 2005 dans le paysage de la recherche publique française (ANR, EQUIPEX, LABEX...), fournissent ponctuellement plus de moyens qu'un système de répartition ou de mutualisation tel qu'il était généralisé auparavant, mais ils apportent en supplément de la motivation (à la carotte) leurs lots de stress et de lourdeurs administratives. En outre, ces nouveaux mécanismes de financements privilégient sans ambiguïté certains domaines sur des critères utilitaristes et discriminent les acteurs de la recherche sur des critères "d'excellence". C'est d'une part à l'avantage des domaines techniques (qui restent indispensables dans une société matérialiste) comme la chimie par exemple, mais d'autre part ceci se fait au détriment des petites Universités et petites structures de recherche.

Il est clairement nécessaire de faire évoluer l'Université. Cependant, l'assujettissement progressif de l'éducation aux intérêts économiques que l'on observe par la multiplication des filières "pro" et par la disparition de masters académiques ou encore par l'augmentation des frais d'inscription et la création de prêts étudiants, ne va pas dans le sens d'une émancipation de la société par l'éducation au sens critique. Cette évolution va de paire avec les politiques de laboratoires qui tendent toujours plus à encourager la recherche appliquée pour obtenir des financements qu'ils doivent souvent se disputer afin de poursuivre leurs activités. Il est clair que la situation actuelle est le fruit des réformes successives de l'Université (tant sur le plan pédagogique que scientifique). A ce titre la volonté politique des gouvernants joue un rôle important : elle s'avère destructrice, en particulier en voulant faire des économies d'échelle sous prétexte d'augmenter la visibilité internationale des Universités françaises. De même, si les abus existent, comme malheureusement partout ailleurs dans la société (à ce propos on peut se demander, en aparté, si les abus d'un allocataire du RSA sont plus ou moins nuisible que ceux d'un dirigeant du CAC40), ne doivent pas servir de faire valoir pour imposer des restrictions ni des contrôles administratifs trop pesants. Aussi, le choix de l'ouverture à la concurrence et de l'utilitarisme est suicidaire si l'on se projette un minimum dans l'avenir : il est au contraire nécessaire d'encourager l'émulation, la coopération et la vision à long-terme en préservant la recherche fondamentale.

Ainsi, il est du ressort des act-*eur*/rice-s de l'Université et en particulier de celui des chercheu-*r*/se-s, de ne pas perdre de vue le rôle que doit jouer la recherche publique au

sein de l'Université et de revendiquer les objectifs primordiaux de celle-ci, à savoir la préservation et la diffusion des connaissances ainsi que l'innovation, en particulier sur des thématiques sans intérêt économique à court-terme. Il est aujourd'hui indispensable de réaffirmer que l'accès à la connaissance et à la formation doit être accessible à tous jusqu'au niveau universitaire, sans discrimination par les moyens, et de valoriser et encourager l'auto-gestion et l'esprit coopératif à l'Université. Nous avons la chance de vivre dans une société développée qui en a les moyens. Il s'agit "juste" de faire ces choix.

## En guise de conclusion

Je veux terminer ce manuscrit sur l'idée que la recherche me plaît, particulièrement dans le cadre universitaire. Aujourd'hui, j'ai pour objectif de me spécialiser. Ce sera probablement dans une technique de mesure qui m'évitera de "trop" me spécialiser : la spectrométrie de masse des ions secondaires. En effet, cette technique polyvalente a trait à des domaines et des thématiques de recherche très variés. Néanmoins, je ne veux pas perdre de vue d'autres opportunités car continuer à travailler sur la thématique du transport de l'oxygène, ou sur une autre thématique comprise dans la problématique des piles à combustible me plairait tout autant, pourvu que j'ai le sentiment de progresser et d'être un tant soit peu utile à quelque-chose. L'avenir sera, j'espère, plein de (bonnes) surprises !

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>19</b>
<b>1 Conduction ionique et applications</b>	<b>23</b>
1.1 Conduction ionique dans les solides . . . . .	25
1.1.1 Origines de la conduction ionique . . . . .	25
1.1.1.1 Défauts intrinsèques . . . . .	26
1.1.1.2 Défauts extrinsèques . . . . .	27
1.2 Oxydes conducteurs ioniques : de l'expérience de Nernst aux applica- tions et objectifs actuels . . . . .	28
1.2.1 Mécanismes de transport de l'oxygène . . . . .	28
1.2.1.1 Échange à la surface . . . . .	29
1.2.1.2 Diffusion dans la matière . . . . .	29
1.2.1.3 Diffusion et conductivité ionique . . . . .	30
1.2.2 Applications des conducteurs par ions oxyde . . . . .	31
1.2.3 Piles et électrolyseurs à oxyde solide . . . . .	33
1.2.3.1 Généralités sur les piles à combustible et les électrolyseurs	33
1.2.3.2 Principe de fonctionnement des cellules à oxyde solide	35
1.2.3.3 Spécificités . . . . .	36
1.2.3.4 Matériaux d'électrolyte et d'électrode développés . . . . .	37
1.3 $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ca_3Co_4O_9$ : de potentiels matériaux de cathode de pile à combustible à oxyde solide . . . . .	40
1.3.1 $Ba_2Co_9O_{14}$ . . . . .	40
1.3.2 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ . . . . .	41
1.3.2.1 Structure . . . . .	42
1.3.2.2 Voies de synthèses . . . . .	43
1.4 Objectifs de la thèse . . . . .	43

<b>2</b>	<b>Détermination des paramètres de transport de l'oxygène dans des conducteurs ioniques par ions oxyde</b>	<b>45</b>
2.1	La relaxation de conductivité électrique . . . . .	46
2.1.1	Équation générale et solutions . . . . .	46
2.2	Techniques par marquage isotopique . . . . .	51
2.2.1	Échange isotopique par analyse de la phase gaz en milieu fermé .	51
2.2.2	L'échange isotopique pulsé . . . . .	52
2.2.3	La technique "IEDP" : Isotope Exchange Depth Profiling . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique</b>	<b>59</b>
3.1	Synthèse et caractérisations des poudres . . . . .	60
3.1.1	Synthèse . . . . .	60
3.1.2	Caractérisations des poudres à température ambiante . . . . .	61
3.1.2.1	Analyse par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage . . . . .	61
3.1.2.2	Titrations iodométriques : détermination du degré d'oxydation moyen du cobalt et de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante . . . . .	66
3.1.2.3	Densité des poudres . . . . .	68
3.1.3	Caractérisations de poudres en fonction de la température et de la pression partielle de dioxygène . . . . .	69
3.1.3.1	Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles	69
3.1.3.2	Thermodiffraction des rayons X sous air . . . . .	73
3.1.3.3	Thermodiffraction des rayons X en fonction de la pression partielle d'oxygène . . . . .	80
3.1.3.4	Évolution de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène .	85
3.2	Mise en forme et caractérisations des céramiques . . . . .	87
3.2.1	Céramiques isotropes . . . . .	87
3.2.1.1	Mise en forme par frittage flash . . . . .	87
3.2.1.2	Préparation des échantillons pour l'échange isotopique	89
3.2.1.3	Caractérisations des céramiques après densification . .	92
3.2.2	Céramiques anisotropes . . . . .	96
3.2.2.1	Mise en forme des céramiques par pressage à chaud (Hot Pressing) . . . . .	96
3.2.2.2	Caractérisations à température ambiante . . . . .	96

3.3	Dépôts de couches minces . . . . .	98
3.3.1	Mise en forme de la cible . . . . .	99
3.3.2	Dépôts . . . . .	99
3.3.3	Caractérisations des dépôts . . . . .	100
3.4	Échange isotopique . . . . .	102
3.4.1	Déroulement de l'échange isotopique . . . . .	102
3.4.2	Déroulement de l'échange isotopique sous dioxygène sec . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Analyse des profils de diffusion par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires en temps de vol (ToF-SIMS)</b>	<b>105</b>
4.1	Présentation de la spectrométrie de masse des ions secondaires . . . . .	107
4.1.1	Généralités sur la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) . . . . .	107
4.1.1.1	Historique . . . . .	109
4.1.1.2	SIMS statique ou dynamique ? . . . . .	109
4.1.1.3	ToF-SIMS . . . . .	110
4.2	Application à l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des céramiques oxyde . . . . .	127
4.2.1	Choix des masses suivies . . . . .	127
4.2.1.1	Obtention du rapport isotopique à partir des masses communément choisies . . . . .	131
4.3	Analyses des profils de diffusion en profondeur et en coupe . . . . .	133
4.3.1	Analyse de profil en profondeur . . . . .	136
4.3.1.1	Conversion du temps d'analyse en profondeur d'analyse	137
4.3.2	Analyse de profil en coupe (Line-scan) . . . . .	139
4.4	Conclusion . . . . .	143
<b>5</b>	<b>Propriétés de transport de l'oxygène dans les cobaltites <math>Ba_2Co_9O_{14}</math> et <math>Ca_3Co_4O_9</math></b>	<b>145</b>
5.1	Transport de l'oxygène dans $Ba_2Co_9O_{14}$ . . . . .	146
5.1.1	Échange isotopique . . . . .	146
5.1.2	Profils de diffusion obtenus et discussion . . . . .	146
5.2	Transport de l'oxygène dans $Ca_3Co_4O_9$ . . . . .	151
5.2.1	Échanges isotopiques sur des céramiques isotropes . . . . .	151
5.2.1.1	Échanges isotopiques en température . . . . .	158
5.2.1.2	Profils de diffusion dans des composés substitués par le strontium $(Ca_{1-x}Sr_x)_3Co_4O_{9+\delta}$ . . . . .	159

5.2.2	Comparaisons à des mesures de relaxation de conductivité électrique et d'échange isotopique pulsé . . . . .	161
5.2.2.1	Mesures de relaxation de conductivité électrique . . . . .	161
5.2.2.2	Mesures d'échange isotopique pulsé . . . . .	166
5.2.2.3	Évolution des paramètres de transport en fonction de la température . . . . .	169
5.2.3	Échanges isotopiques sur des échantillons anisotropes . . . . .	171
5.3	Conclusion . . . . .	173
<b>6</b>	<b>Spectroscopie d'ions rétro-diffusés : étude de l'extrême surface</b>	<b>175</b>
6.1	Généralités sur la spectroscopie d'ions rétro-diffusés (LEIS) . . . . .	177
6.1.1	Principe du LEIS . . . . .	177
6.1.2	Le Qtac <sup>100</sup> . . . . .	179
6.2	Analyse d'échantillons de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> et de Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> . . . . .	182
6.2.1	Conditions d'analyse . . . . .	182
6.2.2	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub> . . . . .	183
6.2.2.1	Analyse sur de la poudre . . . . .	183
6.2.2.2	Analyse sur une céramique dense . . . . .	184
6.2.2.3	Analyse sur une couche mince . . . . .	185
6.2.3	Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> . . . . .	187
6.2.3.1	Analyse sur de la poudre . . . . .	187
6.2.3.2	Analyse d'une céramique échangée . . . . .	188
6.3	Conclusion sur l'analyse de Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> . . . . .	189
	<b>Conclusion générale</b>	<b>191</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>192</b>
	<b>Annexe 1 : compléments à la caractérisations en température sur poudres</b>	<b>214</b>
	<b>Annexe 2 : mode opératoire du banc d'échange isotopique</b>	<b>217</b>
6.4	Utilisation détaillée du banc d'échange isotopique . . . . .	217
6.4.1	Prétraitement : mise à l'équilibre thermodynamique . . . . .	217
6.4.2	Utilisation du dispositif sous gaz sec . . . . .	217
6.4.2.1	Préalable . . . . .	217
6.4.2.2	Purge de l'enceinte . . . . .	218
6.4.2.3	Préparation des gaz . . . . .	219
6.4.2.4	Remplissage de l'enceinte . . . . .	220

## Table des matières

---

6.4.2.5	Traitement thermique . . . . .	220
6.4.2.6	Retrait de l'atmosphère . . . . .	220
6.4.2.7	Mesure du ratio isotopique du gaz d'échange . . . . .	221
6.4.3	Utilisation du dispositif sous atmosphère humide. . . . .	222
<b>Annexe 3 : profils de diffusion de l'oxygène <math>^{18}\text{O}</math> dans <math>\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9</math> en fonction de la température</b>		<b>227</b>
<b>Résumé/Abstract</b>		<b>234</b>



# Introduction générale

On peut partir du constat général suivant : depuis des siècles, et plus récemment depuis l'avènement de la révolution industrielle, l'activité humaine se développe et se diversifie entraînant, entre-autres, des besoins énergétiques grandissants. Cependant, les ressources énergétiques disponibles (bois de chauffage, charbon, pétrole, uranium...) sont limitées car leur taux de renouvellement est bien en deçà de leur taux d'utilisation. Si l'on accepte la conjecture du développement continu ou plus humblement de la continuité des activités humaines, on DOIT envisager de produire de l'énergie par de nouveaux moyens. Ceux-ci devront être diversifiés et plus avantageux, c'est-à-dire meilleur marché et plus efficaces. Diversifier les moyens de production est une anticipation nécessaire pour ne pas être tributaire de quelques sources d'énergie seulement, chacune d'elles étant spécifique d'un climat, d'une région... Aussi, l'argument économique est crucial dans le monde actuel : les technologies développées devront être compétitives face à celles pré-existantes. Cet aspect, si l'on y réfléchit, est étroitement lié à celui de l'efficacité de la production d'énergie et à son utilisation. Néanmoins, s'il est envisageable d'optimiser la production d'énergie par la technique, limiter son gaspillage lors de son utilisation est avant tout une question de prise de conscience des besoins réels et de la mise en pratique d'une utilisation raisonnée.

## Produire

Les seules sources primaires d'énergie connues et inépuisables à l'échelle de l'Humanité sont le rayonnement solaire et l'énergie géophysique (géothermique, éolienne, hydrolienne, marémotrice hydraulique...).

La production actuelle d'énergie repose pour l'essentiel sur les ressources fossiles et nucléaires dont les réserves seront épuisées à plus ou moins longue échéance. Pour pallier cette pénurie annoncée, des moyens de production alternatifs doivent s'y substituer. Aujourd'hui, les moyens pressentis sont le solaire, l'éolien, l'hydrolien près des côtes... Les technologies impliquées sont jeunes, complexes, coûteuses comparativement aux technologies contemporaines selon les calculs de coût à court terme. Par

ailleurs, la volonté politique n'est pas toujours au rendez-vous. Ainsi, la généralisation de l'utilisation de ces moyens de production est encore hypothétique.

## Stocker

Si l'on veut, par souci de confort, avoir de l'énergie à disposition en permanence, il est impératif de prévoir des sources avec une capacité de production massive (c'est le rôle des centrales thermonucléaires par exemple) et facilement modulable (rôle des centrales thermiques à flamme [1]). Une étape de stockage de l'énergie entre sa production et son utilisation est indispensable. Elle est d'autant plus essentielle que la production d'énergie fluctue sans coïncider avec la demande.

Sans pour autant oublier d'autres technologies de stockage chimique (batteries au lithium...), le dihydrogène comme vecteur énergétique apparaît comme le Graal énergétique contemporain. La combustion de ce gaz ne produit que de l'eau et de la chaleur. Cependant, bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans cet univers, il ne se trouve sur Terre que combiné à d'autres éléments. Aujourd'hui, à l'échelle industrielle, le dihydrogène est généré par vaporeformage du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures. Il peut également être extrait de l'eau : que ce soit par électrolyse, par thermolyse, ou par des procédés biologiques prometteurs (fermentation par des bactéries, production biologique par des algues...), qui sont pour l'instant moins propices à la production industrielle. L'autre revers technique limitant l'utilisation du dihydrogène est son stockage : il est stockable par cryo-compression dans les récipients conventionnels mais est hautement explosif. La découverte, l'optimisation et le développement à grande échelle de méthodes de production et de stockage du dihydrogène sont cruciaux dans l'hypothèse de son utilisation à grande échelle. Aujourd'hui, les recherches ayant comme visée le stockage du dihydrogène se tournent vers l'utilisation d'hydrures, de nanotubes de carbone, de fullerènes, d'amidoboranes.... dans l'objectif de pouvoir adsorber le dihydrogène et de contrôler son relargage. Si sa production est envisageable par de nombreux moyens cités précédemment, l'électrolyse de l'eau à haute température est pressentie comme étant la voie la plus adaptée pour la production de masse. En effet, à haute température, l'énergie électrique à fournir pour électrolyser l'eau est réduite ; à l'échelle industrielle, des électrolyseurs seraient installés à proximité des industries à fortes déperditions calorifiques (cimenterie, sidérurgie...) pour mettre à profit les pertes de chaleur. Le dihydrogène ainsi produit pourrait ensuite être utilisé pour produire de l'énergie.

## Acheminer et convertir

L'énergie utilisée doit être transportée avant d'être consommée. Il est probable qu'à l'avenir, l'acheminement de l'énergie se fasse toujours par le biais des réseaux électriques. Il est probable aussi que la production d'énergie soit décentralisée à l'aide de dispositifs stationnaires installés dans les bâtiments. Parmi eux, le cas des dispositifs électrochimiques, en particulier des piles à combustible, nous intéresse.

Depuis les années 1990, les piles à combustible suscitent un nouvel intérêt qui s'accroît d'année en année. Elles permettent la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique à partir de la combustion contrôlée du dihydrogène. Leur principe de fonctionnement est l'inverse de celui des électrolyseurs. Le seul produit de la réaction étant de l'eau, cela en fait des dispositifs peu polluants. "Peu polluants", car il faut tout de même considérer les pollutions liées à leur fabrication et à leur recyclage.

Il existe plusieurs types de piles à combustible. Ils sont constitués d'un électrolyte et de deux électrodes. Au cours de ces travaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells) dont le développement est actuellement limité par les performances du matériau de cathode. La cathode d'une SOFC est le lieu de réaction de dissociation du dioxygène en ions oxyde. Deux étapes gouvernent le transport de l'oxygène dans de tels dispositifs : l'échange en surface de l'oxygène et la diffusion des ions oxyde au sein du matériau. Ces deux étapes sont caractérisées par deux paramètres : le coefficient d'échange en surface  $k$  ( $cm \cdot s^{-1}$ ) et le coefficient de diffusion des ions oxyde  $D$  ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ). Nous avons focalisé notre étude sur deux composés :  $Ba_2Co_9O_{14}$  et  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  qui se sont récemment avérés prometteurs comme matériaux de cathode. La caractérisation de leurs paramètres de transport fait l'objet de ces travaux.

Après une présentation au premier chapitre de la conduction ionique et des applications associées, notamment des piles à combustible, le second chapitre présentera les outils disponibles pour quantifier la conduction ionique dans les matériaux et l'échange avec l'atmosphère environnante.

Les chapitres suivants sont clairement expérimentaux. Le troisième chapitre est consacré aux synthèses, mises en forme et caractérisations des échantillons de poudres, céramiques et dépôts préparés au cours de la thèse. Au quatrième chapitre, la spectrométrie de masse des ions secondaires, technique expérimentale de première importance utilisée au cours de cette thèse, sera présentée et son utilisation, dans le contexte de notre étude, sera détaillée. Les résultats des analyses des propriétés de transport de l'oxygène obtenus sur nos échantillons seront donnés dans le cinquième chapitre.

Les réactions mises en jeu dépendent fortement de la nature des atomes à l'extrême

surface des matériaux. Une technique unique pour obtenir cette information est la spectroscopie d'ions retrodiffusés (LEIS). Profitant de l'installation du premier appareil commercial dédié sur la Plateforme d'Analyse de Surface de l'Université de Lille 1 en 2009, nous avons appliqué cette technique à nos matériaux. Le sixième chapitre présente les premiers résultats obtenus.

# Chapitre 1

## Conduction ionique et applications

Ce chapitre présente de façon générale le phénomène de conduction ionique et plus spécifiquement la conduction par ions oxyde ainsi que les applications liées. Le cas des dispositifs électrochimiques à oxyde solide (piles à combustible à oxyde solide et électrolyseur haute-température) est approfondi, plus particulièrement en ce qui concerne leurs matériaux d'électrolyte et d'électrodes. Les cobaltites  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , pressenties au laboratoire comme matériaux potentiels d'électrode à air pour SOC sont présentées.

Crystals are like people : it is the defects in them that make them interesting.

*Charles FRANCK*

## 1.1 Conduction ionique dans les solides

La mise en évidence d'une conduction ionique dans certaines phases solides cristallisées ou vitreuses remonte à la fin du *XIX<sup>ème</sup>* siècle avec les travaux de Warburg (1884) et Haber (1904). Si actuellement les études sont particulièrement tournées vers les applications telles que le stockage et la production d'énergie, les capteurs, les membranes pour la séparation des gaz, les dispositifs électrochromes, comme pour la grande majorité des technologies modernes, les premières études ont été à caractère nettement fondamental. La plupart des phases solides présentent une conductivité électrique à température ambiante, mesurable même en l'absence d'un champ électrique élevé. Suivant la nature et la concentration des porteurs de charges et la structure du réseau à température ambiante, cette conductivité varie entre des valeurs très faibles ( $10^{-17} S.cm^{-1}$ ) pour les "isolants" et des valeurs très élevées ( $10^5 S.cm^{-1}$ ) pour les métaux.

Selon la nature des porteurs de charge, on peut distinguer trois types de conducteurs :

- **les conducteurs électroniques** dans lesquels les porteurs de charge sont des électrons (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs),
- **les conducteurs ioniques** dans lesquels les porteurs de charges sont des ions,
- **les conducteurs mixtes** dans lesquels les deux types de porteurs de charges jouent un rôle.

### 1.1.1 Origines de la conduction ionique

Dans un cristal parfait, tous les atomes devraient occuper leurs positions idéales dans le réseau. Cette situation ne peut exister qu'au zéro absolu. Au-dessus de cette température, la structure comporte inévitablement des défauts. Il peut s'agir de défauts étendus tels que des joints de grains ou des dislocations, de défauts ponctuels qui résultent de la présence d'un autre atome ou d'une lacune là où devrait se trouver un atome, ou d'atomes en sites interstitiels. Les défauts ponctuels ont souvent des effets significatifs sur les propriétés chimiques et physiques des solides. En particulier, pour qu'un solide cristallisé ou amorphe possède une conduction ionique, il est nécessaire que les porteurs ioniques puissent passer d'un site à un site voisin. Ceci nécessite l'existence de sites inoccupés accessibles dans le réseau. Ces sites vacants peuvent exister grâce à la présence de défauts ponctuels intrinsèques provoqués par l'agitation thermique (défauts de Schottky ou défauts de Frenkel). Ils font partie intégrante de la structure du cristal et ne changent pas la composition globale du cristal. Ils sont aussi qualifiés de défauts stœchiométriques. Les sites vacants peuvent également exister grâce à une structure cristalline ou amorphe présentant des défauts extrinsèques créés par des atomes étrangers insérés dans le réseau.

### 1.1.1.1 Défauts intrinsèques

Dans un cristal parfait, l'occupation des sites cristallographiques est modifiée par l'élévation de température. Différents types de désordre se créent. On distingue parmi ces désordres les défauts de Frenkel, qui sont des lacunes créées par le déplacement d'un atome dans un site interstitiel, et les défauts de Schottky, constitués par des lacunes dans le réseau.

Le premier modèle de désordre fut introduit en 1926 par Frenkel pour rendre compte des propriétés de transport de certains solides ioniques et en particulier de leur conductivité ionique. Une telle migration est bien sûr inconcevable dans un cristal parfait. Frenkel émit l'hypothèse de la présence d'ions interstitiels auxquels correspondent des lacunes sur le sous-réseau normal de ces ions (Figure 1.1). Ce type de défaut se rencontre par exemple dans les cristaux de type NaCl. Il concerne majoritairement les cations, les anions, plus gros, se plaçant plus difficilement dans un site interstitiel de faible coordinence. Les défauts de Frenkel anioniques existent pourtant, en particulier dans les composés à structure fluorine comme  $\text{CaF}_2$ .

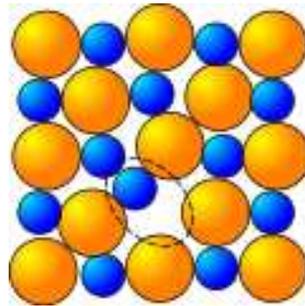


Figure 1.1: Défaut de Frenkel : l'ion a quitté son site pour venir se mettre en position interstitielle.

La formation des défauts de Frenkel n'est une explication acceptable de la conductivité ionique des cristaux que si le nombre de transport de l'ion est égal à l'unité. C'est le cas du chlorure d'argent par exemple. La formation des défauts de Frenkel ne peut donc pas expliquer la conductivité ionique de cristaux au sein desquels les deux ions participent à la conductivité. C'est le cas de NaCl par exemple.

C'est pour cette raison qu'en 1935, Schottky proposa un modèle de désordre dans lequel des lacunes sont présentes sur chacun des deux sous-réseaux, anionique et cationique, les atomes ou les ions correspondants étant rejetés à la surface du cristal (Figure 1.2). Le nombre de lacunes anioniques et de lacunes cationiques s'adaptent pour conserver la neutralité électrique.

Une conduction ionique est également possible lorsque les sites cristallographiques de certains ions ont un taux d'occupation inférieur à 1. La conduction est alors assez

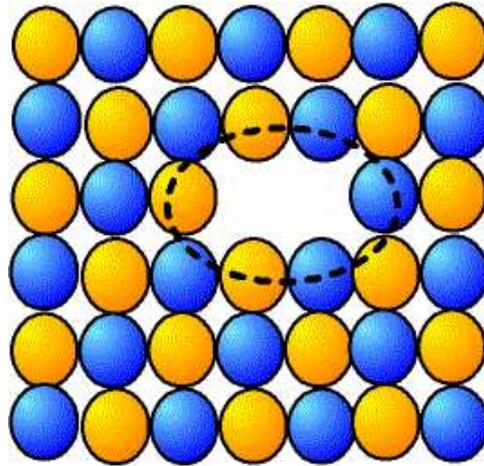


Figure 1.2: Défaut de Schottky dans un solide MX : une lacune anionique et une lacune cationique forment une paire de site vacants. Sur ce schéma les lacunes sont voisines, ce n'est pas forcément toujours le cas.

élevée. On peut citer l'exemple de l'alumine  $\beta$  ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : la conductivité est assurée par les ions  $\text{Na}^+$  entre les blocs spinels.

### 1.1.1.2 Défauts extrinsèques

Une conduction ionique élevée est possible en créant des défauts extrinsèques dans le matériau, c'est-à-dire en réalisant une substitution d'un cation (ou d'un anion) par un autre cation (ou un autre anion). Cette substitution ionique est réalisée par la dissolution dans un cristal pur, d'un autre composé qui génère des éléments de structure nouveaux, dont certains peuvent être à l'origine de nouveaux types de porteurs ioniques. Pour exemple, la dissolution dans un oxyde métallique (la zircone  $\text{ZrO}_2$ ) d'un autre oxyde dans lequel la valence du métal est plus faible (l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) va créer des lacunes en ions oxyde, et donc une conduction anionique.

Par la suite, nous nous intéresserons à la conduction par ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  dans les oxydes conducteurs ioniques. La conduction d'autres ions peut bien entendu être calquée sur celle des ions oxyde.

## 1.2 Oxydes conducteurs ioniques : de l'expérience de Nernst aux applications et objectifs actuels

C'est Walther Hermann Nernst qui, au début du  $XX^{\text{ème}}$  siècle, mit en évidence les propriétés de conduction par ions oxyde de la zircone métastabilisée. Il travaillait à l'époque sur le développement de lampes à incandescence. L'intérêt de la lampe de Nernst était qu'elle pouvait fonctionner sous air ; son inconvénient résidait dans la nécessité de préchauffer le filament pour obtenir l'incandescence. Le filament lui-même était en zircone métastabilisée, le transport de courant au sein de la céramique était assuré par les ions oxyde thermiquement activés. La zircone pure n'est pas conductrice par ions oxyde. C'est la substitution partielle du zirconium de valence IV par un cation de valence plus faible qui la rend conductrice ionique. La zircone,  $ZrO_2$ , est monoclinique à température ambiante, elle se transforme en une forme quadratique au-dessus de  $1127^\circ C$ , puis dans une forme cubique de structure de type fluorine au-dessus de  $2369^\circ C$ , avant de fondre à  $2715^\circ C$ . La forme cubique de structure fluorine est facilement rendue métastable à température ambiante par substitution partielle du zirconium par du calcium, de l'yttrium ou du scandium [2]. La substitution s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, c'est la présence de ces défauts qui confère au matériau ses propriétés de conducteur ionique.

### 1.2.1 Mécanismes de transport de l'oxygène

Dans les oxydes conducteurs ioniques, certains atomes d'oxygène de la structure sont mobiles. Ils peuvent généralement se déplacer dans la structure cristalline comme indiqué précédemment. Aussi, ceux en surface peuvent permuter avec les atomes d'oxygène de l'atmosphère environnante. Le transport de l'oxygène dans les oxydes conducteurs ioniques est donc gouverné par deux mécanismes : l'échange en surface, dont la cinétique est formalisée par le coefficient d'échange  $k$  ( $cm \cdot s^{-1}$ ), et la diffusion à l'intérieur de la céramique, formalisée cinétiquement par le coefficient de diffusion  $D$  ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ) (figure 1.3).

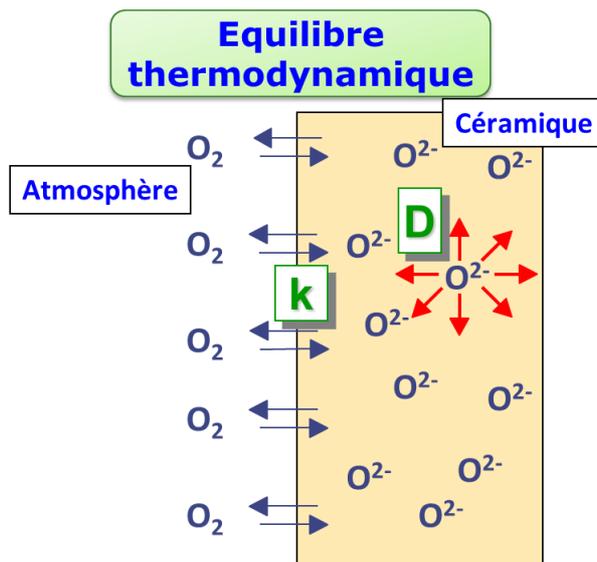


Figure 1.3: Paramètres de transport de l'oxygène.

### 1.2.1.1 Échange à la surface

A la surface des oxydes conducteurs ioniques, l'équilibre entre les atomes d'oxygène de la structure et ceux de l'atmosphère environnante est un phénomène complexe. Les mécanismes d'échange sont encore aujourd'hui mal compris. On sait cependant que les défauts qui occasionnent la conductivité mixte dans les conducteurs mixtes ionique/électronique sont des lacunes d'oxygène  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , des ions oxyde en site interstitiel  $O_i^{\bullet\bullet}$ , des électrons  $e^-$  et des trous d'électrons  $h^\bullet$ . A l'interface air/matériau, l'oxygène gazeux et l'oxygène du matériau peuvent s'échanger selon les réactions suivantes :



Il est admis que la réaction d'échange suit une cinétique du premier ordre. Le flux d'oxygène rentrant en surface

Le coefficient  $k$ , encore appelé coefficient de transfert surfacique, traduit la cinétique d'équilibre de l'oxygène en surface. Ce coefficient ne peut pas être mesuré directement. Il peut être déduit (voire très souvent lui être assimilé) du coefficient  $k^*$ , coefficient d'échange isotopique, qui traduit la cinétique d'échange de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  en surface.

### 1.2.1.2 Diffusion dans la matière

La diffusion des ions dans la matière est décrite à l'échelle atomique par le mouvement Brownien des atomes, modélisé par le processus de Wiener suivant la théorie de la

marche aléatoire. Elle suit les deux lois de Fick.

La **première loi de Fick**, inspirée de la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur, stipule que le flux de diffusion  $\vec{J}_i$  de l'espèce  $i$  dans le milieu  $M$  est proportionnel au gradient de sa concentration  $C_i$  :

$$\vec{J}_i = -D_{i[M]} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_i \quad (1.3)$$

où  $D_{i[M]}$  est le coefficient de diffusion de  $i$  dans le milieu  $M$ .

Pour établir la deuxième loi de Fick, on utilise la loi de la conservation des espèces qui stipule que l'opposé de la variation par unité de temps de la quantité de particules  $i$  dans un volume donné  $V$  est égale au flux sortant du vecteur densité de courant de particules  $\vec{J}_i$  à travers la surface fermée  $S$  délimitant le volume  $V$  :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i \cdot dV = \iiint \text{div}(\vec{J}_i) \cdot dV \quad (1.4)$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky on établit la **deuxième loi de Fick** :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - \text{div}(\vec{J}_i) = 0 \quad (1.5)$$

### 1.2.1.3 Diffusion et conductivité ionique

La conductivité ionique est reliée au coefficient de diffusion par la relation de Nernst-Enstein :

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 \mathcal{F}^2 f D_i C_i}{\mathcal{R} T} \quad (1.6)$$

où  $z_i$  est la charge électrique molaire de l'espèce  $i$ ,  $D_i$  est le coefficient d'auto-diffusion,  $f$  le facteur de corrélation CRCSSSE. Ce facteur est généralement compris entre 0,5 et 1 suivant le mécanisme de diffusion et la structure du composé.

L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius du type :

$$\sigma T = A \times e^{\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right)} \quad (1.7)$$

dans laquelle  $E_a$  représente l'énergie d'activation associée à la migration des ions. C'est l'énergie qu'il faut apporter à l'ion pour l'extraire de son puits de potentiel (son site cristallin) et lui permettre migrer. Elle est d'autant plus faible que la diffusion est facilitée.

## 1.2.2 Applications des conducteurs par ions oxyde

Les applications des conducteurs par ions oxyde sont nombreuses : capteurs à oxygène, membrane pour la séparation des gaz, réacteur catalytique...

### Les capteurs à oxygène

Comme capteur à oxygène, nous pouvons citer les sondes lambda utilisées en automobile pour contrôler la composition en oxygène du mélange air/carburant. Elles sont placées en sortie du moteur, sur le système d'échappement. Leur principe de fonctionnement est schématisé Figure 1.4. Le potentiel électrique à la surface d'une céramique purement conductrice par ions oxyde, généralement de la zircone stabilisée à l'yttrium, est donné par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln P(O_2) \quad (1.8)$$

Quand cette céramique sépare deux compartiments de pressions différentes,  $P(O_2)^1$  et  $P(O_2)^2$ , la différence de potentiel,  $\Delta E$ , est donnée par :

$$\Delta E = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{P(O_2)^1}{P(O_2)^2} \quad (1.9)$$

En utilisant l'air comme référence, il est facile de remonter à la pression partielle d'oxygène présent dans le gaz d'échappement.

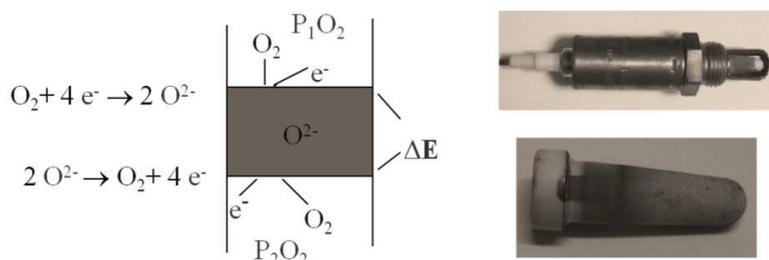


Figure 1.4: Principe de fonctionnement des capteurs à oxygène, exemple de sonde Lambda, utilisée en automobile.

### Les membranes séparatrices de l'oxygène

Pour la séparation des gaz, le flux à travers une membrane conductrice mixte par ions oxyde et électronique est donnée par la théorie de Wagner lorsque l'échange de surface n'est pas limitant pour une épaisseur de membrane  $L \gg L_c$  (avec  $L_c = \frac{D}{k}$ ) [3] :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4\mathcal{F}^2 \times L} \times \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \int_{P_{O_2}^1}^{P_{O_2}^2} d \ln P_{(O_2)} \quad (1.10)$$

où  $P_{O_2}^1$  et  $P_{O_2}^2$  sont respectivement les pressions partielles d'oxygène haute et basse,  $\sigma_e$  et  $\sigma_i$  sont respectivement les conductivités électronique et ionique.

La séparation de l'oxygène d'une atmosphère riche vers une atmosphère pauvre peut se faire naturellement par perméation. Quand un hydrocarbure est introduit dans le compartiment basse pression, la membrane peut jouer le rôle de réacteur catalytique (voir figure 1.5 (a) ). De l'oxygène de très haute pureté peut également être obtenu par électrolyse de l'air par application d'une différence de potentiel électrique aux bornes d'une membrane purement conductrice par ions oxyde (voir figure 1.5 (b) ). Le dioxygène de l'air est dissocié en ions oxyde à la cathode qui migrent au travers de l'électrolyte et se recombinent en dioxygène à l'anode.

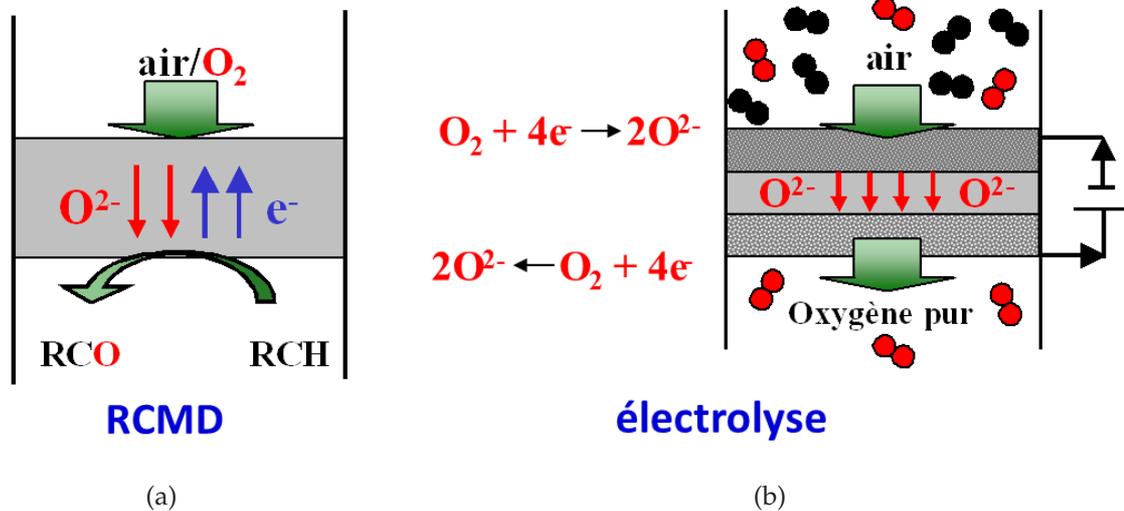


Figure 1.5: Principe de fonctionnement de membranes électrochimiques utilisées dans : (a) un réacteur catalytique à membrane dense, (b) un électrolyseur à air.

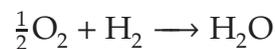
Une autre application des conducteurs par ions oxyde est celle des piles à combustible et des électrolyseurs à oxyde solide. Elle fait l'objet de la section suivante.

## 1.2.3 Piles et électrolyseurs à oxyde solide

### 1.2.3.1 Généralités sur les piles à combustible et les électrolyseurs

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Un électrolyseur est, à peu de chose près, le même dispositif fonctionnant à l'envers : il permet de transformer de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Par la suite, nous ferons essentiellement référence aux piles à combustible, les électrolyseurs étant considérés comme dérivés des piles à combustible.

Une pile à combustible exploite la combustion contrôlée du dihydrogène pour produire de l'électricité et de l'eau :



Les piles à combustible se différencient des autres générateurs électrochimiques (piles et batteries) du fait que les réactifs sont renouvelés et les produits évacués en permanence. Contrairement à une pile classique et à une batterie, les électrodes d'une pile à combustible ne sont pas consommées et leur durée de vie est théoriquement illimitée pourvu qu'on l'alimente en carburant et comburant. Ceci n'est que théorique. En pratique, les éléments des piles à combustible n'ont pas une durée de vie illimitée du fait du vieillissement de l'ensemble par de nombreux événements (empoisonnement des électrodes, réactions parasites aux interfaces, décollement des interfaces...).

Classiquement l'agencement d'une pile à combustible est basée sur une architecture à deux chambres. Des architectures mono-chambre ou à trois chambres existent également. Au moins trois types de céramiques composent ces dispositifs. L'électrolyte constitue le cœur du dispositif, il doit être purement conducteur par ions oxyde, le plus dense et le plus fin possible pour limiter les pertes ohmiques. De part et d'autre de l'électrolyte, il faut rajouter deux matériaux d'électrode, l'un pour la cathode, l'autre pour l'anode, qui doivent être conducteurs mixtes, à la fois électronique et ionique par ions oxyde. Ces derniers doivent aussi présenter une porosité suffisante pour permettre l'arrivée des gaz sur le lieu de réaction, appelé point triple, point de rencontre entre le gaz, les ions et des électrons. L'assemblage de ces trois éléments forment une cellule électrochimique. Plusieurs de ces cellules peuvent être mises en série et/ou en parallèle en les reliant à l'aide d'inter-connecteurs afin d'augmenter la puissance.

On peut distinguer cinq types de pile à combustible selon leurs températures de fonctionnement et la nature de leur électrolyte. Les caractéristiques principales des différents types de pile à combustible sont rappelées à la figure 1.6.

Les piles de type AFC (Alcaline Fuel Cell) sont les plus anciennes. Elles ont été

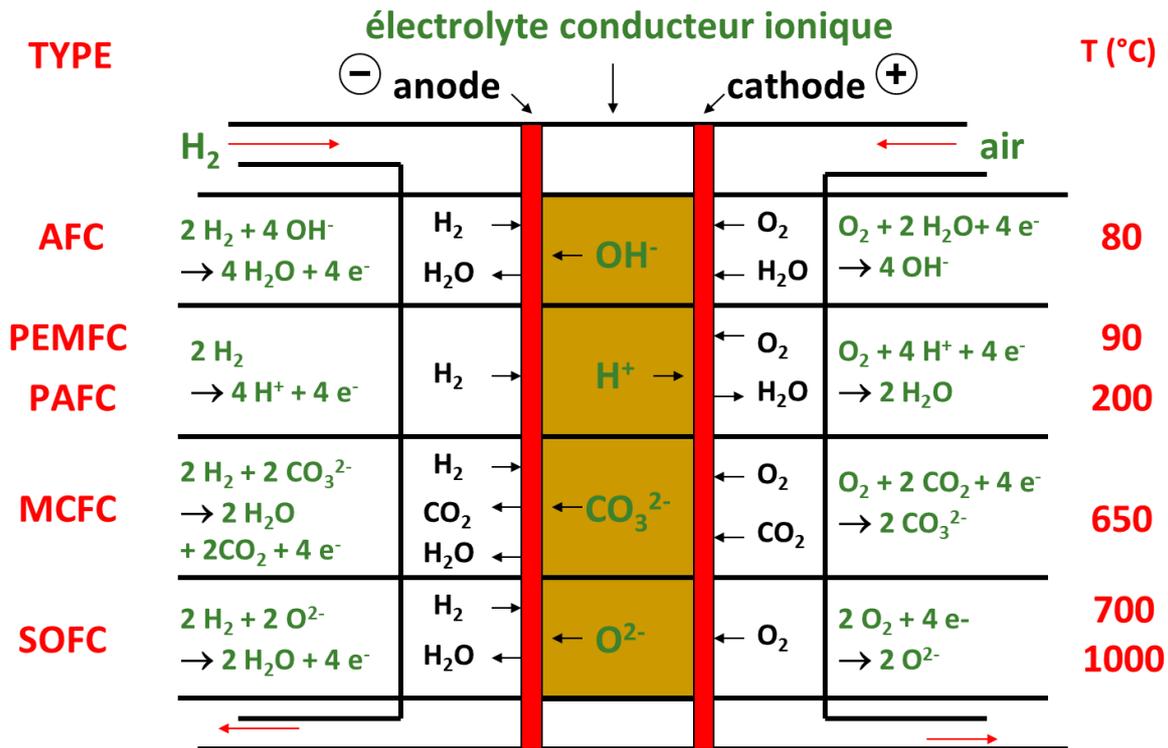


Figure 1.6: Caractéristiques principales des différents types de pile à combustible.

développées principalement dans les années 1960 par la NASA pour les missions Apollo. Les piles de type PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) ont fait l'objet de prototype pour le chauffage urbain au début des années 2000. Un prototype a ainsi été installé par EDF pour l'alimentation d'un groupe d'HLM à Chelles en Seine et Marne. Ces deux types de piles présentent de bons rendements pouvant atteindre 70 %, ils fonctionnent à relativement basse température (80-200°C) mais présentent l'inconvénient d'être basés sur des électrolytes liquides. Le risque de carbonatation de la potasse dans le cas des AFC implique l'utilisation d'oxygène pur, ce qui complique encore l'application. Avec aussi un électrolyte liquide, les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) sont très proches de la commercialisation. Elles fonctionnent à 650°C et présentent l'avantage de permettre la capture du dioxyde de carbone. Les verrous à lever pour ce type d'application restent la dissolution de l'oxyde de nickel à la cathode, l'apparition de court circuit par réduction du nickel dans l'électrolyte et la corrosion des séparateurs en acier. Avec des électrolytes solides, les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) sont les plus étudiées actuellement. Les PEMFC sont très proches de la commercialisation. Le coût de l'électrolyte en Nafion et la nécessité d'un catalyseur en platine freinent encore leur développement. Un autre inconvénient de ce type de pile est la nécessité de dihydrogène de très haute pureté comme combustible, le monoxyde de carbone étant un poison pour le catalyseur. Avec une température

de fonctionnement certes plus élevée (500-1000°C) pour la SOFC contre 90°C pour la PEMFC, la SOFC présente l'avantage d'accepter le monoxyde de carbone comme combustible. On peut aussi l'alimenter directement en méthane et réaliser le reformage interne dans le compartiment anodique de la pile. Son rendement peut dépasser 60%. Toutefois, les températures de fonctionnement élevées posent des problèmes de durabilité des composants. La résistance au soufre de l'anode est également un verrou qui reste à lever, en particulier dans le cas de l'alimentation directe en méthane.

### 1.2.3.2 Principe de fonctionnement des cellules à oxyde solide

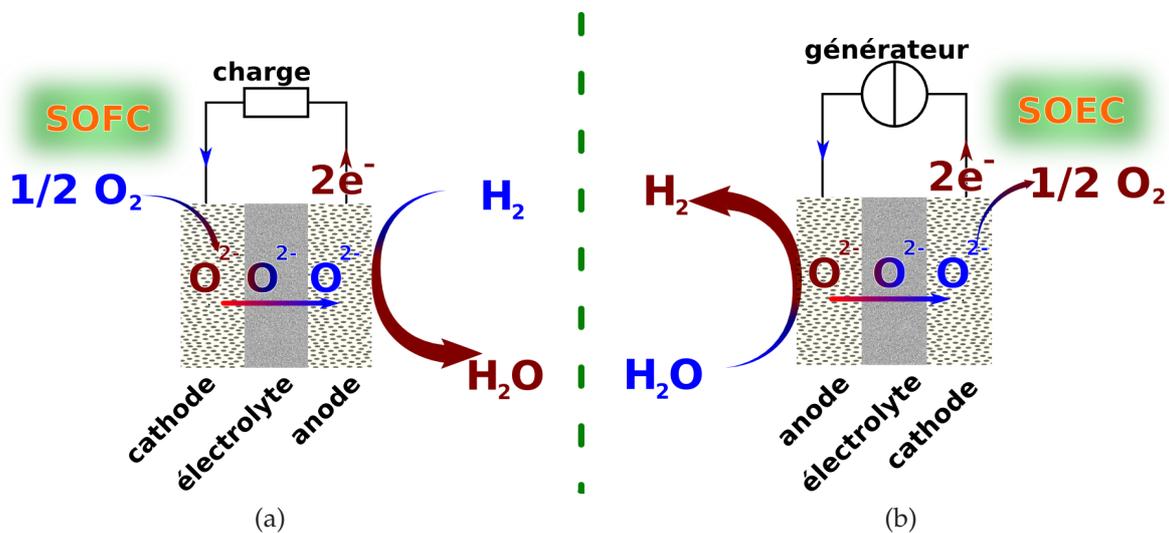


Figure 1.7: Principe de fonctionnement (a) d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC), (b) d'un électrolyseur à oxyde solide (SOEC).

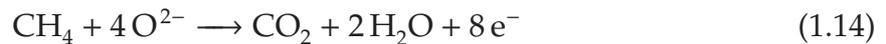
Pour les cellules à oxyde solide (en anglais : Solid Oxide Cell - abrégé par la suite : SOC), l'électrolyte est une céramique oxyde-solide. La température élevée de fonctionnement (entre 600 et 900°C) permet la mobilité des ions oxyde dans la structure cristalline.

A la cathode d'une SOFC, le dioxygène est réduit par les électrons provenant du circuit extérieur formant des ions  $O^{2-}$  dans le sens 1 de la réaction 1.11. Les ions  $O^{2-}$  migrent au travers de l'électrolyte pour se combiner avec le dihydrogène à l'anode dans le sens 1 de la réaction 1.12.



L'électrolyse repose sur le principe inverse. L'eau est transformée en dihydrogène à la cathode et en ions oxyde (sens 2 de la réaction 1.12). Sous l'effet de la différence de potentiel électrique imposée, ces derniers migrent au travers de l'électrolyte pour se recombiner en dioxygène à l'anode (sens 2 de la réaction 1.11).

D'autres combustibles tels que les hydrocarbures peuvent être utilisés. Dans le cas du méthane, les réactions d'oxydation totale ou partielle sont favorisées :



On peut également observer le craquage qui, entraînant un dépôt de carbone, est un inconvénient :



Les réactions de reformage interne à sec et de vaporeformage sont également possibles, le dihydrogène et le monoxyde de carbone formés pouvant servir de combustible :



### 1.2.3.3 Spécificités

Le rendement énergétique des SOFC est plus élevé que celui des dispositifs mettant en œuvre le cycle de Carnot. Alors qu'un moteur à combustion n'atteint une efficacité énergétique que de l'ordre de 30%, celle-ci peut atteindre 85% dans le cas de la SOFC en cogénération. La quantité de CO<sub>2</sub> dégagée, ramenée à l'énergie produite est inférieure. Les SOFC n'occasionnent aucune pollution sonore. A la condition de résoudre les problèmes de tolérance au soufre et de cokage, ces dispositifs permettent l'utilisation directe d'hydrocarbures tels que le gaz de ville ou le biogaz. Ceci constitue un avantage majeur des SOFC car cela permet d'envisager dans un premier temps leur approvisionnement par le réseau de distribution déjà existant du gaz de ville. Par ailleurs, les demi-réactions de réduction et d'oxydation étant thermo-activées, l'utilisation de catalyseurs autres que des métaux nobles (des oxydes métalliques par exemple) est possible aux températures de fonctionnement. Des chaudières électrogènes commencent à être commercialisées (Ceres Power, Kyocera).

### 1.2.3.4 Matériaux d'électrolyte et d'électrode développés

Les matériaux classiquement utilisés pour les SOFC sont la zircone stabilisée à l'yttrium pour l'électrolyte, le manganate de lanthane dopé au strontium (LSM) pour la cathode et un cermet de nickel et de zircone yttrée Ni/YSZ à l'anode [4, 5].

La zircone stabilisée ( $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  avec  $x \in [0,08-0,1]$ ) possède une conductivité de  $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  pour le composé contenant 8% en mole d'oxyde d'yttrium. Cependant cette conductivité décroît rapidement lorsque la température diminue [6] pour atteindre seulement  $8,2 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  [7]. Afin de diminuer la résistance de l'électrolyte dans les dispositifs, les recherches s'orientent vers l'élaboration d'électrolytes minces. Un autre axe de recherche consiste à trouver des matériaux aussi stables que la zircone, présentant des propriétés de conduction accrues. Dans ce contexte, la zircone scandiée est prometteuse mais son coût reste trop élevé pour une application industrielle. La cérine dopée au gadolinium  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  (CGO) et les gallates de lanthane (LSGM) sont les matériaux les plus étudiés comme alternative à YSZ. Dans le cas de CGO, les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour un taux de gadolinium de 10% en mole [8]. Ces matériaux sont déjà utilisés pour la fabrication de chaudières électrogènes, capables de fonctionner entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$  [9]. Le risque de réduction du cérium IV en cérium III au dessus de  $600^\circ\text{C}$  limite cependant l'utilisation de ce matériau comme électrolyte en mode électrolyse [8]. Pour les gallates de lanthane, les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (avec  $x \in [0,10;0,20]$  et  $y \in [0,15;0,20]$ ) ou encore  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  ( $x=0,9$   $y=0,8$   $z=0,085$ ) [6, 10, 11] sont étudiées. Leur domaine de conduction purement ionique est plus large que celui de CGO [6] mais le prix élevé de l'oxyde de gallium, sa réduction sous faibles pressions partielles d'oxygène, une température de synthèse élevée et une réactivité chimique avec les matériaux d'électrode limitent leur développement. De nombreuses études ont également porté sur des silicates de lanthane de structure apatite  $\text{La}_{10x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  [12, 13, 14]. Les conductivités restent cependant assez proches de celle de YSZ. Des difficultés de frittage rendent également difficile leurs applications. La famille LAMOX, dérivant de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , est aussi prometteuse. Le composé parent montre une transition de phase vers les  $580^\circ\text{C}$ , passant d'une phase de symétrie monoclinique à une phase de symétrie cubique au chauffage [15]. La conductivité par ions oxyde de cette famille de matériaux est plus élevée ( $S = 6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) que celle observée pour YSZ entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$ . Un des problèmes majeurs de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est la forte réductibilité du molybdène sous basse pression de dioxygène. Les substitutions du lanthane par d'autres terres rares [16, 17], ainsi que la substitutions du molybdène par le tungstène [18] ont été envisagées. Ceci permet de conserver une conductivité de même ordre de grandeur que celle de YSZ mais aussi de stabiliser à température ambiante la forme

cubique.

A l'anode, le cermet Ni/YSZ est généralement utilisé. Toutefois, la formation de coke en présence de méthane le rend incompatible pour les applications en reformage interne qui sont les plus prometteuses. Parmi les matériaux développés actuellement pour remplacer ce cermet, on peut citer les chromo-manganate de lanthane  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  [19] ou les titanates  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  [20, 21].

A la cathode, un inconvénient des manganates de lanthane est leur faible conduction ionique et le risque de formation des phases isolantes  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$  à hautes températures au contact de l'électrolyte YSZ [22]. Les propriétés de conduction ionique peuvent être considérablement améliorées par substitution du manganèse par du cobalt ou de fer. Une des compositions les plus prometteuses, appelée LSCF, est  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0,40$   $y=0,8$ ) [23, 24]. Cependant, alors que cette composition présente un coefficient de dilatation thermique proche de celui d'YSZ, un risque de réactivité avec YSZ à haute température subsiste avec la formation de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$  [25, 26, 27, 28] à l'interface avec YSZ et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [29]. Cette composition est toutefois compatible avec CGO qui pourra être utilisée comme électrolyte ou comme couche interfaciale avec YSZ [30, 31]. Parmi les composés les plus prometteurs actuellement étudiés comme matériaux de cathode, on peut citer les phases de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et les doubles perovskites. La composition  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est une des plus étudiées. Elle présente une faible réactivité vis-à-vis de YSZ, une conductivité de  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , une conduction ionique de  $1,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  et un coefficient d'expansion thermique (CET) de  $11,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  compatible avec celui de YSZ ( $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et CGO ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [32]. Avec la même structure, le composé  $\text{Ba}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{4+\delta}$  est également prometteur [33] malgré un coefficient d'expansion thermique élevé. Les composés de type double perovskite correspondent à la formulation  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ . Leur structure résulte d'une substitution ordonnée d'un cation B par un cation B'. Les compositions  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$  avec ( $\text{Ln} = \text{Pr, Gd, Sm, ...}$ ) sont les plus étudiées [34]. Elles montrent des cinétiques de transport très élevées à basse température (entre  $300$  et  $500^\circ\text{C}$ ) caractérisées par de très faibles résistances de polarisation.

Les coefficients de transport de l'oxygène de plusieurs céramiques sont données dans le tableau 1.1. Plus récemment à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), de bonnes performances électrochimiques ont été mises en évidence pour deux composés :  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [35, 36] et  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  [37]. Ils font l'objet de la section suivante.

Céramique	Température (°C)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (mbar)	k* (cm·s <sup>-1</sup> ) - E <sub>a</sub> (eV)	D* (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) - -E <sub>a</sub> (eV)	Réf.
Matériaux d'électrolyte					
YSZ	900	200	3,0 × 10 <sup>-6</sup> - 0,8 eV	1,0 × 10 <sup>-7</sup> - 2,2 eV	[38]
GDC	900	200	8,0 × 10 <sup>-8</sup> - 0,9 eV	1,0 × 10 <sup>-6</sup> - 3,3 eV	[39]
Matériaux de cathode					
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	700	1000	1,0 × 10 <sup>-9</sup>	3,1 × 10 <sup>-16</sup> - 2,96 eV	[40]
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	600-900	1000	5,0 × 10 <sup>-7</sup> - 1,3 × 10 <sup>-5</sup> - 0,8 eV	1,6 × 10 <sup>-9</sup> - 3,2 × 10 <sup>-7</sup> - 1,4 eV	[41, 42]
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	800	200	1,05 × 10 <sup>-5</sup>	2,7 × 10 <sup>-8</sup>	[43]
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	800	880	5,51 × 10 <sup>-6</sup>	4,18 × 10 <sup>-8</sup>	[44]
(La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> ) <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> O <sub>3-δ</sub>	716-1010	200	3,64 × 10 <sup>-10</sup> - 5,49 × 10 <sup>-8</sup> - 2,4 eV	6,98 × 10 <sup>-11</sup> - 4,74 × 10 <sup>-10</sup> - 0,8 eV	[45]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	700	200	1,3 × 10 <sup>-7</sup>	1,6 × 10 <sup>-9</sup>	[46]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	450-780	200	1,13 × 10 <sup>-8</sup> - 6,3 × 10 <sup>-7</sup> - 0,6 eV	3,16 × 10 <sup>-9</sup> - 5,6 × 10 <sup>-8</sup> - 1,3 eV	[47]
GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	299-686	200	9,1 × 10 <sup>-10</sup> - 1,3 × 10 <sup>-7</sup> - 0,81 eV	8,9 × 10 <sup>-12</sup> - 1,3 × 10 <sup>-9</sup> - 0,6 eV	[48]
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	544	200	2,0 × 10 <sup>-7</sup>	4,6 × 10 <sup>-9</sup>	[?]
La <sub>0,2175</sub> Pr <sub>0,2175</sub> Ba <sub>0,145</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	458-646	200	5,5 × 10 <sup>-10</sup> - 1,3 × 10 <sup>-7</sup>	1,54 × 10 <sup>-11</sup> - 2,82 × 10 <sup>-8</sup> - 1,41 eV	[49]
Matériaux d'anode					
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	716-1014	200	2,7 × 10 <sup>-8</sup> - 2,5 × 10 <sup>-6</sup> - 0,8 eV	7,6 × 10 <sup>-12</sup> - 4,8 × 10 <sup>-9</sup> - 1,4 eV	[50]

Tableau 1.1: Paramètres de transport de l'oxygène dans différents matériaux.

## 1.3 Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : de potentiels matériaux de cathode de pile à combustible à oxyde solide

### 1.3.1 Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>

La cobaltite Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>, découverte par Ghislaine Ehora au laboratoire au cours de sa thèse [51], présente une conductivité électrique et une mobilité potentielle de l'oxygène dans sa structure. Ces propriétés en font un matériau potentiel de cathode conducteur mixte ionique/électronique pour pile à combustible à oxyde solide.

Sa structure, dessinée figure 1.8, est décrite dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Elle est basée sur l'empilement de blocs Co<sub>8</sub>O<sub>8</sub> espacés par des groupes de type perovskite hexagonale Ba<sub>2</sub>CoO<sub>6</sub>. Les blocs Co<sub>8</sub>O<sub>8</sub> sont constitués d'une couche de type perovskite hexagonale CoO<sub>2</sub> entourée de couches de tétraèdres CoO.

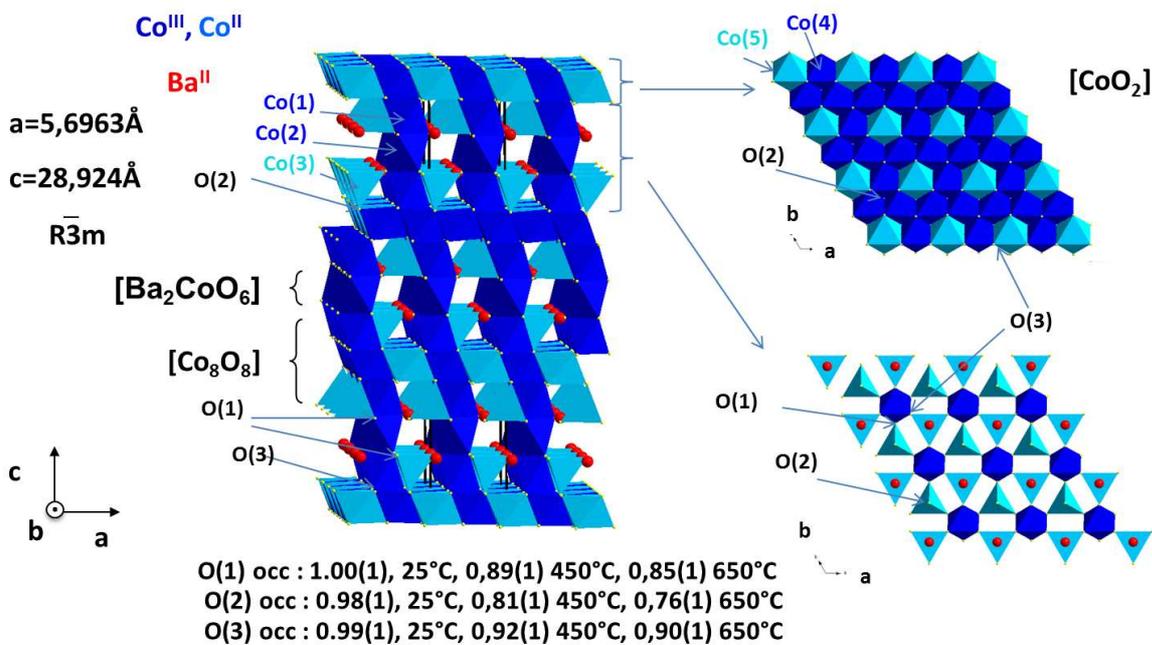


Figure 1.8: Structure cristallographique de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et coordonnées cristallographiques des atomes d'oxygène d'après affinement des données de diffraction neutronique.

L'évolution de la structure en fonction de la température a été étudiée par Olivier Mentré à partir de données de diffraction des neutrons collectées à 25, 450 et 650°C. L'analyse a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin sur de la poudre synthétisée par voie solide/solide. L'échantillon était placé dans un tube en vanadium fermé, lui même dans un four sous vide. Malgré un risque de réduction de l'échantillon, du fait que le tube en vanadium était placé sous vide, aucune décomposition de l'échantillon n'a été

observée. L'affinement a montré une augmentation du taux de lacune d'oxygène sur les trois sites cristallographiques avec la température, laissant supposer la possibilité d'une diffusion tridimensionnelle dans ce composé. La réduction du cobalt III associée à l'apparition de lacunes d'oxygène lorsque la température augmente, semble donc présager des propriétés de conduction mixte de ce composé à haute température.

Malgré un coefficient d'expansion thermique élevé ( $22 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) comparé aux matériaux d'électrolyte classiquement utilisés (CGO, YSZ), ce matériau a été testé comme électrode en composite avec l'électrolyte. Dans ces conditions, une résistance de polarisation proche de  $0,5 \Omega \cdot cm^2$  a été mesurée à  $750^\circ C$  sur une électrode composite avec CGO à 30% en masse [37], et une autre proche de  $68 m\Omega \cdot cm^2$  à  $800^\circ C$  sur une électrode composite de cérine dopée au samarium (SDC) à 50% en masse [52], ce qui est prometteur.

### 1.3.2 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$

La cobaltite  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ , synthétisée pour la première fois en 1968 [53], a été étudiée intensément pour ses propriétés thermoélectriques depuis le début des années 2000 [54]. Cette cobaltite est aussi intéressante à plusieurs autres titres : d'un point de vue fondamental pour sa structure modulée, mais aussi pour son potentiel comme matériau de cathode conducteur mixte ionique/électronique pour pile à combustible à oxyde solide. En effet, il a été vérifié que son coefficient d'expansion thermique est compatible avec celui des matériaux d'électrolyte classiquement utilisés (CGO, YSZ) [55]. De plus, ce matériau présente une conductivité électrique élevée, de l'ordre de  $100 S \cdot cm^{-1}$  à  $800^\circ C$ . En outre, la mobilité de l'oxygène a été mise en évidence par des mesures de perméation [36].

Des mesures d'impédance ont été conduites pour évaluer ses performances comme matériau de cathode de pile à combustible à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) [35, 36] et dans d'autres équipes de recherche [56, 57]. Une résistance de polarisation égale à  $0,5 \Omega \cdot cm^2$  a été mesurée à  $700^\circ C$  sur une électrode composite à 50% en masse de cérine substituée au gadolinium (figure 1.9).

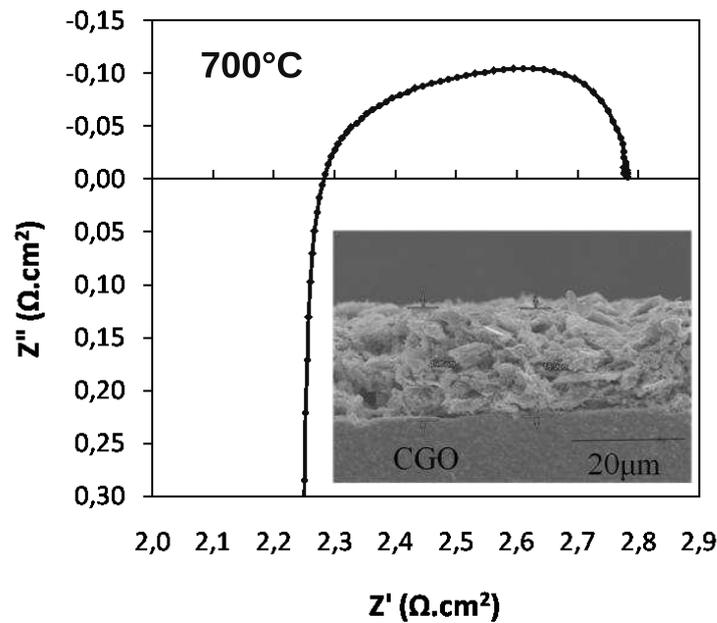


Figure 1.9: Mesure d'impédance à 700°C sur une électrode de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> composite à 50% en masse de cérine substituée au gadolinium.

### 1.3.2.1 Structure

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> présente une structure bidimensionnelle modulée qui peut être décrite, en première approximation, comme l'inter-croissance de deux sous-réseaux indépendants, l'un de type NaCl (en anglais : **Rock Salt**) Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3-δ'</sub> et l'autre de type perovskite hexagonale CoO<sub>2</sub>, respectivement désignés par *RS* et *H* par la suite. Une projection de la structure est donnée figure 1.10. Si les paramètres *a*, *b* et *β* sont communs aux deux types de couches, les périodicités suivant la direction [010] sont incommensurables. Aussi, la structure est-elle décrite à l'aide d'un formalisme 4D voire 5D [58, 59, 60]. Le premier sous-réseau est lacunaire en oxygène. Une conduction ionique par ions oxyde y est attendue. Le sous-réseau hexagonal, du fait de la valence mixte du cobalt, entraîne la conductivité électronique importante observée dans le matériau.

On retiendra que la dénomination couramment utilisée pour désigner cette cobaltite, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, est trompeuse car en aucun cas révélatrice de la stœchiométrie réelle du matériau ni de sa structure incommensurable. Dans le cas général, une formulation plus rigoureuse, exprimant la modulation interne et la non-stœchiométrie propre au sous-réseau de type NaCl est [CoO<sub>2</sub>][Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3-δ'</sub>]<sub>q</sub>, où *q* est le rapport des paramètres de maille des deux sous-réseaux, selon l'axe *b* ( $q = \frac{b_H}{b_{RS}}$ ). Les couches *RS* présentent un taux de lacunes en oxygène variant selon la température et la pression partielle d'oxygène ( $\delta' \in [0 - 0,14]$ ) [61]. Sachant qu'à température ambiante,  $q \approx 0,62$  et  $\delta' \approx 0$ , la formule brute du matériau est alors Ca<sub>3</sub>Co<sub>3,92</sub>O<sub>9,34</sub>. Dans la suite la formule approchée

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sera retenue pour désigner ce matériau.

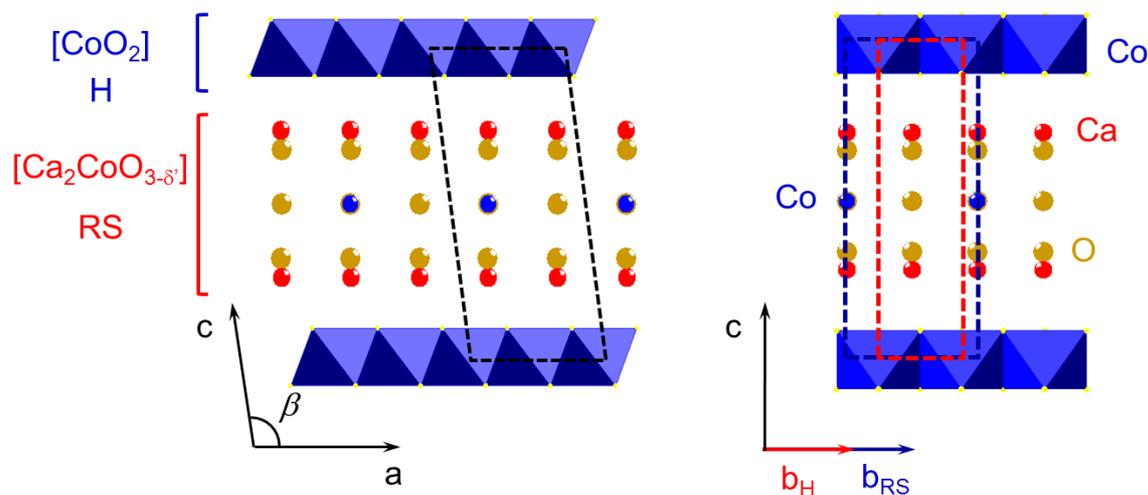


Figure 1.10: Structure cristallographique de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

### 1.3.2.2 Voies de synthèses

La poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  peut être préparée par voie solide-solide [62]. La littérature reporte également des méthodes de chimie douce (voie sol-gel citrate [63], coprécipitation oxalique [64]). Marta *et al.* signale la possibilité d'optimiser la synthèse par voie oxalique par le contrôle du pH [65]. La céramique peut être obtenue sous forme d'un matériau dense et hautement texturé/orienté, en particulier par frittage flash [63] ou par pressage à chaud [62, 66]. Les dépôts de ce matériau par ablation laser sur des substrats de silicium, d'oxyde de magnésium ou de saphir (0001) sont également rapportés dans la littérature [67, 68, 69]. Par ailleurs, diverses substitutions de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été envisagées : par le lanthane [70], le strontium ([71], le bismuth [72, 57], le mercure [73] ou encore le gallium [74].

## 1.4 Objectifs de la thèse

Si les propriétés de conduction électronique sont démontrées pour  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , leurs propriétés de transport de l'oxygène restent à confirmer et caractériser. C'est l'objet de cette thèse. Les différentes techniques pour caractériser les propriétés de transport de l'oxygène seront présentées au chapitre 2.



## Chapitre 2

# Détermination des paramètres de transport de l'oxygène dans des conducteurs ioniques par ions oxyde

Idéalement, pour comprendre le transport de l'oxygène à la surface et dans le matériau, il faudrait pouvoir isoler un atome et suivre son parcours de l'atmosphère extérieure à l'intérieur de la structure et vice-versa. Bien entendu, il est impossible d'isoler d'une telle manière un atome de même qu'il est impossible de différencier un atome d'oxygène d'un autre, sauf à utiliser un marqueur : l'isotope de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  par exemple. Il est alors possible d'avoir une connaissance globale du transport. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le transport de l'oxygène dans une céramique conductrice par ions oxyde peut être décrit dans sa globalité par deux paramètres : le coefficient d'échange en surface ou coefficient de transfert  $k$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et le coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Leur détermination peut s'effectuer par des techniques de relaxation (suivi de la conductivité ou de la masse lors d'un changement de pression partielle d'oxygène) ou directement par marquage isotopique.

Dans la première partie de ce chapitre, la méthode de suivi de la relaxation de conductivité électrique lors d'un changement brutal de pression partielle en oxygène est présentée. La seconde partie est consacrée aux méthodes d'échange isotopique, par analyse de la phase gaz en milieu fermé ou sous flux dans un premier temps, puis par analyse du profil de diffusion par la technique "IEDP" dans un second temps.

## 2.1 La relaxation de conductivité électrique

La méthode de relaxation de conductivité électrique consiste à mesurer au cours du temps la conductivité d'un échantillon à une température fixée après un changement abrupte de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère entourant l'échantillon. Dans les conducteurs mixtes ionique/électronique qui présentent une conductivité électrique prédominante, un changement de la pression partielle d'oxygène se traduit par un changement de la conductivité électrique dû principalement à un changement de concentration des porteurs de charges. Si la conductivité électrique d'un matériau est largement supérieure à sa conductivité ionique, le phénomène de relaxation est en première approximation exclusivement limité par le transport ionique, que ce soit la diffusion dans le matériau ou l'échange avec l'atmosphère. Les paramètres de transport ionique du matériaux peuvent alors être déduits du comportement transitoire de la conductivité électrique. Le phénomène transitoire observé lors du retour à l'équilibre est analysé en utilisant la seconde loi de Fick (équation 1.5).

### 2.1.1 Équation générale et solutions

En pratique, les échantillons sont des barreaux parallélépipédiques de géométrie  $2a \times 2b \times 2c$ . Pour simplifier la compréhension du problème, on considère dans un premier temps la diffusion dans un feuillet plan d'épaisseur  $2b$ . A  $t < 0$ , l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante. La concentration en oxygène dans l'échantillon est  $c_0$ . A  $t = 0$ , la pression partielle en dioxygène est changée brusquement. Un nouvel équilibre doit s'établir avec une nouvelle concentration en oxygène dans l'échantillon,  $c_\infty$ . Selon les valeurs relatives de  $c_\infty$  et  $c_0$ , l'oxygène entre ou sort de l'échantillon. Sur la figure 2.1, le cas où l'oxygène entre dans l'échantillon est décrit.

Les lois de Fick sont le point de départ. Dans l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle selon  $x$ , la première loi de Fick (cf. Équation 1.3) s'écrit :

$$J = -D_{chem} \cdot \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (2.1)$$

La seconde loi de Fick (cf. Équation 1.5) simplifiée à une dimension s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x} J \quad (2.2)$$

A partir des équations 2.1 et 2.2 on établit l'équation de diffusion dans la matière à une dimension :

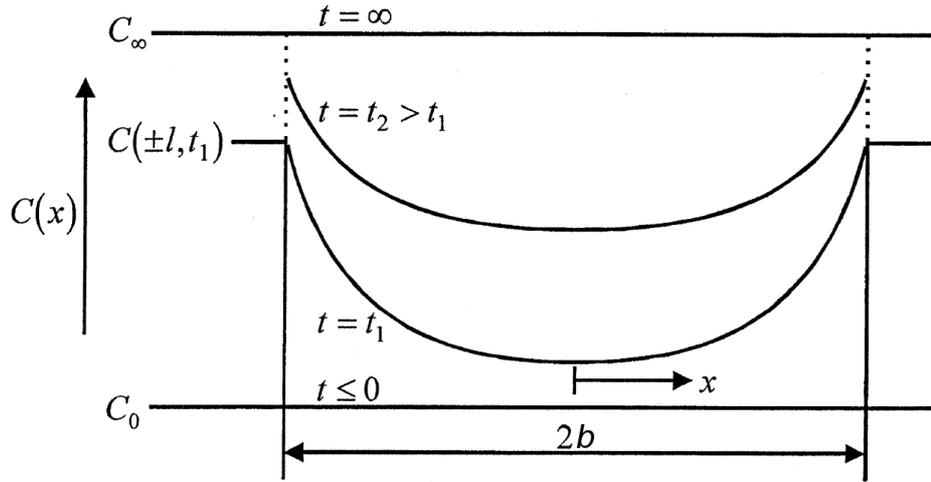


Figure 2.1: Représentation schématique des profil de concentration dans un feuillet plan d'épaisseur  $2b$  à différents instants.

$$\frac{\partial}{\partial t} C_0 = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{chem} \cdot \frac{\partial C_0}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

soit encore :

$$\frac{\partial}{\partial t} C_0 = -D_{chem} \cdot \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

La réaction de surface est supposée se dérouler à une vitesse proportionnelle à la différence entre la concentration à la surface  $C(t, \pm b)$  et  $C_\infty$ . Les conditions aux limites étant :

$$J(a) = -D_{chem} \frac{\partial C}{\partial x}_{x=b} = K_{tr}(C_{x=b} - C_\infty) \quad (2.5)$$

et

$$J(-a) = -D_{chem} \frac{\partial C}{\partial x}_{x=-b} = K_{tr}(C(-b) - C_\infty) \quad (2.6)$$

La solution de l'équation 2.4 a été déterminée par Crank [75] :

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L_\beta \cos(\beta_n x/b)}{(\beta_n^2 + L_\beta^2 + L_\beta) \cos(\beta_n)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (2.7)$$

où les constantes de temps  $\tau_n$  sont données par :

$$\tau_n = \frac{b^2}{D_{chem} \beta_n^2} \quad (2.8)$$

et les paramètres  $\beta_n$  obtenus à partir de :

$$\beta_n \tan \beta_n = \frac{bK_{tr}}{D_{chem}} = L_\beta \quad (2.9)$$

En traduisant le changement en non stœchiométrie de l'oxygène en changement en terme de conductivité électrique, il est possible d'exprimer la conductivité transitoire normalisée  $\bar{\sigma}(t)$  telle que [76] :

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{\sigma(x, t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L_\beta^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L_\beta^2 + L_\beta)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (2.10)$$

Cette dernière équation suppose une relation linéaire de la conductivité et de la concentration en oxygène. Pour des changements en terme de pression partielle de dioxygène faible on peut en général considérer l'hypothèse comme raisonnable. En utilisant cette équation, il est possible de déterminer  $D_{chem}$  et  $k_{tr}$  à partir du suivi de la conductivité en fonction du temps à la condition que  $0,03 \leq L_\beta \leq 30$ .  $D_{chem}$  ne peut pas être obtenu si  $L_\beta$  est trop faible car dans ce cas, la cinétique d'échange n'est contrôlée que par l'échange en surface. Dans le cas où  $L_\beta$  est trop grand, c'est l'inverse, l'échange n'est pas affecté par la surface : seul  $D_{chem}$  est accessible [77]. Pour un barreau de dimensions  $2a \times 2b \times 2c$ , l'équation devient [78] :

$$\bar{\sigma}(t) = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2L_\alpha^2 \cdot \exp(-t/\tau_m)}{\beta_m^2 (\beta_m^2 + L_\alpha^2 + L_\alpha)} \times \frac{2L_\beta^2 \cdot \exp(-t/\tau_n)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L_\alpha^2 + L_\alpha)} \times \frac{2L_\gamma^2 \cdot \exp(-t/\tau_p)}{\beta_p^2 (\beta_p^2 + L_\alpha^2 + L_\alpha)} \quad (2.11)$$

avec

$$\tau_m = \frac{a^2}{D_{chem} \cdot \beta_m^2}, \beta_m \tan \beta_m = \frac{a \cdot k_{tr}}{D_{chem}} = L_\alpha \quad (2.12)$$

$$\tau_n = \frac{b^2}{D_{chem} \cdot \beta_n^2}, \beta_n \tan \beta_n = \frac{b \cdot k_{tr}}{D_{chem}} = L_\beta \quad (2.13)$$

$$\tau_p = \frac{c^2}{D_{chem} \cdot \beta_p^2}, \beta_p \tan \beta_p = \frac{c \cdot k_{tr}}{D_{chem}} = L_\gamma \quad (2.14)$$

Le coefficient de diffusion qui est obtenu est dit "chimique". Il est relié au coefficient de diffusion des ions oxyde par un facteur thermodynamique  $\gamma$ .

Comme dans le cas d'une membrane ionique conductrice mixte pour la séparation de l'oxygène, sous l'effet d'un changement brutal de pression partielle d'oxygène, les ions oxyde vont migrer du milieu riche vers le milieu pauvre, *i.e.* de l'intérieur de la membrane vers l'extérieur dans le cas d'un abaissement de pression partielle d'oxygène.

Le flux de dioxygène est alors donné par la loi de Wagner :

$$J_{O_2} = \frac{1}{4\mathcal{F}^2} \cdot \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \cdot \nabla \mu_{O_2} \quad (2.15)$$

$\nabla \mu_{O_2}$  étant le gradient de potentiel chimique du dioxygène. Pour une diffusion suivant une direction ( $Ox$ ) :

$$\nabla \mu_{O_2} = \mathcal{R}T \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad (2.16)$$

Sachant que le flux de diffusion des ions oxyde est égal à deux fois celui du dioxygène sortant ou entrant dans la membrane, on peut écrire :

$$J_O = \frac{\mathcal{R}T}{8\mathcal{F}^2} \cdot \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad (2.17)$$

Par comparaison avec la première loi de Fick :

$$J_O = -D_{chem} \cdot \frac{\partial C_O}{\partial x} \quad (2.18)$$

Il vient :

$$D_{chem} = \frac{\mathcal{R}T}{8\mathcal{F}^2} \cdot \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial C_O} \quad (2.19)$$

Dans l'hypothèse où  $\sigma_e \gg \sigma_i$ , l'équation se simplifie :

$$D_{chem} = \frac{\mathcal{R}T}{8\mathcal{F}^2} \cdot \sigma_i \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial C_O} \quad (2.20)$$

En appliquant la relation de Nernst-Einstein (voir équation 1.6) pour les ions oxyde :

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{z_{O^{2-}}^2 \mathcal{F}^2 f D_{O^{2-}} C_{O^{2-}}}{\mathcal{R}T} \quad (2.21)$$

il vient :

$$D_{chem} = \frac{f D_{O^{2-}} C_{O^{2-}}}{2} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial C_O} = \frac{f D_{O^{2-}}}{2} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial \ln C_O} \quad (2.22)$$

En faisant l'hypothèse que le facteur de corrélation est proche de l'unité, on obtient :

$$D_{chem} = \frac{D_{O^{2-}}}{2} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial \ln C_O} = \gamma \times D_{O^{2-}} \quad (2.23)$$

où  $\gamma = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial \ln C_O}$  est le facteur thermodynamique qui relie le coefficient de diffusion chimique au facteur de diffusion des ions oxyde. Pour de faibles variations de  $P_{O_2}$ , on

peut faire l'approximation :  $\gamma = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \ln P_{O_2}}{\Delta \ln C_O}$ .

Cette technique permet donc de déterminer les paramètres de transport de l'oxygène de manière indirecte, par suivi de la conductivité électrique. Les méthodes d'échange isotopique, basées sur l'utilisation d'un marqueur, l'oxygène  $^{18}\text{O}$ , sont plus directes. Elles sont abordées dans la prochaine section.

## 2.2 Techniques par marquage isotopique

L'échange isotopique est la solution idéale pour suivre la diffusion d'un type d'ions dans le solide. L'échantillon est chauffé en présence d'un gaz vecteur d'oxygène enrichi en oxygène  $^{18}\text{O}$  qui pénètre puis diffuse dans le matériau. Ces techniques de mesure reposent soit sur le suivi de la concentration isotopique en oxygène  $^{18}\text{O}$  du gaz vecteur après ou pendant l'échange (on distingue l'échange en milieu fermé ou sous flux), soit sur la mesure du profil de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans la céramique.

### 2.2.1 Échange isotopique par analyse de la phase gaz en milieu fermé

La première méthode consiste à mesurer la dilution de  $^{18}\text{O}$  dans l'atmosphère d'échange (volume fixe) avant et après l'échange, voire au cours de l'échange, en prélevant régulièrement des échantillons du gaz puis en déterminant la fraction isotopique de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  par spectrométrie de masse. Cette technique a été particulièrement développée par les chercheurs en catalyse, notamment l'équipe de Daniel Duprez à l'Université de Poitiers [79, 80]. La connaissance des cinétiques d'échange de l'oxygène à la surface des oxydes utilisés en catalyse est en effet un paramètre clef en catalyse d'oxydation. Dans le cas d'un métal déposé à la surface d'un oxyde, utilisé comme support catalytique, l'échange en surface des molécules de dioxygène peut être schématisé comme sur la figure 2.2.

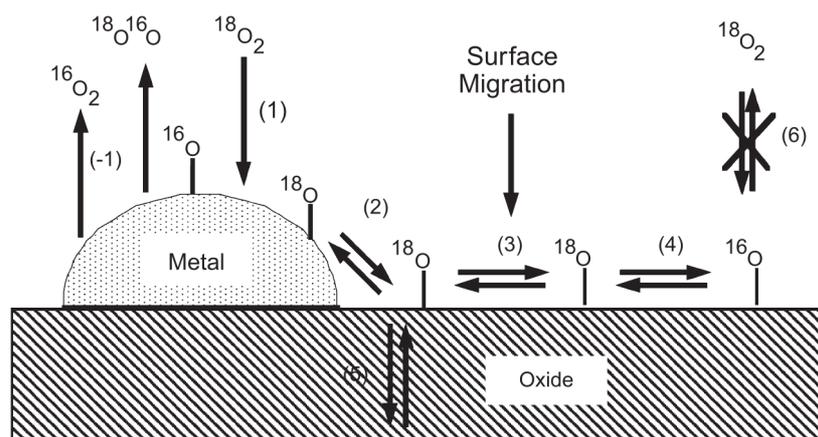


Figure 2.2: Echange catalytique de l'oxygène.

Plusieurs étapes peuvent être prises en compte : (1) l'adsorption dissociative des molécules de dioxygène  $^{18}\text{O}_2$ , sur les nanoclusters de métal, (2) le transfert de l'oxygène atomique  $^{18}\text{O}$ , de la particule de métal vers la surface de l'oxyde (3) la migration de

l'oxygène atomique sur la surface de l'oxyde (4) l'échange entre l'oxygène  $^{18}\text{O}$  atomique et l'oxygène  $^{16}\text{O}$  du solide. A ces quatre étapes, suivant la température, deux autres étapes peuvent s'ajouter : (5) la diffusion des atomes  $^{18}\text{O}$  dans le solide et (6) l'échange direct des molécules de dioxygène  $^{18}\text{O}_2$  du gaz avec les ions oxyde du support. Cette technique, somme toute assez basique, peut être appliquée aux poudres comme aux céramiques denses. L'introduction de la théorie liée à cette technique remonte à 1963 [81, 82]. Le suivi des masses 32 ( $^{16}\text{O}_2$ ), 34 ( $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ) et 36 ( $^{18}\text{O}_2$ ) dans le gaz et la comparaison à des modèles cinétiques permettent de remonter aux paramètres de transport. Néanmoins, avec cette technique, l'expérience doit être renouvelée complètement pour chaque température et chaque pression. Basée sur les mêmes équations, la méthode d'échange isotopique pulsé, récemment développée par le Dr Henny Bouwmeester et son équipe au "Laboratory for Inorganic Materials Science, Department of Chemical Technology" à l'Université de Twente (Enschede) en Hollande, est plus simple à mettre en œuvre [83].

### 2.2.2 L'échange isotopique pulsé

La technique d'échange isotopique pulsé (en anglais : **Pulsed Isotopic Exchange**) développée par Henny Bouwmeester [83] permet une évaluation rapide du coefficient d'échange en surface sous différentes conditions opératoires. L'expérience consiste à placer un échantillon de poudre dans un capillaire traversé par un flux gazeux (mélange argon/oxygène), à l'équilibre, à une température et à une pression partielle d'oxygène données. Tout en maintenant les conditions de l'équilibre chimique, un pulse de dioxygène  $^{18}\text{O}_2$  est injecté dans le capillaire. Le gaz est analysé en sortie par spectrométrie de masse. Les masses correspondant aux molécules de dioxygène  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  (36),  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  (34) et  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  (32) sont suivies. Après une série de pulses dans ces conditions, les conditions sont changées et l'échantillon, une fois au nouvel équilibre, subit une nouvelle série de pulses. Le taux d'échange surfacique est calculé à partir du temps de résidence moyen et de la consommation de  $^{18}\text{O}$  par l'échantillon, la surface spécifique de ce dernier étant connue. Les propriétés des réactions d'échange isotopique homo-nucléaires fournissent des informations sur la nature des liaisons oxygène à la surface du catalyseur et peuvent être utiles pour expliquer les mécanismes d'échange impliqués dans les réactions d'oxydation catalytique.

Le mécanisme de dissociation de l'oxygène moléculaire en ions oxyde est complexe mais on peut le simplifier en considérant un mécanisme en deux étapes : la première est la dissociation de l'oxygène moléculaire en surface :



où  $\mathcal{R}_a$  est le taux d'adsorption. la seconde est la diffusion de l'oxygène adsorbé en surface dans le réseau :



où  $\mathcal{R}_i$  est le taux d'insertion.

Si on appelle  $\mathcal{R}_0$  le taux d'échange global, en considérant un faible taux de recouvrement des atomes adsorbés (hypothèse d'un état stationnaire) on peut montrer que :

$$\frac{1}{\mathcal{R}_0} = \frac{1}{\mathcal{R}_a} + \frac{1}{\mathcal{R}_i} \quad (2.26)$$

La réaction d'échange global suit une cinétique du premier ordre :

$$n \frac{\partial f_g^{18}}{\partial t} = -\mathcal{R}_0 \times \mathcal{S} \times (f_g^{18} - f_s^{18}) \quad (2.27)$$

où  $n$  est le nombre total d'atomes d'oxygène dans la phase gaz,  $f_g^{18}$  et  $f_s^{18}$  sont les fractions isotopiques en  $^{18}\text{O}$ , respectivement dans la phase gaz et le solide,  $\mathcal{S}$  étant la surface d'échange. La fraction isotopique est évaluée à partir des masses 36 ( $^{18}\text{O} \ ^{18}\text{O}$ ) et 34 ( $^{18}\text{O} \ ^{16}\text{O}$ ).

$$f_g^{18} = f_g^{36} + 0,5 \times f_g^{34} \quad (2.28)$$

L'analyse est réalisée dans des conditions telles qu'on peut considérer que le nombre d'atomes  $^{18}\text{O}$  dans le solide est négligeable par rapport au nombre d'atomes d'oxygène  $^{16}\text{O}$  échangeables :

$$f_s^{18} \approx 0 \quad (2.29)$$

Aussi, on considère que la longueur de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans la particule oxyde est grande : l'oxygène  $^{18}\text{O}$  ne se maintient pas en surface. Sur la base de ces hypothèses, le taux d'échange global en surface est donné par l'équation suivante :

$$\mathcal{R}_0 = \frac{n}{\mathcal{S} \times \tau_n} \left( \frac{f_e^{18}}{f_s^{18}} \right) \quad (2.30)$$

où  $f_e^{18}$  et  $f_s^{18}$  sont les fractions en oxygène  $^{18}\text{O}$  dans le pulse, respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur,  $\tau_n$  le temps de résidence moyen dans le réacteur (généralement compris entre 5 et 40ms),  $n$  le nombre total de molécules d'oxygène dans tout le réacteur et  $\mathcal{S}$  la surface de l'oxyde.

La détermination des constantes  $\mathcal{R}_a$  et  $\mathcal{R}_i$  est plus complexe et repose sur des modèles

statistiques [84].

Si avec ces méthodes on peut facilement remonter au coefficient de transfert global en surface et extraire des informations supplémentaires sur les mécanismes de dissociation de l'oxygène à partir de l'évolution des masses 32, 34 et 36 en fonction du temps, on ne peut cependant pas visualiser directement le profil de diffusion dans le solide, ce que permet l'échange isotopique couplé à l'analyse du profil de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans une céramique dense par SIMS.

### 2.2.3 La technique "IEDP" : Isotope Exchange Depth Profiling

La méthode de détermination des paramètres de transport de l'oxygène dans les oxydes solides par échange isotopique puis analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires a été introduite par J.A. Kilner *et al.* en 1984 [85]. Alors que les méthodes précédentes d'échange isotopique consistent à suivre la concentration en isotope dans le gaz, ici le profil de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans le solide est mesuré. Le matériau à étudier (initialement à l'équilibre chimique) est placé dans une atmosphère contenant un élément marqueur ( $^{18}\text{O}$  dans le dioxygène ou dans l'eau marquée par exemple) à une température donnée, pendant une durée connue. La phase solide étant en équilibre avec le gaz, les molécules de dioxygène gazeux s'échangent en surface avec les atomes d'oxygène cristallins. Les atomes  $^{18}\text{O}$  diffusent dans le solide.

Les équations de diffusion sont les mêmes que celles reportées précédemment. En faisant l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle au travers d'un plan infini suivant  $x$ , l'équation de diffusion dans la matière est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D^* \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.31)$$

où  $D^*$  est le coefficient de diffusion isotopique. En supposant que l'échange en surface suit une cinétique d'ordre 1 et que le ratio isotopique  $C(\infty, t)$  en oxygène  $^{18}\text{O}$  au cœur du matériau est égal au ratio naturel  $C_{bg}$ , on peut écrire les conditions aux limites suivantes :

$$C(\infty, t) = C_{bg} \quad (2.32)$$

$$D^* \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = k^* \cdot (C_g - C_{solide})_{x=0} \quad (2.33)$$

Une solution de l'équation 2.31 a été déterminée par Crank [75] :

$$C^* = \frac{C(x, t) - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}} \right) - \exp \left( \frac{k^*}{D^*} \cdot x + \frac{k^{*2}}{D^*} \cdot t \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}} + k \cdot \sqrt{\frac{t}{D^*}} \right) \quad (2.34)$$

Un exemple de profil de diffusion théorique selon cette équation est illustré à la figure 2.3.

La mesure directe du profil de diffusion de l'oxygène marqué permet de déterminer les coefficients d'échange en surface et de diffusion par comparaison avec la loi de Crank. Le coefficient de diffusion déterminé par cette méthode est dit "isotopique". En considérant le facteur de corrélation,  $f$ , et le facteur de Haven,  $H$ , [86], qui dépendent des

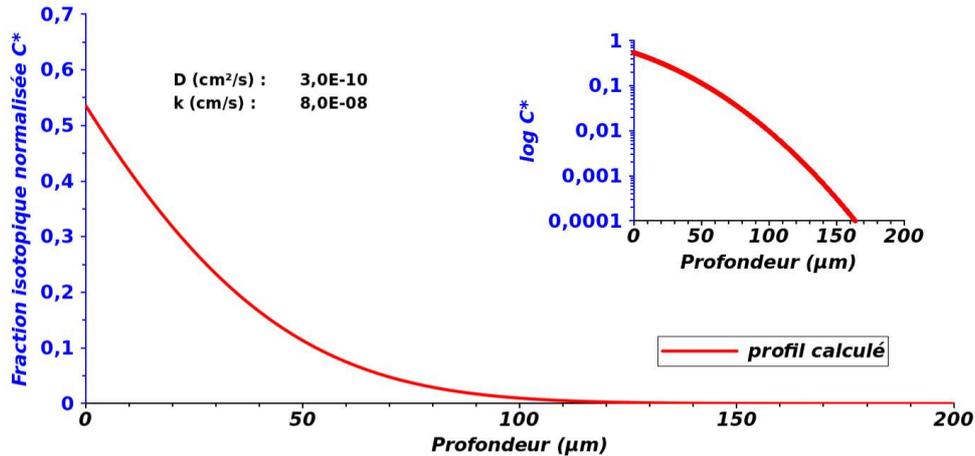


Figure 2.3: Profil de diffusion normalisé calculé selon l'équation 2.34 pour une durée d'échange de 10 heures avec pour coefficients de transport de l'oxygène  $k^* = 8,0 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D^* = 3,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

mécanismes de saut et d'éventuelle association entre particules, comme égaux à l'unité, nous assimilerons par la suite les coefficients d'échange isotopique et d'autodiffusion.

Cette méthode n'est envisageable que sur des monocristaux ou des solides polycristallins denses ( $d_{rel} > 0,95$ ) finement polis à leur surface. La nature polycristalline des échantillons n'est pas un obstacle à l'obtention de valeurs correctes des coefficients de transport de l'oxygène [85].

La planéité de leur surface est le second impératif : si nécessaire, les céramiques sont chauffées pour supprimer les stress à leur surface puis polies avec un grand soin jusqu'au  $1/4 \mu\text{m}$ .

Enfin, avant l'échange, les échantillons doivent être à l'équilibre thermodynamique. Un prétraitement thermique, dans les conditions d'échange est donc nécessaire. Ce prétraitement est aussi utile pour supprimer les défauts dus au polissage.

A la condition d'avoir des échantillons très denses, la technique IEDP permet donc une visualisation directe de la diffusion de l'oxygène dans une céramique, un cristal ou une couche mince. C'est cette technique que nous avons mise en place au laboratoire, motivés par l'arrivée d'un spectromètre ToF-SIMS. La technique a été appliquée aux phases dérivées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  afin de confirmer la conduction mixte dans ces matériaux et de déterminer leurs paramètres de transport. Les poudres ont été préparées par voie solide/solide puis ont été mises en forme. Il a notamment été fait appel au Frittage Flash avant de réaliser l'échange isotopique proprement dit. Des couches minces de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont également été élaborées par ablation laser sur le banc disponible à l'UCCS Lens. La préparation de ces matériaux fait l'objet du chapitre suivant.



## Chapitre 3

# Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique

Comme nous l'avons présenté au premier chapitre,  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et les phases  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  pures ou substituées sont prometteuses comme matériaux d'électrode à air de cellule à oxyde solide.

Des poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  d'une part, et de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ainsi que de ses composés substitués au strontium ( $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , avec  $x= 0,1$  et  $0,2$ ) d'autre part, ont été préparées par voie solide-solide puis frittées par frittage flash. Cette technique a permis d'obtenir des céramiques denses isotropes.

Afin d'étudier l'effet du caractère anisotrope de la structure de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sur les propriétés de transport, nous avons également réalisé des échanges sur des céramiques texturées, élaborées par pressage à chaud par l'équipe de Jacques Noudem du Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, UMR CNRS 6508) à Caen. En parallèle, nous avons préparé des couches minces par ablation laser en collaboration avec l'équipe "Couches minces et Nanomatériaux" de l'UCCS-Lens. L'ensemble de ces matériaux a été caractérisé par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage avant de réaliser l'échange isotopique.

## 3.1 Synthèse et caractérisations des poudres

### 3.1.1 Synthèse

Des poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0; 0,1$  et  $0,2$ ) ont été préparées à partir de poudres de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Alfa Aesar – 99,7%, stockée au dessiccateur, sous vide) et  $\text{BaCO}_3$  (ProLabo – 99,5%, stockée à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ ), d'une part, et  $\text{CaCO}_3$  (ProLabo – 99,5%, stockée à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ ) et  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich – 99,8%, stockée à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ ), d'autre part, pesées dans les proportions stœchiométriques et broyées intimement dans un mortier en agate. Au préalable, la pureté des réactifs cristallisés a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les conditions de synthèse sont indiquées dans le tableau 3.1.

Pour les préparations de plus de 40g (synthèses 1 et 4 du tableau 3.1), les réactifs sont attrités pendant 3 heures dans un bol en téflon contenant 530g de billes de zircone dans l'éthanol absolu pour homogénéiser le mélange. Le maximum de poudre est récupéré en rinçant les billes et le bol à l'éthanol absolu. Le solvant est évaporé lentement sous hotte sur une plaque chauffante tiède. La poudre obtenue est broyée dans un mortier en agate. Le mélange obtenu est recuit plusieurs fois à  $900^\circ\text{C}$  dans un creuset recouvert par une plaque d'alumine placé dans un four à moufle. Le refroidissement n'est pas contrôlé. Chaque recuit est suivi d'un broyage manuel dans le même mortier en agate. Des matériaux pulvérulents, cristallins et de couleur noire sont obtenus.

Le broyage par attrition des poudres était destiné empiriquement à augmenter la réactivité. Ce gain attendu n'a pas été confirmé : autant de recuits que pour les petites quantités ont été nécessaires pour obtenir des phases pures.

Synthèse n°...	Composé	Masse (g)	Traitements thermiques
1	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	40	3×24h à $900^\circ\text{C}$ sous air
2	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	10	13h + 14h à $900^\circ\text{C}$ sous air
3	$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	10	13h + 14h à $900^\circ\text{C}$ sous air
4	$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	40	3 X 24h à $900^\circ\text{C}$ sous air
5	$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	10	2×12h à $900^\circ\text{C}$ sous air

Tableau 3.1: Conditions de synthèse des poudres.

### 3.1.2 Caractérisations des poudres à température ambiante

#### 3.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage

Les poudres obtenues précédemment ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. La microscopie électronique à balayage des poudres obtenues à partir de réactifs attrités ou broyés manuellement indique qu'elles ne présentent aucune différence micro-structurale. Aussi, l'analyse EDS de la poudre résultante n'indique aucune pollution au zirconium. Un dosage iodométrique a permis de déterminer leur stœchiométrie en oxygène à température ambiante. Leurs densités ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium Accupyc II 1340 (Micromeritics). Les données de diffraction des rayons X ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE configuré en mode Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur 1D Linxeye et muni de fentes de Sollers avant et arrière de  $2,5^\circ$ . Le temps d'acquisition est égal à 5 s par pas de  $0,02^\circ$  à température et air ambiants.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel FULLPROF (v2.05, juillet 2011). Seuls des affinements de profil avec contrainte de maille ont été réalisés afin de déterminer les paramètres de maille de chaque composé. Dans le cas des phases  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  qui, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, correspondent à l'intercroissance de deux sous-réseaux incommensurables suivant la direction [010], les surstructures associées n'étant pas visibles par diffraction des rayons X sur poudre, l'affinement a été réalisé en considérant le mélange de deux phases "CoO<sub>2</sub>" et "Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>" de symétrie monoclinique dans le groupe d'espace C1m1, de même paramètres  $a$ ,  $c$  et  $\beta$  et de paramètres respectifs  $b_H$  et  $b_{RS}$ . Une fonction de type pseudo-Voigt est utilisée, les paramètres  $U, V$  et  $W$  de la fonction de Caglioti ( $H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ ) sont affinés pour déterminer la largeur à mi-hauteur de chaque pic.

La bonne adéquation entre les profils calculés et les points mesurés (figures 3.1 et 3.2 pour Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et pour les composés dérivés de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub> ) attestent de l'obtention de phases pures. Les paramètres de maille affinés sont reportés dans le tableau 3.2 pour Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et dans le tableau 3.3 pour les composés  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Les déviations standard et calculées sur les paramètres de maille ont été corrigées par le facteur de Berar [87].

La microstructure des poudres et la taille des particules sont observées par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope Hitachi S-3400N par imagerie des électrons secondaires et imagerie des électrons rétro-diffusés. Les micrographies MEB de la poudre de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> (figure 3.3) indiquent que la poudre se présente sous forme

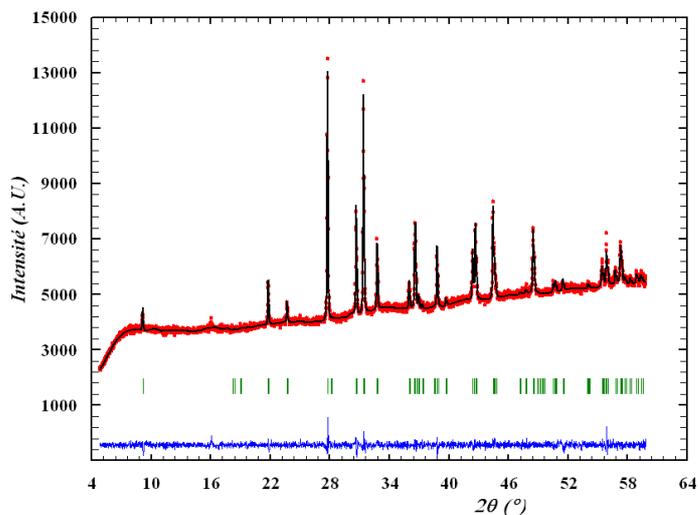
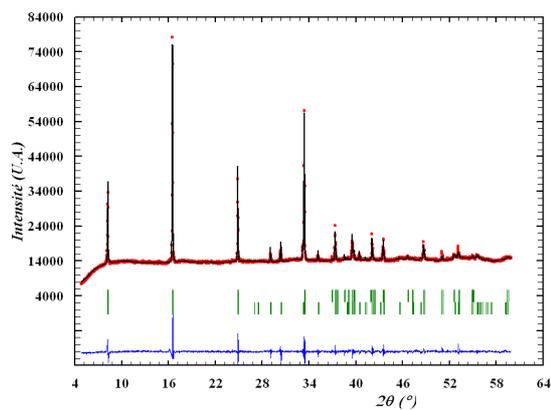


Figure 3.1: Résultat de l'affinement des données de diffraction des rayons X collectées sur une poudre de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  après synthèse.  $R_p=1,32$   $R_{wp}=1,71$   $R_{exp}=1,47$

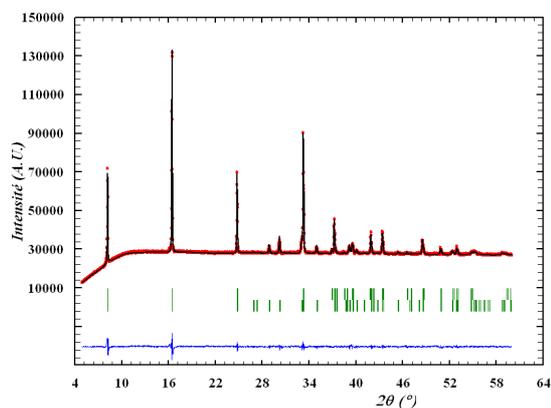
	$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$
a (Å)	5,6945(3)
c (Å)	28,905(2)
Degré d'oxydation moyenné du cobalt	2,67(4)
$\rho_{calculée}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ )	6,32(4)
$\rho_{mesurée}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ )	6,24(6)

Tableau 3.2: Caractéristiques des poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ .

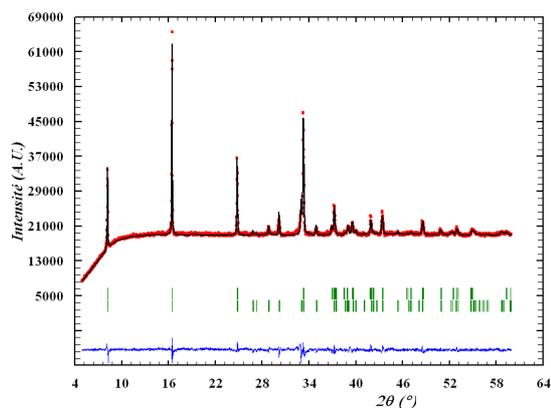
de plaquettes de longueur comprise entre 1 et  $5\mu\text{m}$  et d'épaisseur inférieure au micron. Des microstructures similaires sont obtenues pour les poudres de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (figure 3.4), sous la forme de plaquettes de 1 à  $10\mu\text{m}$  de longueur et de faible épaisseur. Les micrographies par imagerie des électrons rétro-diffusés (non présentées) ne révèlent pas d'inhomogénéité de composition.



(a)  $R_p=1,34$   $R_{wp}=2,51$   $R_{exp}=0,84$



(b)  $R_p=0,809$   $R_{wp}=1,32$   $R_{exp}=0,60$



(c)  $R_p=0,987$   $R_{wp}=1,46$   $R_{exp}=0,72$

Figure 3.2: Résultat de l'affinement des données de diffraction des rayons X collectées sur une poudre de (a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  après synthèse.

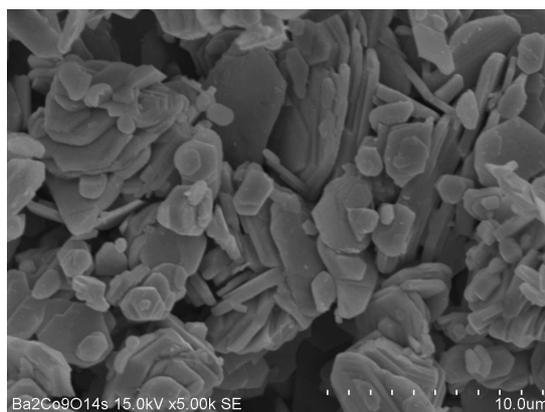
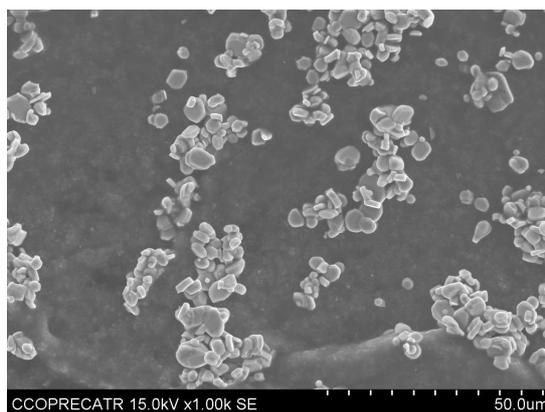
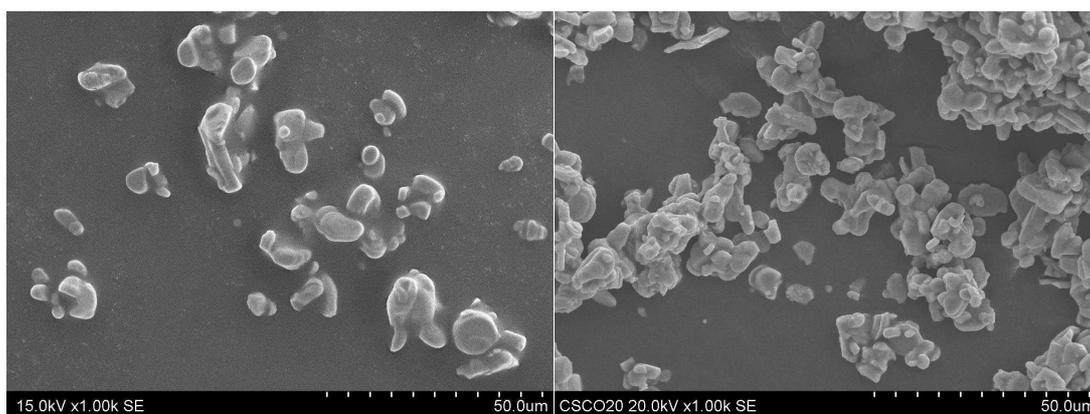


Figure 3.3: Micrographie MEB sur de la poudre de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ .



(a)



(b)

(c)

Figure 3.4: Micrographies MEB des poudres de (a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique

---

	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
a (Å)	4,8301(2)	4,8429(4)	4,8518(3)
b1 (Å)	2,8228(2)	2,8255(3)	2,8225(5)
b2 (Å)	4,5580(3)	4,5968(6)	4,6304(8)
c (Å)	10,8416(7)	10,8730(4)	10,8995(7)
$\beta$ (°)	98,129(4)	98,137(9)	98,123(7)
Volume de maille H (Å <sup>3</sup> )	20,902(5)	21,058(8)	21,091(8)
Volume de maille RS (Å <sup>3</sup> )	33,751(8)	34,260(12)	34,601(13)
b1/b2	0,6192(2)	0,6150(2)	0,6096(2)
Degré d'oxydation moyen du cobalt	3,19 (4)	3,09 (4)	3,248 (4)
$\delta'$ correspondant	0,065	0,21	-0,069
$\delta$ global correspondant	9,25	9,08	9,43
$\rho_{calculée}$ (g · cm <sup>3</sup> )	4,68(3)	4,73(3)	4,87(3)
$\rho_{mesurée}$ (g · cm <sup>3</sup> )	4,66(4)	4,78(4)	4,82(4)

Tableau 3.3: Caractéristiques des poudres de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

### 3.1.2.2 Titrations iodométriques : détermination du degré d'oxydation moyen du cobalt et de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante

Afin de déterminer le degré d'oxydation moyen du cobalt à température ambiante dans ces poudres, un dosage iodométrique a été réalisé. Le dispositif utilisé pour le dosage a été mis en place par Mihaela Iorgulescu lors de ses travaux de thèse [88].

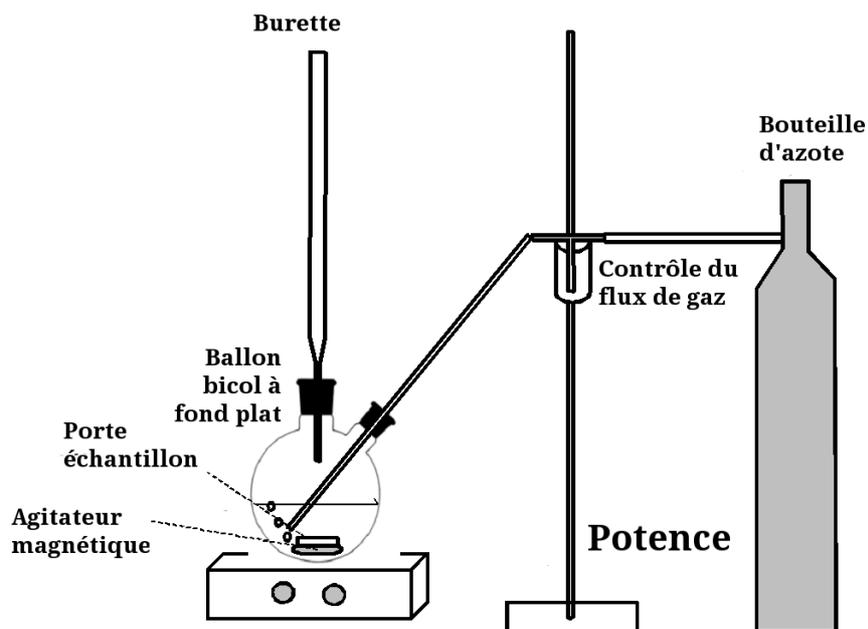
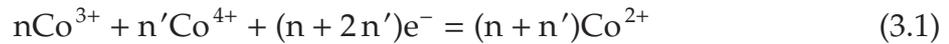


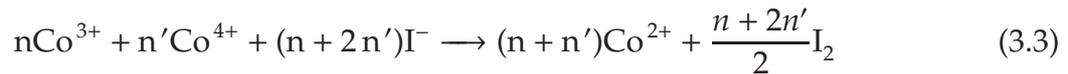
Figure 3.5: Schéma du dispositif de titration iodométrique utilisé [88].

Cette manipulation permet de doser de façon indirecte le cobalt (III & IV) contenu dans un échantillon. Le cobalt IV étant instable à l'air, la titration s'effectue sous une atmosphère inerte de diazote. Dans un ballon bicol à fond plat placé sur une plaque chauffante, sont ajoutés 80 mL d'acide chlorhydrique à 9,25% et un large excès, environ 0,6 g, d'iodure de potassium (Aldrich). La solution résultante est laissée 30 minutes sous agitation mécanique, sous barbotage de diazote et sous chauffage modéré (50°C). Une masse de produit comprise entre 0,03 et 0,05 g est ajoutée rapidement dans la solution, toujours sous barbotage de diazote. Une solution orange foncée est obtenue par dissolution complète du solide. Le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration proche de 0,02 mol.L<sup>-1</sup>. A l'approche de l'équivalence, 4 gouttes d'une solution d'empois d'amidon sont ajoutées. La solution jaune pâle vire au violet. L'équivalence est atteinte lorsque la solution vire au bleu ciel limpide. La mesure est répétée un minimum de 3 fois consécutives et reproductibles puis moyennée. L'écart type est inférieur à 2%.

Les demi-équations rédox en jeu sont :



L'équation bilan est :



Le diiode formé est dosé par le thiosulfate. L'équation bilan du dosage s'écrit :



Soit  $C_e$  la concentration de la solution titrante de thiosulfate de sodium,  $V_e$  le volume à l'équivalence et  $n_{tot}$  la quantité totale de cobalt dans l'échantillon pesé :

$$C_e \cdot V_e = n_{dosé} = n + 2n' \quad (3.5)$$

$$n_{tot} = n + n' + n'' \quad (3.6)$$

La valence moyenne du cobalt dans l'échantillon, notée  $\mathcal{V}$ , peut être exprimée de la sorte :

$$\mathcal{V} = \frac{2n'' + 4n' + 3n}{n_{tot}} = 2 + \frac{n_{dosé}}{n_{tot}} \quad (3.7)$$

La masse molaire du composé  $[\text{CoO}_2] [\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta'}] \frac{b_{RS}}{b_H}$  est calculée à partir de la relation entre la sous-stoéchiométrie en oxygène dans les couches de type NaCl,  $\delta'$ , et le degré d'oxydation moyen du cobalt,  $\mathcal{V}$  :

$$\delta' = -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{b_{RS}}{b_H} \right) \cdot \mathcal{V} + \frac{2b_{RS} + b_H}{b_H} \quad (3.8)$$

Dans un premier temps, la quantité de cobalt II est déduite d'une valeur initiale de la masse molaire (calculée à partir de la formule brute en considérant la sous-stoéchiométrie en oxygène  $\delta$  nulle) et de la quantité de cobalt III et IV dosée. La masse molaire est recalculée de façon itérative à partir de la nouvelle valeur de la stoéchiométrie en oxygène jusqu'à ce que ces valeurs convergent.

Les degrés d'oxydation moyens du cobalt déterminés par cette méthode sur les

poudres à température ambiante sont reportés dans les tableaux 3.2 et 3.3. Les mesures recourent les valeurs reportées dans la littérature pour  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  [89] et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [61, 90].

#### 3.1.2.3 Densité des poudres

Connaissant les stœchiométries en oxygène des poudres et leurs paramètres de maille, leurs densités théoriques ont pu être calculées. Elles sont comparées aux densités mesurées par pycnométrie à hélium à l'aide d'un pycnomètre Accupyc II 1340 (Micro-meritics). Un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées est obtenu, témoignant ainsi de la pureté des poudres (tableaux 3.2 et 3.3).

### 3.1.3 Caractérisations de poudres en fonction de la température et de la pression partielle de dioxygène

Afin de suivre le comportement thermique de ces phases, des analyses thermogravimétriques couplées à l'analyse thermodifférentielle et des mesures par thermodiffraction des rayons X ont été réalisées sous air statique puis sous différentes pressions partielles de dioxygène.

#### 3.1.3.1 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles

Les analyses thermo-gravimétriques (ATG) et thermo-différentielles (ATD) couplées ont été effectuées sur une thermobalance de type Setaram Setsys. La masse de poudre utilisée lors d'une analyse est de l'ordre de 40 mg. La thermo-balance est utilisée dans sa gamme de précision optimale. L'analyse se déroule sous un flux d'air de 0,4 litres par heure. Le chauffage et le refroidissement sont réalisés à une vitesse de  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre la température ambiante et  $950^\circ\text{C}$ . L'acquisition préalable d'un blanc est nécessaire pour corriger la dérive due aux effets de poussée d'Archimède.

#### $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

Les résultats des analyses thermo-gravimétrique et thermo-différentielle sur la poudre de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  sont tracés figure 3.6.

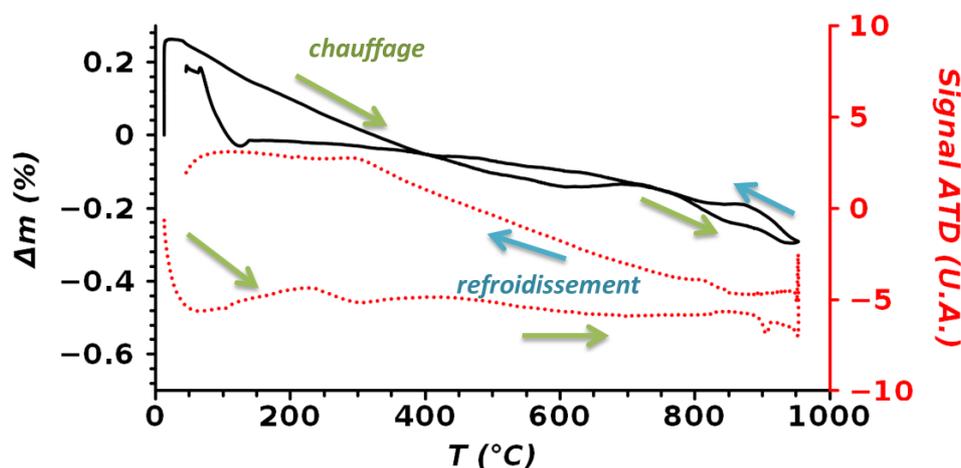


Figure 3.6: Analyses thermogravimétriques (trait plein) et thermodifférentielles (pointillés) sur poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  réalisées à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air.

Bien que très faible, une perte de masse est observée dès l'ambiante jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  avec un petit accident vers  $150^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , un palier est à noter. Le signal ATD est mal défini. Deux pics endothermiques se distinguent à  $100$  et  $890^\circ\text{C}$  au chauffage. Alors que deux phénomènes exothermiques sont observables au refroidissement à  $855$

et 375°C. La faible évolution en masse est probablement liée à une évolution du degré d'oxydation du cobalt en fonction de la température, et donc à un léger changement de stœchiométrie en oxygène qui avait laissé supposer des propriétés de conduction par ions oxyde à Ghislaine Ehora pendant sa thèse [89].

Compte-tenu de la faible précision sur le signal ATG de l'appareil de mesure couplé en ATD, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique cyclée sur une thermo-balance de type SETARAM 92-1750. La masse de poudre utilisée lors de l'analyse est de l'ordre de 50mg. La thermo-balance est utilisée dans sa gamme de précision optimale. L'analyse se déroule sous un flux d'air reconstitué de 5 litres par heure. Le chauffage et le refroidissement sont réalisés à une vitesse de  $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre la température ambiante et 950°C. Trois cycles de chauffage  $\rightarrow$  refroidissement sont enchaînés. Les résultats obtenus sont reporté figure 3.7.

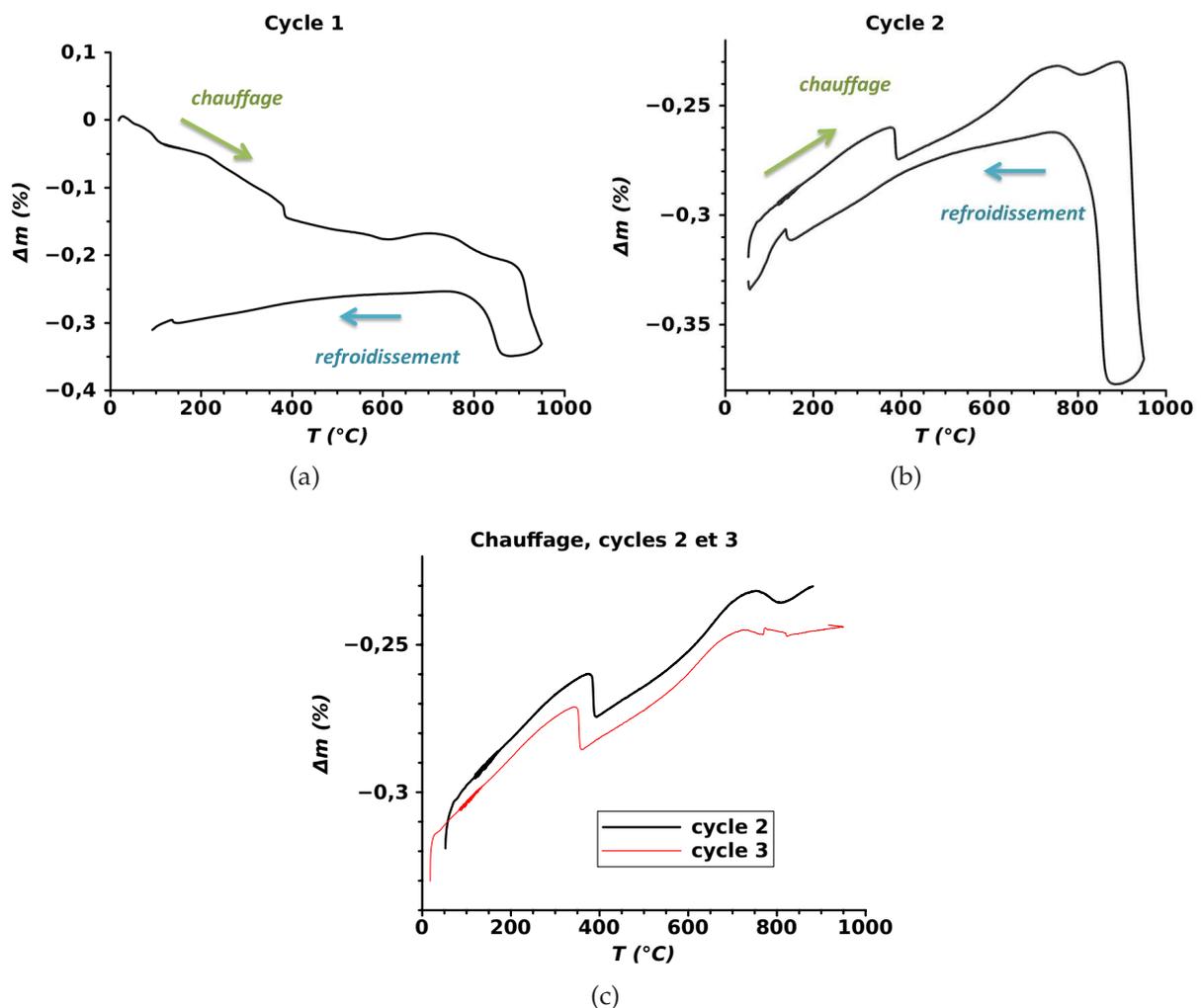


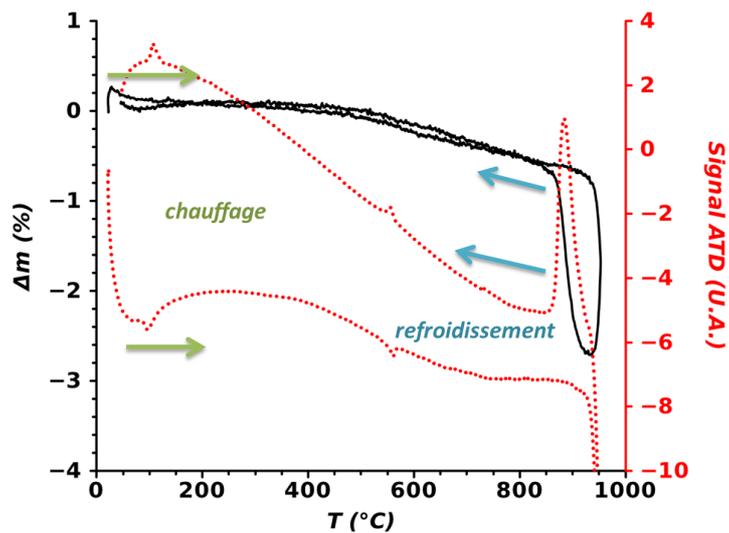
Figure 3.7: Analyse thermogravimétrique cyclée sur de la poudre de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ .

La première étape de chauffage, non reproductible aux chauffages suivants, corres-

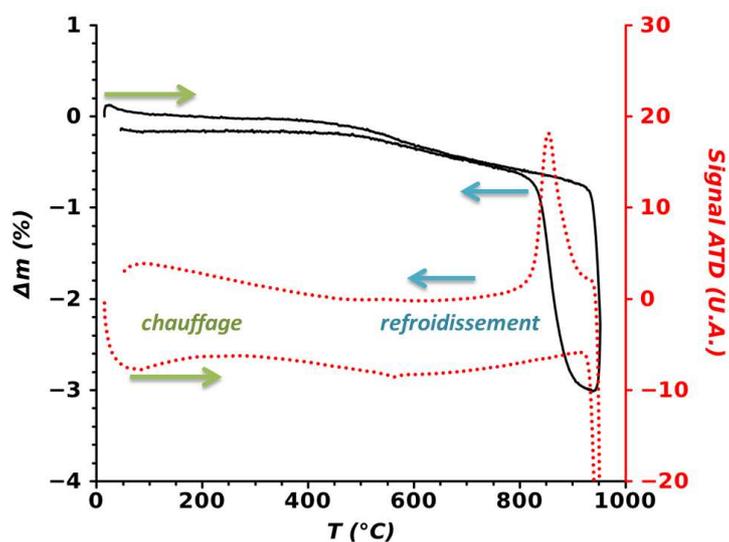
pond probablement à la désorption d'espèces telles que de l'eau ou des carbonates adsorbées en surface. Les cycles suivants indiquent des transitions de phase reproductibles. Le chauffage s'accompagne d'une perte de masse brusque entre 350 et 370°C et d'un gain de masse entre 600 et 730°C. Le refroidissement s'accompagne d'un gain de masse brusque vers 150°C. Les variations brusques de masse sont attribuables à un changement de degré d'oxydation du cobalt.

### **$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$**

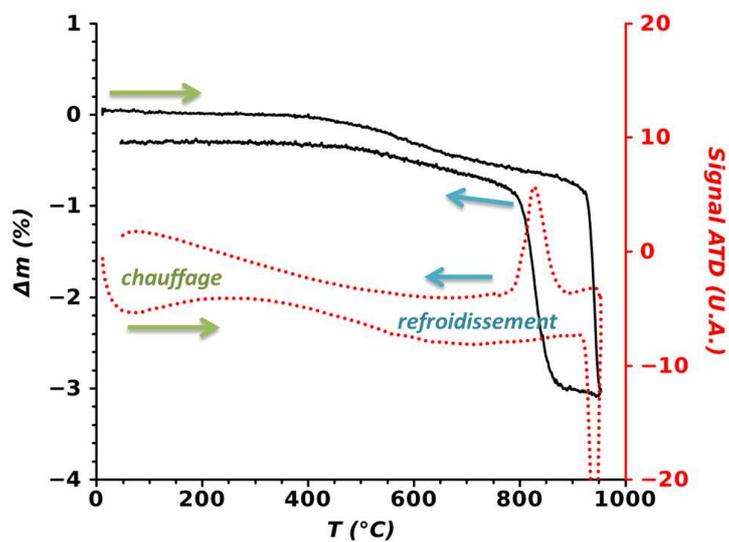
Les résultats des analyses thermo-gravimétrique et thermo-différentielle sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sont tracés figure 3.8. L'analyse thermodifférentielle sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  révèle trois phénomènes réversibles, endothermiques au chauffage et exothermiques au refroidissement. La première transition de phase proche de 130°C déjà observée dans la littérature [91] est attribuée à un réarrangement structural de la phase. La transition de phase à 550°C correspond à une rupture dans la courbe de perte de masse, traduisant une légère réduction du matériau au-delà de cette température. Le troisième à 950°C correspond à une perte de masse importante, qui aboutit à la décomposition du matériau en  $\text{CaCoO}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le processus est réversible. Les analyses des composés substitués au strontium indiquent des transitions de phase similaires à l'exception de la première transition qui n'apparaît pas. La transition à 550°C se produit à la même température avec une intensité du phénomène thermique d'autant plus faible que le taux de substitution du strontium augmente. Lors du refroidissement, le processus de décomposition est réversible mais la recombinaison se fait à température d'autant plus basse que le taux de substitution augmente. Pour plus de clarté, les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sont superposées figure 6.12 de l'annexe 1.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.8: Analyses thermogravimétriques (traits pleins) et thermodifférentielles (pointillés) sur poudres de (a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (b)  $(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et (c)  $(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  réalisées à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air.

### 3.1.3.2 Thermodiffraction des rayons X sous air

Pour compléter cette étude, les poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été analysées par diffraction des rayons X en fonction de la température.

Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker de type AXS D8 Advance équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 N et d'un détecteur 1D (VÅNTEC-1), et utilisant les radiations  $\text{K}\alpha_{1,2}$  du cuivre. Les poudres analysées ont été placées sur un support en alumine protégé par une plaque d'or. Les diffractogrammes ont été enregistrés de la température ambiante à  $950^\circ\text{C}$  tous les  $25^\circ\text{C}$  avec un temps d'acquisition de 1 s par pas de  $0,022^\circ$  dans la gamme angulaire comprise entre  $7$  et  $65$  ( $2\theta$ ) sous air statique. Au refroidissement les diffractogrammes ont été enregistrés tous les  $50^\circ\text{C}$ .

#### **$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$**

Les diffractogrammes et l'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  en fonction de la température sont reportés sur la figure 3.9.

L'évolution des paramètres de maille montre deux accidents vers  $250^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  qui se caractérisent au chauffage par une augmentation plus rapide du paramètre de maille  $a$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . La première transition est moins brutale que celle observée à  $350^\circ\text{C}$  en ATG cyclée, la faible diminution des paramètres de maille vers  $800^\circ\text{C}$  pourrait correspondre à la perte de masse observée par analyse thermogravimétrique vers la même température. Au refroidissement, la transition observée à haute température est beaucoup moins nette mais celle observée vers  $350^\circ\text{C}$  est réversible.

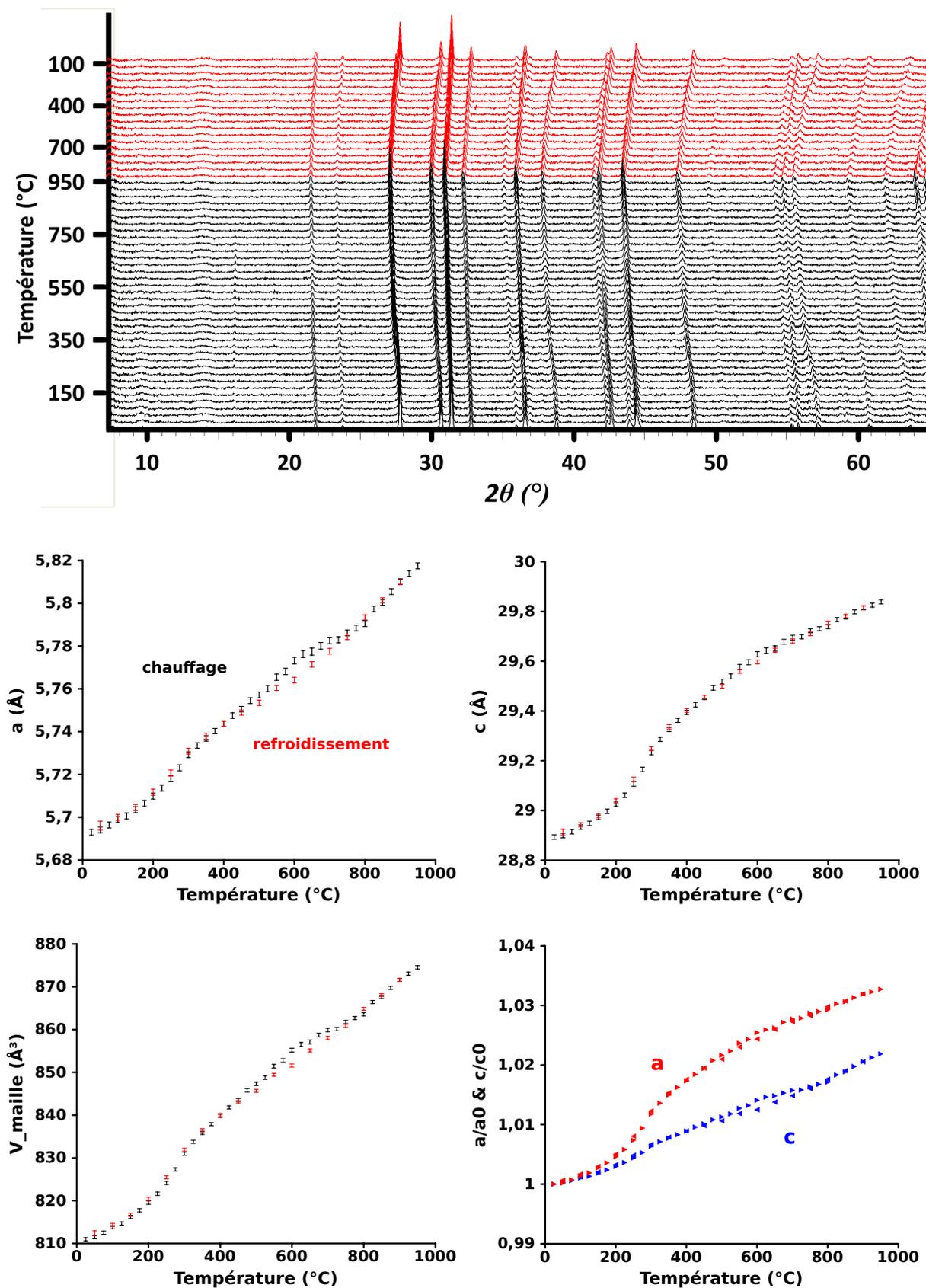


Figure 3.9: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  lors du chauffage entre l'ambiante et 950°C. L'évolution des paramètres de mailles déterminés par affinement de profil est également reportée.

**$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$**

Les diffractogrammes et l'évolution des paramètres de maille du composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  en fonction de la température sont reportés sur la figure 3.10. Les résultats obtenus pour  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  le sont figure 3.11. Seuls les diffractogrammes au chauffage sont reportés. Ceux obtenus au cours du refroidissement sont donnés figures 6.13 et 6.14 et de l'annexe 1. En bon accord avec l'analyse thermogravimétrique, la décomposition est observée au-dessus de  $900^\circ\text{C}$ . Elle est réversible puisqu'au refroidissement, la structure du composé est retrouvée à partir de  $875^\circ\text{C}$ .

Les diffractogrammes correspondant à la composition  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et à la composition  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été affinés de la même manière qu'à température ambiante en considérant deux sous-réseaux : un réseau hexagonal qui correspond aux couches  $\text{CoO}_2$  et un réseau de type NaCl (RS : Rock Salt) qui correspond aux couches  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ . Alors qu'une évolution quasi linéaire est observée jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  pour le paramètre  $b_{RS}$  qui caractérise les couches NaCl, un accident est à noter à  $450^\circ\text{C}$  pour le paramètre  $b_H$  qui caractérise les feuillets  $\text{CoO}_2$ . Il est plus diffus pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  que pour le composé substitué. Cet accident est en bon accord avec la transition observée par analyse thermodifférentielle et confirme un changement de degré d'oxydation du cobalt dans ces couches au chauffage.

Les volumes de maille des deux sous-réseaux augmentent dans les mêmes proportions.

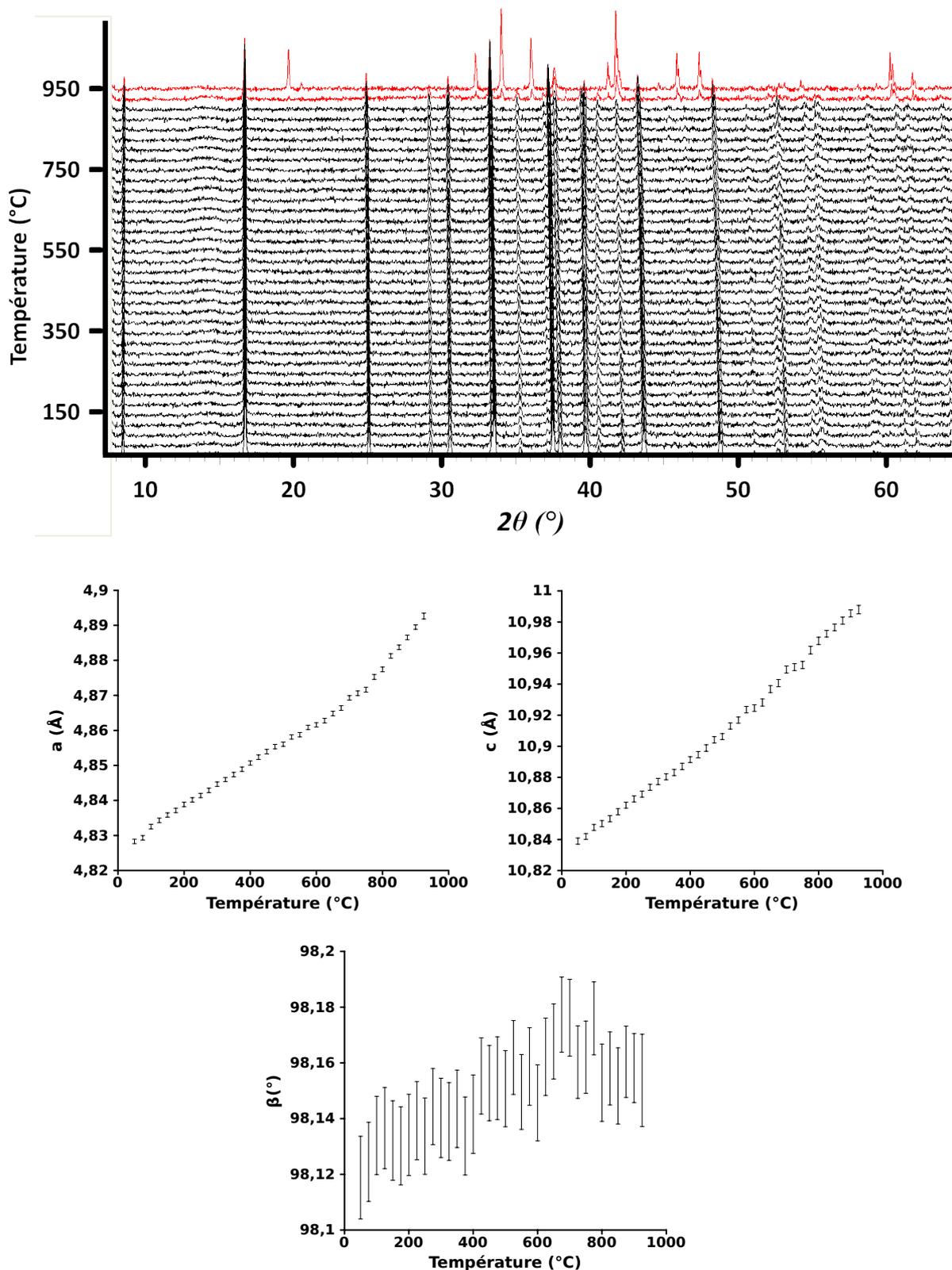


Figure 3.10: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  lors du chauffage entre l'ambiante et 950°C. L'évolution des paramètres de mailles déterminés par affinement de profil est également reportée.

CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique

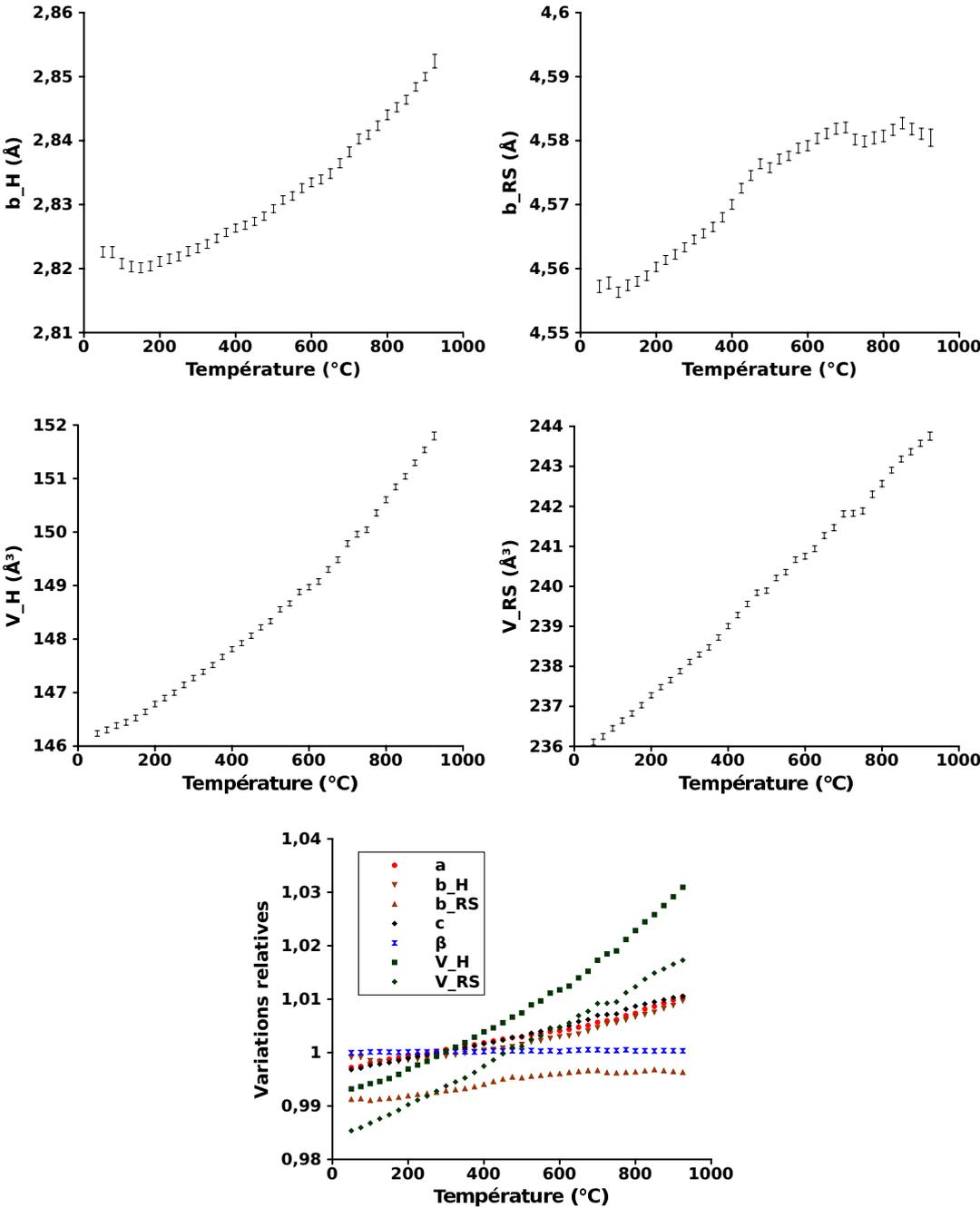


Figure 3.10: suite

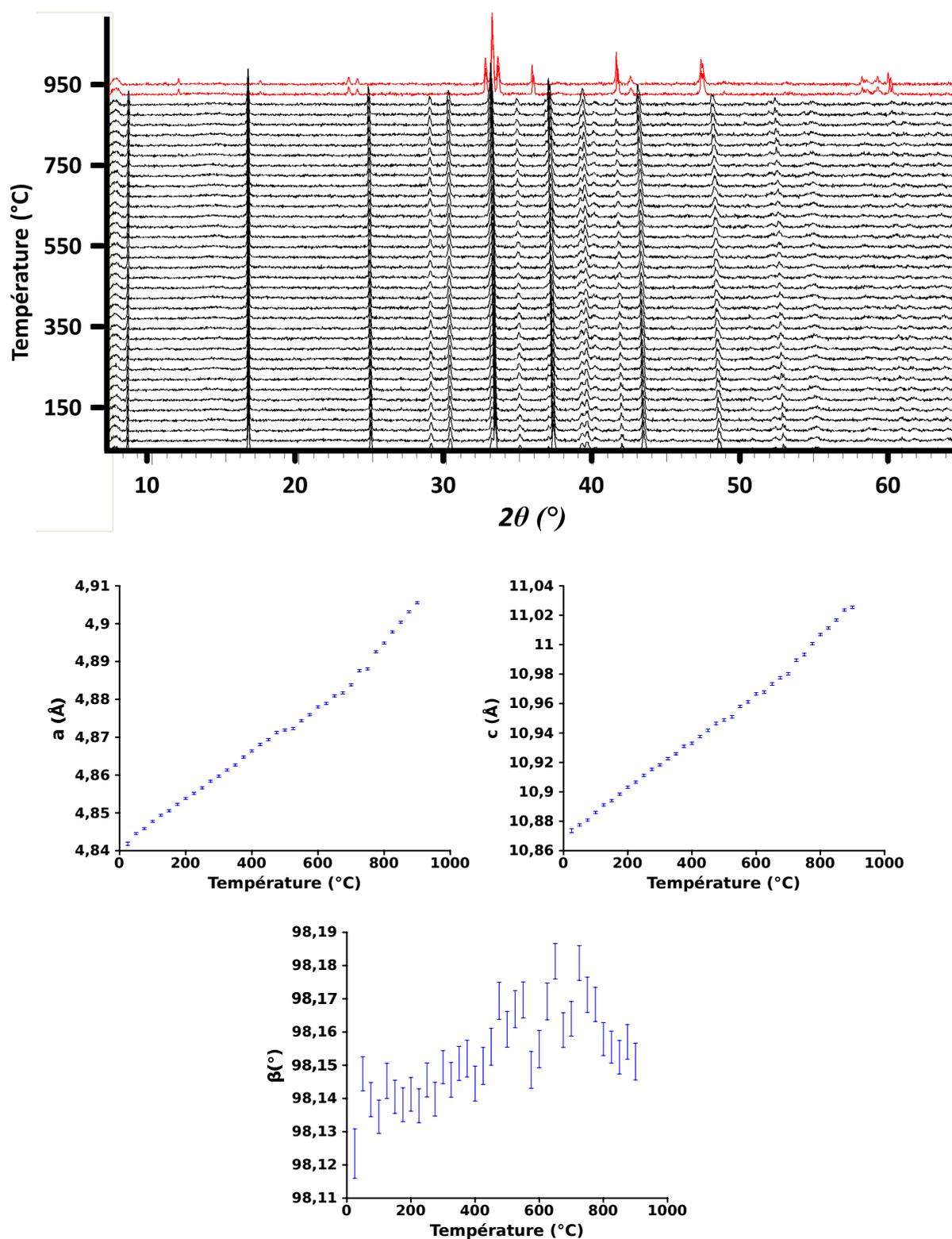


Figure 3.11: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  lors du chauffage de l'ambiante à 950°C. Les paramètres de mailles déterminés par affinement de profil de l'ambiante à 900°C sont également indiqués.

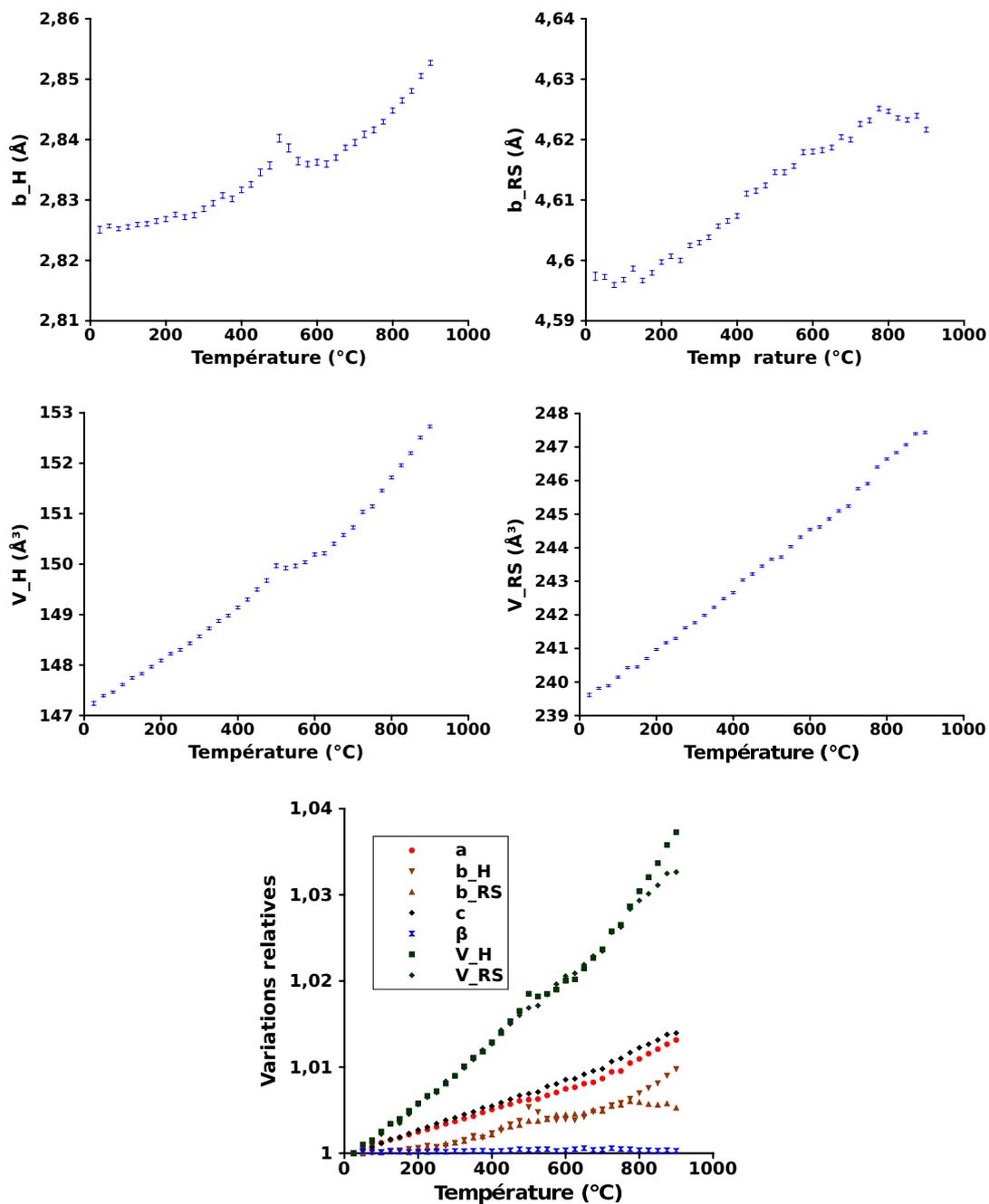


Figure 3.11: suite

### 3.1.3.3 Thermodiffraction des rayons X en fonction de la pression partielle d'oxygène

Des études par diffraction des rayons X sous différentes pressions partielles d'oxygène ont été effectuées sur de la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et de  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Les enregistrements ont été effectués à l'aide un diffractomètre Bruker de type AXS D8 Advance équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 N et d'un détecteur 1D (VANTEC-1), et utilisant les radiations  $K\alpha_{1,2}$  du cuivre. Les poudres analysées ont été placées sur un support en alumine protégé par une plaque d'or. Les données ont été enregistrées dans la gamme angulaire  $2\theta \in [22^\circ - 47^\circ]$ , avec un temps d'acquisition de 1s par pas de  $0,02^\circ$ , à  $700^\circ\text{C}$  sous air. La chambre haute température est balayée par un mélange de diazote et de dioxygène avec un débit de 5L/h sous 1bar. La pression partielle de dioxygène varie entre 1 bar et  $10^{-5}$ bar. La teneur en eau ne dépasse pas les 3 ppm d'après les indications du fabricant. Les phases sont stables dans un large domaine de pressions partielles de dioxygène (entre 3,3 et 100%) mais se décomposent en oxydes de calcium et de cobalt,  $\text{CaO}$  et  $\text{CoO}_x$  sous diazote.

Les diffractogrammes sont présentés figure 3.12 et 3.13. Les évolutions des paramètres de maille affinés à l'aide de Fullprof y sont également indiquées. Cette étude a été faite sans certitude que l'équilibre thermodynamique soit atteint lors de l'acquisition de chaque diffractogramme. La tendance générale, dans le cas des deux compositions, est à une diminution du volume de maille du sous-réseau  $H$  et à une augmentation de celui du sous-réseau  $RS$  lorsque la pression partielle de dioxygène augmente. Ces évolutions vont plutôt dans le sens d'une augmentation de la valence du cobalt dans les couches de type NaCl et donc d'une réduction de son rayon ionique et du remplissage des lacunes dans les couches de type NaCl.

Les phases, décomposées sous forme de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  et  $\text{CoO}_x$  sous diazote pur se reforment presque immédiatement après retour sous 20% de dioxygène.

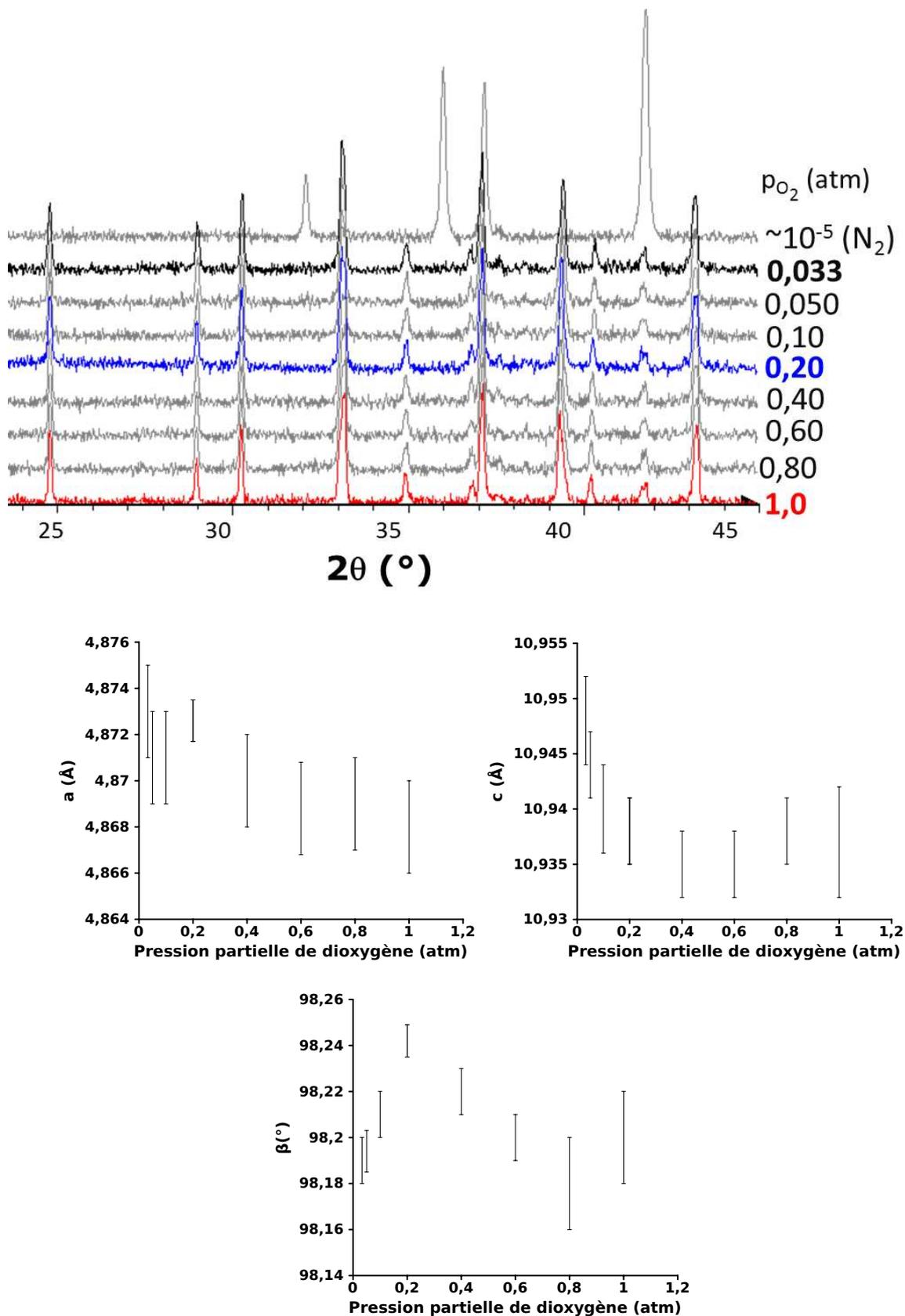


Figure 3.12: Thermodiffraction de rayons X obtenus sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sous différentes pressions partielles de dioxygène à  $700^\circ\text{C}$ . L'évolution des paramètres de mailles déterminés par affinement de profil est également reportée.

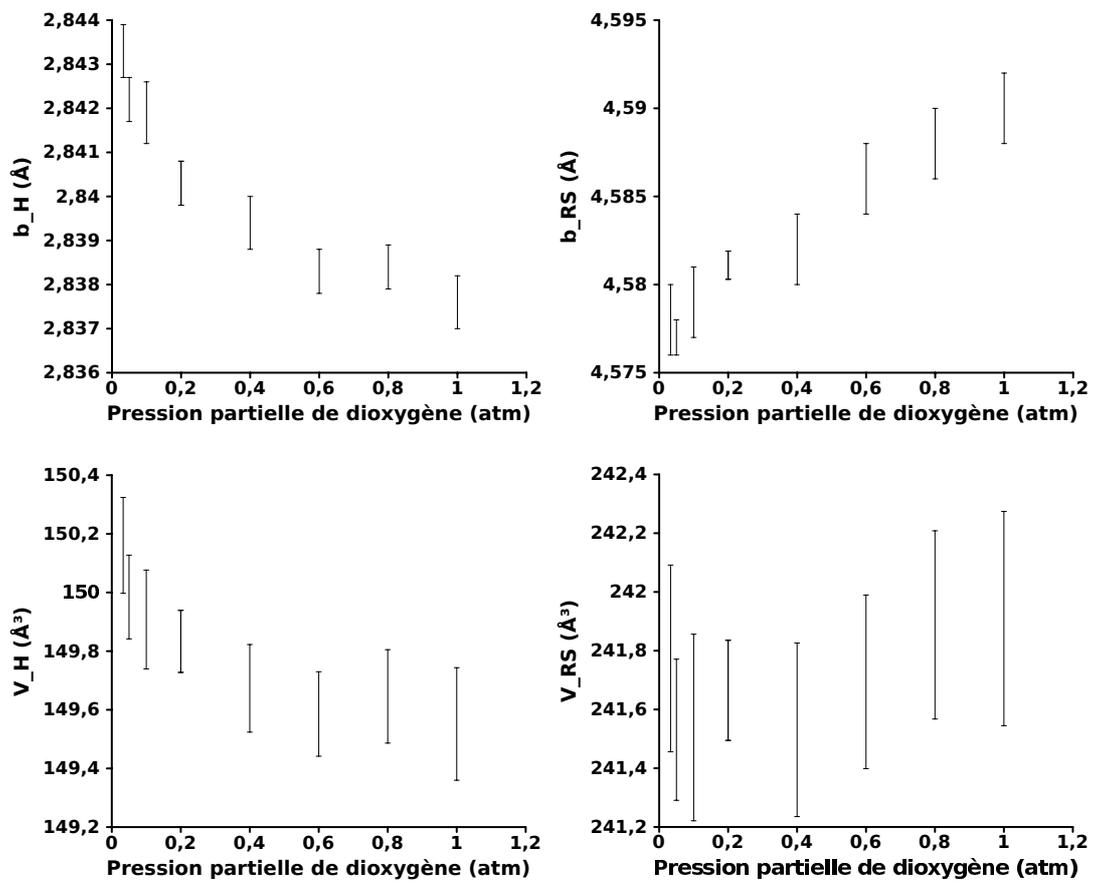


Figure 3.12: suite

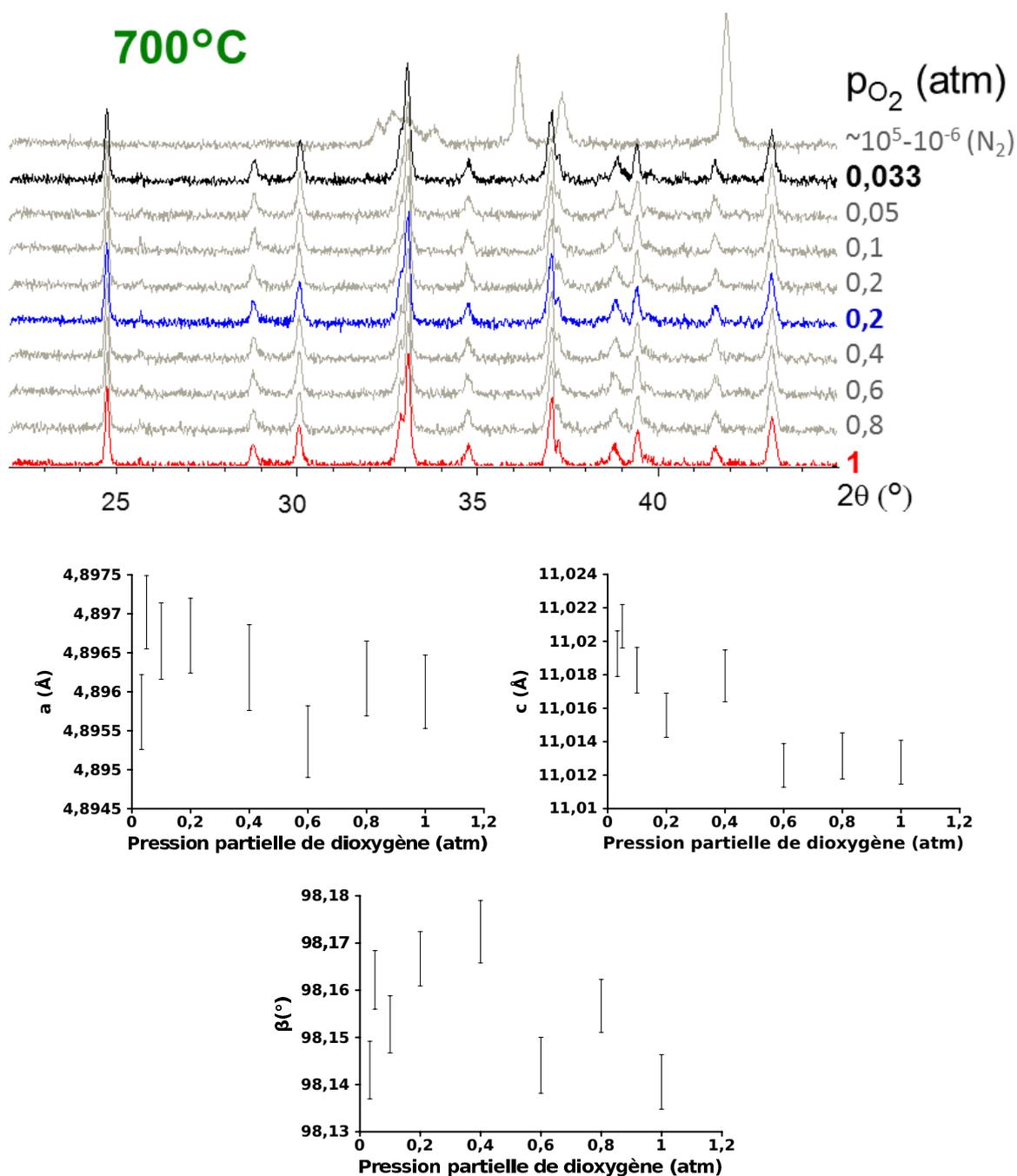


Figure 3.13: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_3Co_4O_{9+\delta}$  sous différentes pressions partielles de dioxygène à  $700^\circ C$ . L'évolution des paramètres de mailles déterminés par affinement de profil est également reportée.

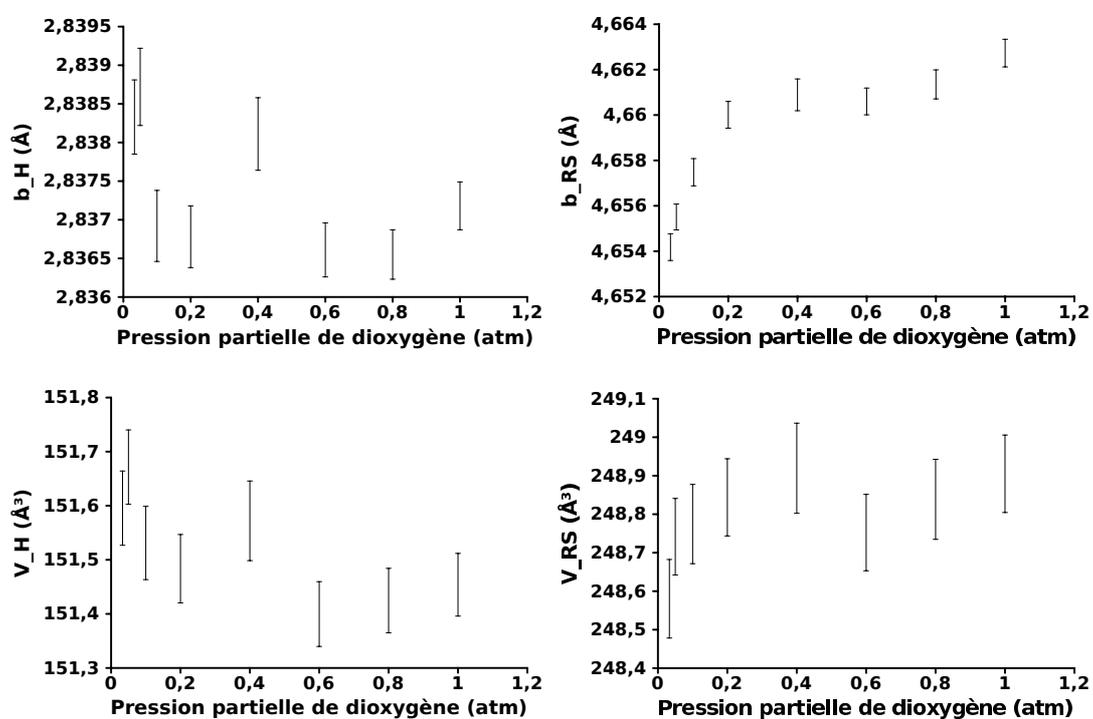


Figure 3.13: suite

### 3.1.3.4 Évolution de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène

Afin de déterminer la stœchiométrie en oxygène de ces composés en température et sous différentes pressions partielles de dioxygène, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous 3 pressions partielles différentes (100, 200 et 400 mbar) entre 750 et 600°C par paliers de 50°C. Cette étude sera utile pour déterminer les coefficients thermodynamiques permettant de comparer les résultats d'IEDP et de relaxation de conductivité électrique au chapitre 5.

Les analyses thermo-gravimétriques ont été effectuées sur une machine SETARAM 92-1750. La masse de poudre utilisée lors d'une analyse est de l'ordre de 50 mg. L'analyse se déroule avec un débit de gaz de 5,0 litres par heure contrôlé par débitmètres massiques. L'acquisition d'un blanc n'est pas nécessaire. Il a été vérifié que la correction de la poussée d'Archimède lors d'analyses sous différentes pressions partielles d'oxygène n'est pas nécessaire : la nacelle étant suspendue à la thermobalance par des fils de platine de faible volume, la poussée d'Archimède est négligeable. Les pertes en masse en température et sous différentes pressions partielles d'oxygène sur poudres sont présentés figure 3.14.

Le cyclage thermique sous atmosphère contrôlée utilisé pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  est présenté figure 3.14.

Des protocoles similaires sont utilisés pour  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Les stœchiométries en oxygène déterminées grâce à ces mesures sont reportées au tableau 3.4.

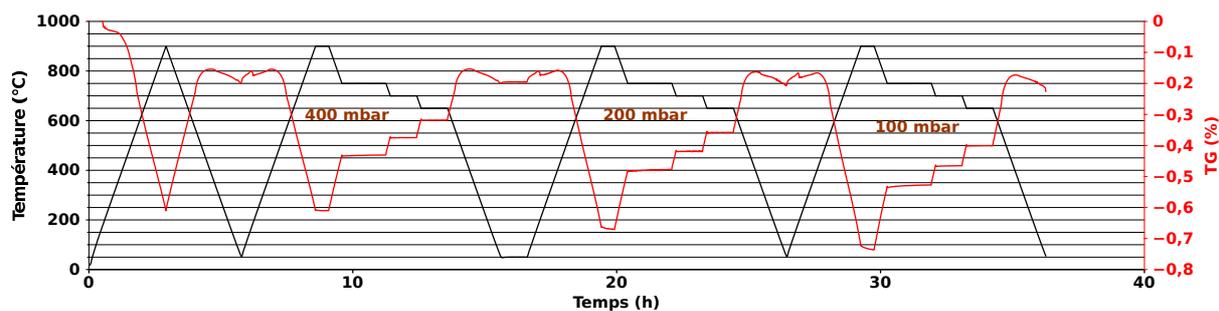


Figure 3.14: Protocole d'analyse thermogravimétrique utilisé pour la détermination de la stœchiométrie de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sous différentes pressions partielles de dioxygène.

### 3.1 Synthèse et caractérisations des poudres

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$			
Température (°C)	100 mbar	200 mbar	400 mbar
650	9,12	9,13	9,14
700	9,10	9,12	9,13
750	9,08	9,10	9,11
$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$			
Température (°C)	100 mbar	200 mbar	400 mbar
650	8,96	8,98	9,00
700	8,94	8,96	8,97
750	8,92	8,94	8,96
$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$			
Température (°C)	100 mbar	200 mbar	400 mbar
650	9,19	9,22	9,24
700	9,18	9,20	9,22
750	9,22	9,20	9,18

Tableau 3.4: Stœchiométrie en oxygène sous différentes pressions partielles de dioxygène entre 650 et 750°C.

Les valeurs de la stœchiométrie en oxygène augmente avec la pression partielle de dioxygène. Elles permettront de calculer les coefficients thermodynamiques, utiles pour comparer les mesures des coefficients de transport de l'oxygène par échange isotopique/analyse du profil de diffusion en profondeur et relaxation de conductivité électrique.

## 3.2 Mise en forme et caractérisations des céramiques

Il faut rappeler que la mise en forme de céramiques denses est cruciale pour la caractérisation des propriétés de transport de l'oxygène d'un matériau céramique par le biais des méthodes d'échange isotopique et de relaxation de conductivité électrique. La mise en forme par voie conventionnelle des céramiques n'est pas envisageable pour l'obtention de céramiques denses de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  ni de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Comme les phases se décomposent au-delà de  $950^\circ\text{C}$ , le frittage conventionnel à la température de synthèse n'aura permis d'obtenir des céramiques que de densité relative au maximum égale à 72% sur de la poudre non-attribuée.

La mise en forme a donc été effectuée soit par frittage SPS pour les céramiques denses isotropes, soit par pressage à chaud pour les céramiques denses anisotropes envoyées par Jacques Noudem qui travaille au Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, UMR CNRS 6508).

### 3.2.1 Céramiques isotropes

#### 3.2.1.1 Mise en forme par frittage flash

La technique de frittage flash (plasma) (en anglais : Spark Plasma Sintering), qui est aussi connue sous l'acronyme FAST (Field Activated Sintering Technique), est une solution séduisante pour l'obtention rapide de matériaux céramiques denses à microstructure fine. A l'heure actuelle, les mécanismes mis en jeu lors du frittage SPS ne sont pas encore totalement compris. Par l'application simultanée d'une charge et d'un courant continu crénelé de grande intensité, la technique permet le frittage complet de poudres en seulement quelques minutes. Son avantage principal est que, étant donné la vitesse de chauffage élevée et les temps de séjour à haute température relativement courts, la densification du matériau ne s'accompagne pas, ou très peu, d'une croissance cristalline. La poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a été frittée sur la Plate-forme Nationale de Frittage Flash PNF2/CNRS par Patrick Rozier du CEMES dans les conditions optimisées reportées ci-dessous. Les poudres de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ,  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été frittées dans les mêmes conditions à la Plateforme IdF de Frittage Flash à Thiais avec Christine Bogicevic du SPMS.

La poudre est placée dans un moule en graphite. Un moule de diamètre égal à 15 mm a été utilisé pour les pastilles de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et de 20 mm pour les autres. Une pression mécanique uniaxiale de 50 MPa (8,8 kN) est appliquée dès l'ambiante. Un courant élevé est progressivement imposé au travers du moule et l'échantillon (jusqu'à 1000A). La température s'élève en quelques minutes à  $850^\circ\text{C}$ , portant le moule au rouge

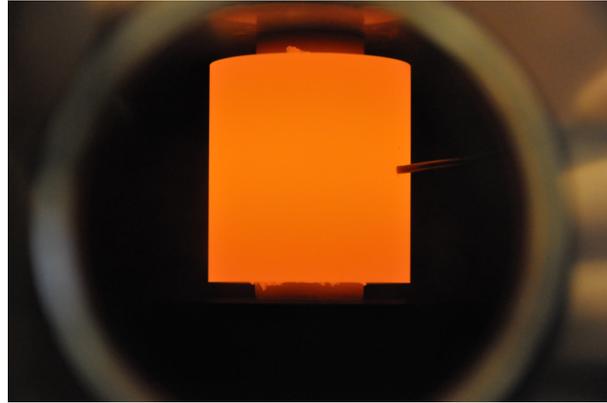


Figure 3.15: Vue de la chambre de frittage SPS lors d'un frittage. Le moule de graphite est porté au rouge sous l'effet du courant électrique imposé.

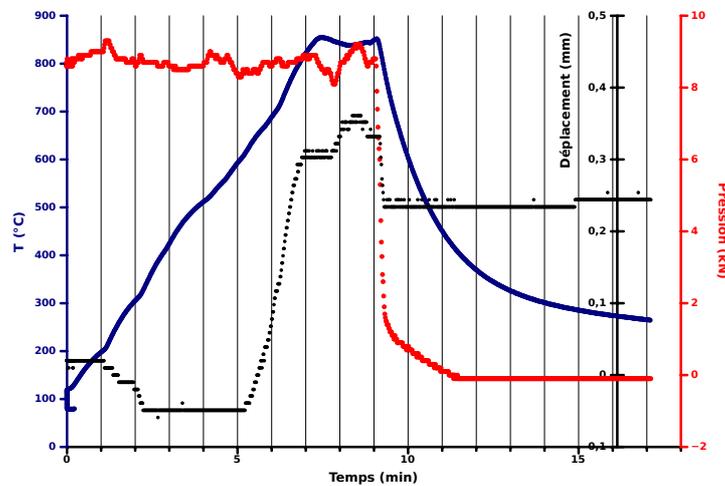


Figure 3.16: Suivi en température du frittage plasma flash de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sous vide partiel (5 Pa) et 8kN de pression mécanique uniaxiale.

(voir la photographie figure 3.15). Le suivi en température du frittage plasma flash est indiqué figure 3.16. La pression est coupée dès la fin du palier thermique qui dure 2 minutes. Le déplacement démarre vers 600°C, et se poursuit jusqu'à 850°C. Les pastilles denses obtenues sont polies grossièrement au papier abrasif SiC pour retirer le carbone graphite. Elles sont chauffées à 800°C pendant 12 heures pour calciner les résidus de graphite.

### 3.2.1.2 Préparation des échantillons pour l'échange isotopique

Comme nous l'avons vu au second chapitre, la détermination des paramètres de transport de l'oxygène par marquage isotopique s'effectue en deux temps : l'échange isotopique proprement dit puis l'analyse du profil de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  par spectrométrie de masse des ions secondaires. L'analyse SIMS suppose une très bonne qualité de surface, un polissage miroir est donc nécessaire. Pour le polissage des échantillons nous avons utilisé une polisseuse Struers LaboPol-2 (figure 3.17 (a)).



Figure 3.17: (a) Polisseuse semi-automatique Struers LaboPol-2. (b) Piston support de polissage.

L'échantillon est collé à la cire sur le piston d'un ancien moule à pastiller (voir figure 3.17 (b)). Ce procédé permet de maintenir l'échantillon parallèle au plateau de la polisseuse et de polir facilement des surfaces parallèles en le retournant. Dans un premier temps, le polissage s'effectue à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium SiC. La surface du disque de polissage est baignée par un jet d'eau continu afin d'évacuer les résidus de polissage et la chaleur produite par les frottements mécaniques. L'échantillon est poli par étapes en utilisant des papiers de grains de plus en plus fins (800, 1200, 2400, 4000). Chaque étape dure de 1 à 3 minutes. En règle générale, plus le grain est fin, plus la durée de polissage est importante. Dans le cas d'échantillons tendres (comme les cobaltites  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ) il est préférable de débiter le polissage avec le papier de grain 1200 ou 2400. La qualité du polissage est contrôlée à chaque étape à la loupe binoculaire. Dans un second temps, le polissage s'effectue successivement à l'aide de pâtes diamantées de 3, 1 puis  $1/4\mu\text{m}$  (DP-Suspension M, P ou A) déposées sur des draps

de polissage Struers DP-Nap. Un drap est utilisé pour chaque étape de polissage. La surface du drap de polissage est lubrifiée à l'aide d'une solution Struers DP-Lubricant Blue. Une fois décollé du support et la cire retirée grossièrement à l'aide d'un chiffon imbibé d'acétone, l'échantillon est nettoyé pendant 5 minutes dans un bêcher d'acétone placé au bain à ultra-son. Ce nettoyage est répété dans l'éthanol. L'échantillon est séché à l'air ambiant ou sous un courant d'air chaud. Ce nettoyage est très important pour retirer le maximum de polluants organiques potentiellement déposés en surface lors des préparations (cire, résines...). La photographie d'un échantillon après polissage est présentée figure 3.18.

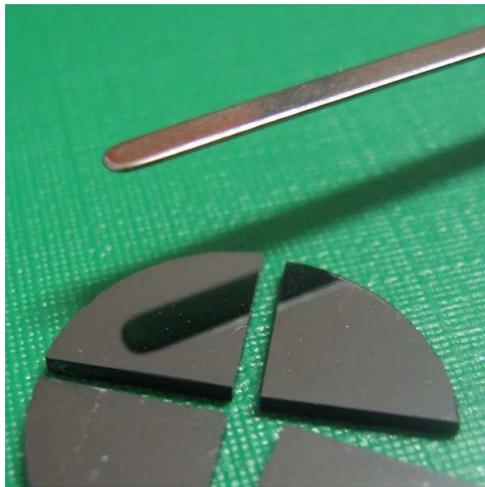


Figure 3.18: Céramique dense polie au  $1/4\mu\text{m}$ . On remarquera le poli miroir de la surface.

Les échantillons destinés à la relaxation de conductivité électrique sont découpés à la scie diamantée sous forme de barreaux parallélépipédiques d'environ 15 mm et également polis au  $1/4\mu\text{m}$ .

Nous avons remarqué une évolution de la rugosité de surface des échantillons des phases dérivées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  lors du chauffage, même modéré. Cette évolution peut s'expliquer par des phénomènes de relaxation des stress au cœur de la céramique dus au frittage flash. Afin de remédier à cette évolution, préjudiciable pour les analyses, plusieurs essais de recuit suivi de polissage ont été effectués afin d'optimiser la qualité de la surface de ces céramiques.

Une pastille de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a été coupée en deux dans l'épaisseur. Un morceau de la surface à l'origine au cœur de la céramique est poli grossièrement après la découpe, tandis qu'un autre est poli jusqu'au  $\mu\text{m}$  et présente une surface miroir nette ( $R_a=105\text{-}125\text{nm}$ ). Les deux morceaux sont recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. A la sortie du four, plus aucune différence de la surface des deux morceaux n'est observée et la rugosité (écart moyen arithmétique)  $R_a$  est similaire dans les deux cas :  $R_a \approx 500\text{ nm}$ . Un morceau

### CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique

---

est recuit 12 heures à 900°C puis poli au 1/4  $\mu\text{m}$  ( $R_a=17-25$  nm). Cet échantillon est placé dans l'enceinte d'échange isotopique à 600°C pendant 60 heures sous 200 mbar de dioxygène. A l'issue de ce traitement thermique, la surface de l'échantillon est floutée et la rugosité augmentée mais reste admissible pour les analyses ( $R_a \approx 45-60$  nm, 55 nm en moyenne). En conséquence, par la suite, les échantillons destinés aux mesures d'échange isotopique et de relaxation de conductivité électrique ont été systématiquement traités (sauf mention contraire) pendant 72 heures à 900°C sous air avant le polissage miroir de leurs surfaces.

### 3.2.1.3 Caractérisations des céramiques après densification

Après calcination du carbone graphite résiduel et polissage, les pastilles sont mesurées, pesées puis leur masses volumiques calculées.

L'acquisition d'un diffractogramme de la céramique de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a été effectuée sur un diffractomètre SMARTLAB (Rigaku) à anode tournante de 9 kW, en faisceau rendu parallèle par un miroir parabolique, équipé d'un détecteur 1D (D/teX Ultra) et muni de fentes de Sollers avant et arrière de  $5^\circ$ . Les radiations  $\text{K}\alpha_{1,2}$  du cuivre sont utilisées. Le diffractogramme a été enregistré avec une vitesse d'acquisition de  $2^\circ/\text{min}$  avec un pas de  $0,01^\circ$  dans la gamme angulaire comprise entre  $5^\circ$  et  $140^\circ$  ( $2\theta$ ) sous air.

Les diffractogrammes des céramiques de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ,  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été enregistrés sur le diffractomètre Bruker D8 Advance dans les mêmes conditions que les poudres. Ils sont présentés figures 3.19 et 3.21. La densité des céramiques a été estimée en pesant et mesurant les pastilles cylindriques calcinées et polies grossièrement après frittage SPS. La densité théorique pour chaque phase est déterminée à partir des paramètres de maille affinés à partir des diffractogrammes sur poudre correspondants et des valeurs des degrés d'oxydation moyens du cobalt déterminés par titration iodométrique. Ces valeurs sont reportées aux tableaux 3.5 et 3.6.

Les diffractogrammes indiquent des phases pures. Les paramètres de maille obtenus sont assez proches de ceux affinés sur les poudres (tableaux 3.2 et 3.3). Les petites différences peuvent s'expliquer par une légère déviation de la stœchiométrie en oxygène des composés au cours du frittage ou encore par des stress induits par le frittage flash (la céramique est hors équilibre thermodynamique).

Les micrographies par microscopie électronique à balayage des surfaces des céramiques indiquent que celles-ci sont denses (figures 3.20 (a) et 3.22), en accord qualitatif avec le calcul des densités relatives, supérieures à 95%. Les micrographies réalisées sur les phases dérivées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  révèlent des grains allongés pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , plus gros pour  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , pouvant atteindre  $10\mu\text{m}$  de diamètre. L'analyse par diffraction des rayons X n'a cependant pas révélé d'orientation préférentielle marquée, laissant supposer des surfaces anisotropes.

Une microanalyse sur ces échantillons a permis de confirmer la pureté des échantillons de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  mais indique la présence de carbone en surface de l'échantillon de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  (figure 3.20 (b)). Les échantillons ont ensuite été utilisés pour la caractérisation de leurs propriétés de transport de l'oxygène.

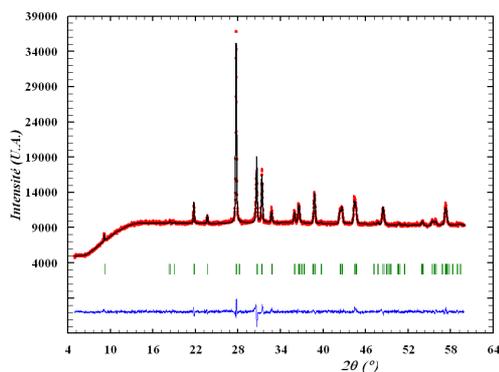


Figure 3.19: Résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X collectées sur une céramique de  $Ba_2Co_9O_{14}$  après frittage SPS.  $R_p=1,14$   $R_{wp}=1,66$   $R_{exp}=1,00$

	$Ba_2Co_9O_{14}$
a (Å)	5,700(1)
c (Å)	28,926(6)
Masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )	6,13(6)
Densité relative	0,982(9)

Tableau 3.5: Tableau récapitulatif des caractérisations sur céramiques isotropes de  $Ba_2Co_9O_{14}$  à température ambiante.

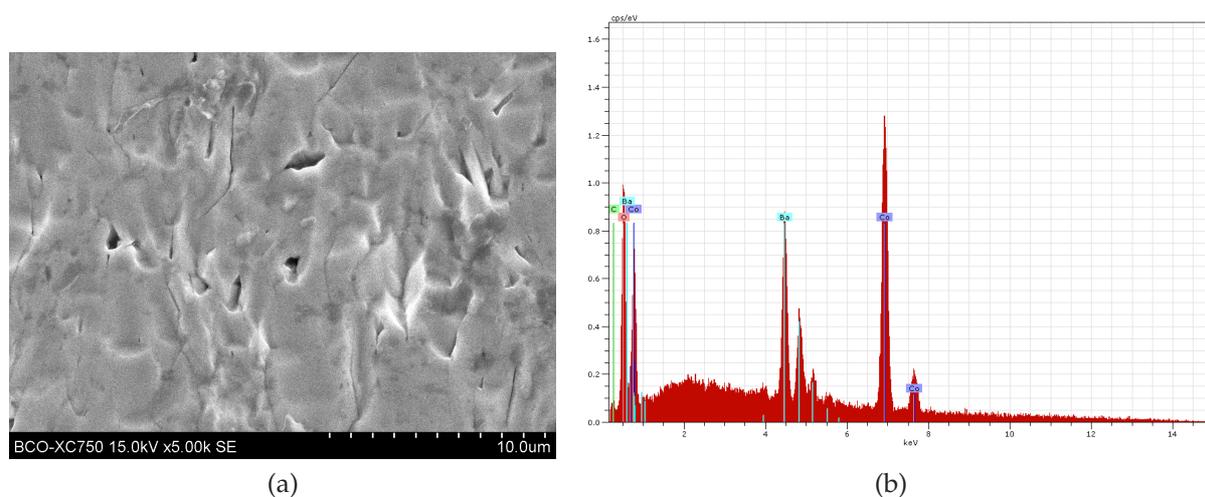


Figure 3.20: (a) Micrographie MEB de la surface d'une céramique dense polie miroir de  $Ba_2Co_9O_{14}$ . (b) Analyse EDS.

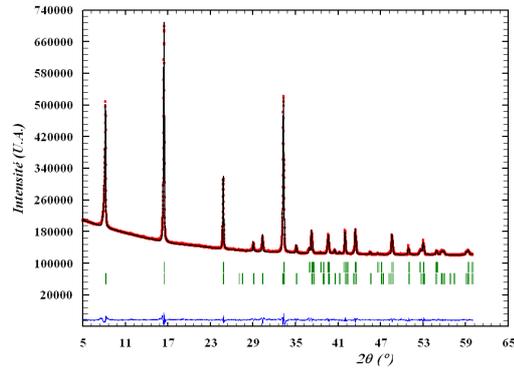
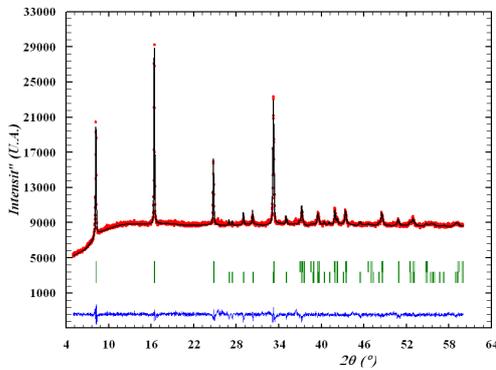
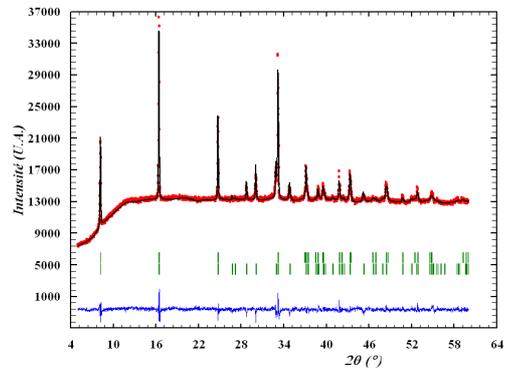
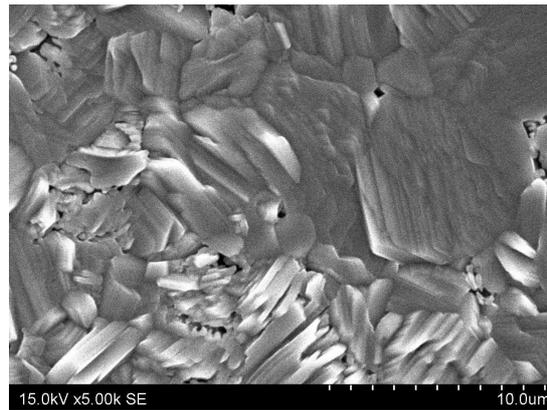

 (a)  $R_p=1,06$   $R_{wp}=2,09$   $R_{exp}=0,26$ 

 (b)  $R_p=1,29$   $R_{wp}=1,78$   $R_{exp}=1,05$ 

 (c)  $R_p=1,09$   $R_{wp}=1,57$   $R_{exp}=0,86$ 

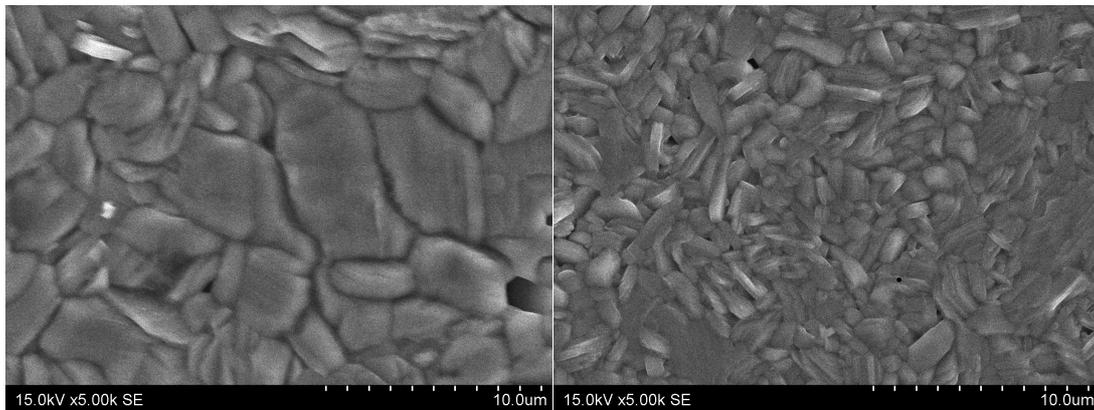
 Figure 3.21: Résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X collectées sur des céramiques isotropes de (a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (b)  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (c)  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  après frittage SPS.

	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
a (Å)	4,8345(8)	4,8433(9)	4,8547(6)
$b_H$ (Å)	2,8187(13)	2,8251(40)	2,821(1)
$b_{RS}$ (Å)	4,5431(14)	4,5631(14)	4,6362(8)
c (Å)	10,8517(12)	10,8810(14)	10,9041(11)
$\beta$ (°)	98,144(17)	98,144(21)	98,116(11)
Volume de maille H (Å <sup>3</sup> )	147,3(1)	148,3(3)	148,7(1)
Volume de maille RS (Å <sup>3</sup> )	238,2(2)	239,5(2)	244,4(1)
$b_H/b_{RS}$	0,6183(5)	0,619(1)	0,6084(4)
Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ )	4,60(4)	4,58(4)	4,62(4)
Densité relative	0,982(9)	0,968(9)	0,958(9)

 Tableau 3.6: Tableau récapitulatif des caractérisations sur les céramiques isotropes de la famille de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à température ambiante.



(a)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$



(b)  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

(c)  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Figure 3.22: Micrographie MEB de la surface d'une céramique dense polie + relaxation des contraintes (après prétraitement) (a) de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (b) de  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , (c) de  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

### 3.2.2 Céramiques anisotropes

La synthèse de poudres et la mise en forme par pressage à chaud (30MPa de céramiques de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été faites à Caen par Diss Kenfau et Jacques Noudem (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, UMR CNRS 6508))[66, 92]. Ce dernier nous a envoyé des échantillons céramiques denses, coupés selon l'axe c ou les axes a et b. Ceux-ci ont été caractérisés à Lille par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage à température ambiante.

#### 3.2.2.1 Mise en forme des céramiques par pressage à chaud (Hot Pressing)

Le pressage à chaud est une technique de mise en forme par recuit sous haute pression uni-axiale. Il permet de fritter des poudres et d'optimiser la densification en prenant avantage du réarrangement des particules lamellaires suivant une direction préférentielle induite par la pression. Ce procédé est décrit en détail dans la thèse de Driss Kenfau [66]. Les particules de céramiques de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sous forme lamellaire subissent des rotations pour s'orienter suivant une direction préférentielle perpendiculaire à l'axe du pressage. Au cours du frittage, la taille latérale des grains augmente alors que leur épaisseur diminue. Deux échantillons de céramique ont été découpés par Jacques Noudem : l'un orienté selon c, l'autre orienté selon a et b. Ces échantillons seront respectivement appelés plus tard "*CCOHPc*" et "*CCOHPab*".

#### 3.2.2.2 Caractérisations à température ambiante

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur les céramiques polies miroir à l'aide du diffractomètre Rigaku, dans la même configuration utilisée pour la céramique isotrope de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , dans la gamme angulaire comprise entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  ( $2\theta$ ). Ils indiquent clairement une orientation préférentielle avec une intensité des pics (001) exacerbée dans le cas de *CCOHPc* et presque annulée dans celui de *CCOHPab* (figure 3.23). Une rocking curve a été enregistrée sur le pic (005) de *CCOHPc*. Sa largeur à mi-hauteur, qui traduit directement l'orientation des cristaux constitutifs du matériau, est égale à  $14,77^\circ$ . Ceci reflète l'anisotropie de l'échantillon, texturé.

Les micrographies MEB de la surface des céramiques (Figure 3.24) révèlent une orientation claire des grains sous forme de plaquettes, en adéquation avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, confirmant ainsi l'anisotropie des échantillons.

CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisations d'échantillons céramiques pour la caractérisation de leurs propriétés de transport par échange isotopique

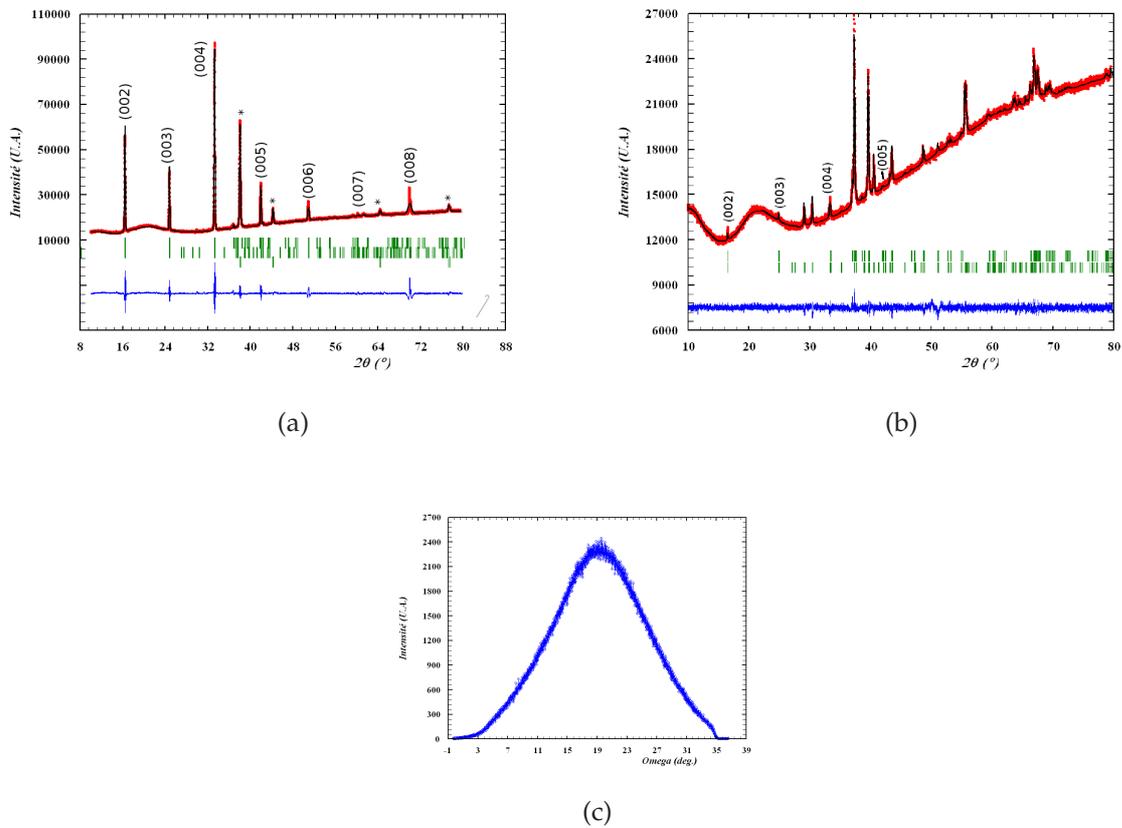


Figure 3.23: Résultat de l'affinement des données de diffraction des rayons X collectées à température ambiante sur des céramiques denses polies de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  orientées (a) selon c et (b) selon a et b. Les pics de l'argent (pollution de la céramique) sont visibles. (c) Rocking-curve sur le pic (005) sur la céramique orientée selon c.

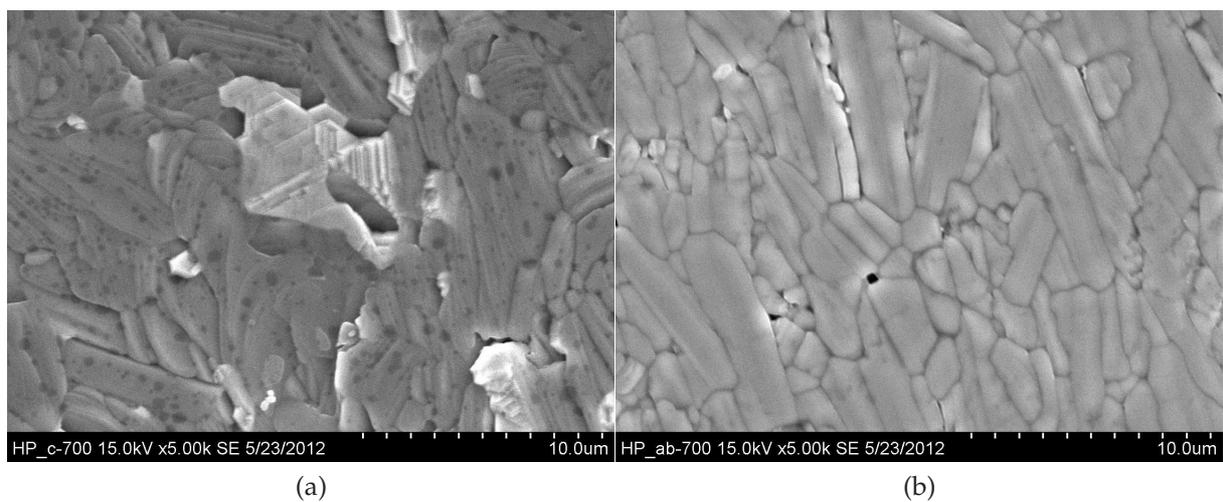


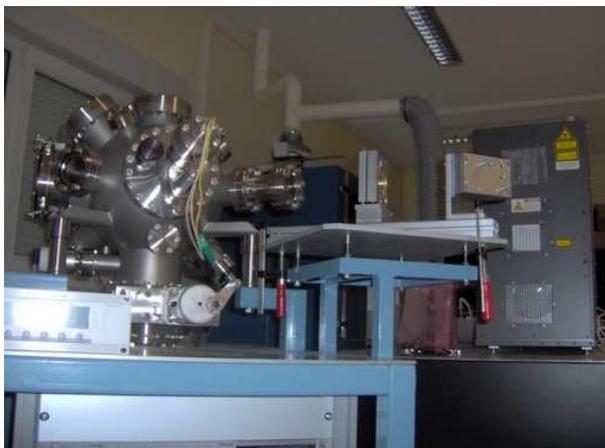
Figure 3.24: Micrographies MEB de la surface de céramiques denses polies de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  orientées selon c (a) et selon a et b (b).

### 3.3 Dépôts de couches minces

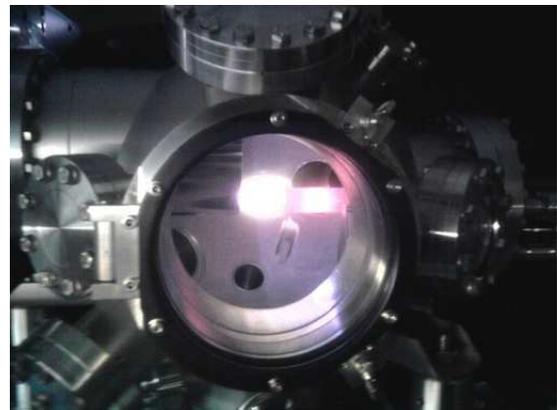
Le dépôt de couches minces par ablation laser pulsée (en anglais : Pulsed Laser Deposition - abrégé par la suite PLD) ont été effectués à Lens avec Marie-Hélène Chambrier et Sébastien Saitzek à l'aide de l'enceinte d'ablation laser pulsée munie d'un laser excimère KrF à 248 nm.

#### Caractéristiques techniques du système lensois :

- Laser excimère Compex Pro 102 KrF 248 nm
- Enceinte sous vide munie d'une cartouche chauffante céramique pour porte-substrat et pouvant atteindre 800°C.
- 4 porte-cibles rotatifs de 1 pouce indépendants.
- Débitmètre massique avec gamme variable de 1-5 sccm ; 1-50 sccm et 1-500 sccm
- Porte cibles - Introduction des gaz ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...)
- Porte-substrat chauffant
- Capteur de pression
- Laser à excimère KrF  $\lambda = 248nm$



(a)



(b)

Figure 3.25: (a) Photo du dispositif d'ablation laser pulsée installé à Lens. (b) Photo de l'enceinte lors d'un dépôt : on remarque la lueur intense de la plume.

Le dépôt de couches minces par ablation laser pulsée est basé sur l'interaction entre la matière et un faisceau laser impulsionnel (durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde) focalisé sur le matériau cible que l'on souhaite déposer sur un substrat. Lors du processus engendré par l'irradiation laser d'une cible, des particules éjectées restent d'abord confinées près de la surface de la cible dans une couche appelée couche de Knudsen. Cette couche a les mêmes dimensions que le spot laser (en général rec-

tangulaire avec une surface de 1 à 2 mm<sup>2</sup>). Elle est principalement composée d'ions et d'électrons mais on y trouve également des atomes neutres, des particules diatomiques, et des gouttelettes de matériau de fusion. Elle possède une forte densité de particules ( $10^{19}$ - $10^{20}$  particules  $\cdot$ cm<sup>-3</sup>) ce qui favorise les collisions entre les différentes particules et engendre une élévation de température au niveau du matériau cible. Cependant, les fortes collisions, mais également l'absorption du faisceau laser, engendrent un phénomène d'ionisation dans la couche de Knudsen : l'énergie  $h\nu$  des photons permettant l'ionisation des atomes neutres et créant une augmentation importante du nombre d'électrons dans la couches de Knudsen. Il s'en suit la formation d'un plasma nommé plume. Les différentes particules constituant le plasma se déposent après expansion de ce dernier sur un substrat monocristallin placé en vis-à-vis. Les caractéristiques des films que sont l'épaisseur, la cristallisation, l'homogénéité en composition, dépendent de l'état des particules dans le plasma avant l'impact sur le substrat (état d'excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...) et du substrat utilisé (température, composition du substrat, cristallisation du substrat...). Plusieurs paramètres peuvent donc influencer le dépôt : l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel dans l'enceinte, la température du substrat, la distance cible-substrat,... . Les rampes utilisées pour le refroidissement en température après dépôt s'avèrent également primordiales pour l'obtention de dépôts bien cristallisés.

### 3.3.1 Mise en forme de la cible

La cible utilisée a été préparée par frittage conventionnel de 10 g de poudre dans un moule de 25 mm de diamètre à 900°C pendant 12 heures. La mesure des dimensions et de la masse de la pastille indiquent une densité de l'ordre de 75%.

### 3.3.2 Dépôts

Il est indiqué dans la littérature que  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  a déjà été déposé avec succès sur des substrats monocristallins de silicium (100), d'oxyde de magnésium (100) et de saphir (0001)[67, 68, 93, 94]. Le dépôt sur substrat de saphir (0001) est décrit comme étant celui aboutissant à la meilleure épitaxie [69]. Le choix du saphir (0001) comme substrat a donc été fait. Pour les dépôts, nous nous sommes inspirés des conditions de traitement du substrat décrites dans les références [67] et [69]. Le substrat est traité thermiquement sous air à 1200°C avant le dépôt. La cible est chauffée à l'aide d'une lampe halogène à 750°C sous vide ( $10^{-5}$  mbar). Le chauffage et le refroidissement s'effectuent à 10°C/min. Le dépôt est effectué sous une pression de 10 Pa de dioxygène. Le laser est pulsé à 3 Hz avec une irradiation de 1,5 J/cm<sup>2</sup>. L'étape de refroidissement se déroule sous une

pression de 200 mbar de dioxygène.

### 3.3.3 Caractérisations des dépôts

Les dépôts ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Rigaku Smartlab) en mode haute-résolution. Le faisceau est rendu parallèle et monochromatique ( $K\alpha_1$ ) par deux monochromateurs Ge (220). Un diffractogramme, présenté figure 3.26 (a), a été enregistré dans la gamme angulaire comprise entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) sous air. Seuls les pics (001) sont observés. L'épitaxie de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sur le substrat de saphir est confirmée.

Une rocking curve a été enregistrée sur le pic (002) d'un dépôt de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (figure 3.26 (b)). Sa largeur à mi-hauteur est égale à  $1,64^\circ$ . Cette valeur est supérieure à celles rencontrées dans la littérature [67] mais reste du même ordre de grandeur. Elle est inférieure à celle mesurée sur la céramique orientée selon c (paragraphe 3.2.2), indiquant que la mosaïcité de la couche mince épitaxiée est supérieure à celle de la céramique texturée.

La microstructure de la couche mince est caractérisée par microscopie électronique à balayage sur un microscope Hitachi S4700 (FEG). Les micrographies sont présentées figure 3.27.

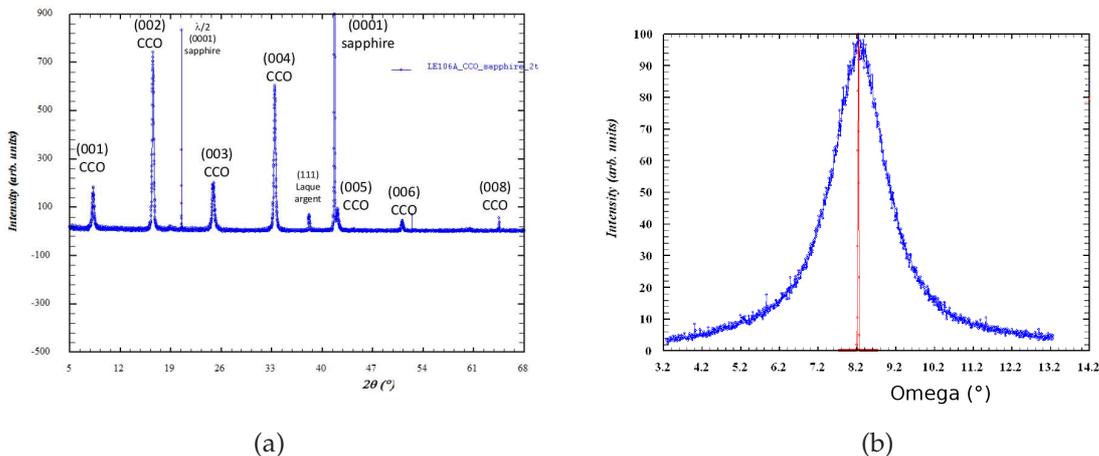


Figure 3.26: (a) Diffractogramme de la couche mince : seules les raies (001) sont visibles : le dépôt est orienté. (b) Rocking-curve sur le pic (002) de la phase comparée à celle sur un pic du substrat.

L'analyse par ellipsométrie réalisée par Jean-François Blach et Marie-Hélène Chambrrier indique, en première estimation, une épaisseur de la couche mince de l'ordre de 50 nm. A l'avenir, pour la mesure de l'épaisseur de la couche, des analyses plus

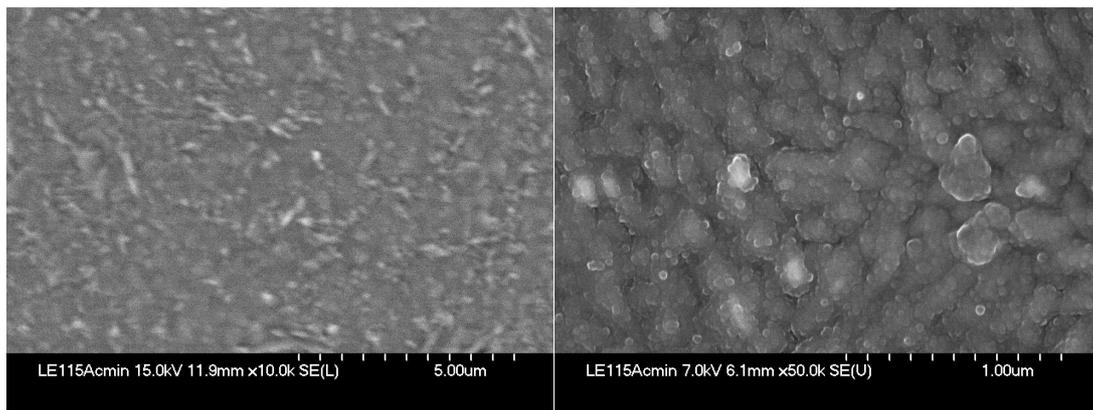


Figure 3.27: Micrographies par microscopie électronique à balayage du dépôt de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sur un substrat de saphir (0001).

approfondies sont à prévoir par découpe FIB d'une couche et analyse par microscopie électronique à transmission.

## 3.4 Échange isotopique

Les échantillons présentés aux parties antérieures de ce chapitre sont utilisés pour déterminer leurs propriétés de transport de l'oxygène par la méthode IEDP. L'échange isotopique par la technique IEDP, comme nous l'avons indiqué au second chapitre (paragraphe 2.2.3), se déroule en deux étapes. La première est l'échange isotopique proprement-dit, qui consiste à exposer un échantillon à une atmosphère enrichie en isotope  $^{18}\text{O}$  de l'oxygène. La seconde est l'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires des profils de diffusion résultant. Cette dernière étape fera l'objet du quatrième chapitre car mon travail a surtout porté sur l'optimisation des conditions d'analyse des profils de diffusion par ToF-SIMS. Mais avant de l'aborder, cette partie présente l'étape d'échange isotopique au sens strict.

Le banc d'échange disponible au laboratoire (figure 3.28) a été mis en place par le Dr. Édouard Capoen en 2009. Une description détaillée de ce banc et des protocoles d'échange associés est fournie en annexe 2 du manuscrit. Un résumé est présenté ici.



Figure 3.28: Banc d'échange isotopique mis en place à l'UCCS.

### 3.4.1 Déroulement de l'échange isotopique

Le banc d'échange isotopique disponible à l'UCCS est un dispositif permettant de chauffer un échantillon sous différentes atmosphères oxydantes ou réductrices (généralement  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2$  à 2% dans le diazote). Il présente la possibilité de contrôler le taux d'humidité. L'échantillon est placé dans un tube de quartz contenant une atmosphère donnée. L'échantillon peut être porté rapidement en température ou trempé en introduisant ou retirant rapidement le tube de quartz dans un four programmable sur glissière. Une source de dioxygène enrichie en  $^{18}\text{O}$  permet de faire du marquage isotopique. L'atmosphère humide peut être également enrichie en oxygène  $^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

ou deutérium ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ). Seule la configuration d'échange isotopique sous dioxygène sec sera présentée ici.

### 3.4.2 Déroulement de l'échange isotopique sous dioxygène sec

Le schéma de principe du banc d'échange isotopique sous gaz sec est présenté figure 6.15.

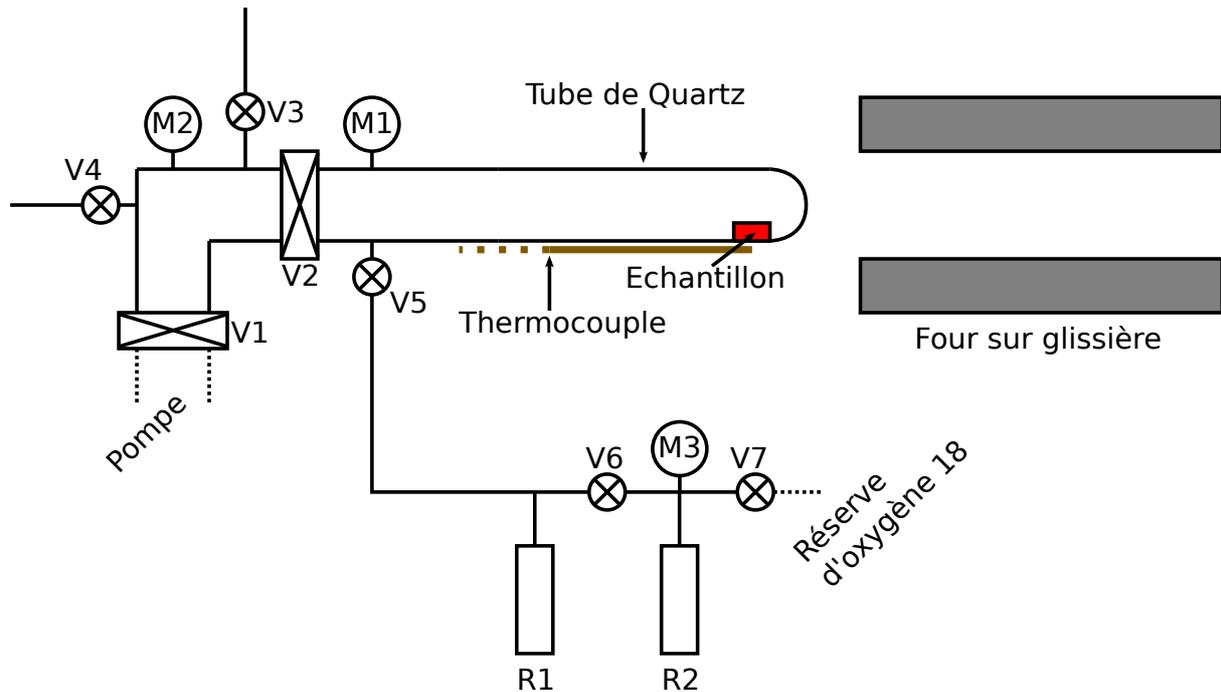


Figure 3.29: Schéma du montage d'échange isotopique sous gaz sec.

Avant chaque échange, l'échantillon est amené à l'équilibre thermodynamique dans les conditions d'échange par un pré-traitement thermique dans les conditions de température et de pression de l'échange dans une atmosphère non enrichie en isotope de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . La trempe de l'échantillon à l'issue du pré-traitement fige cet équilibre. Le four, à la température d'échange, est glissé rapidement sur le tube. La température dans le four est suivie à l'aide d'un thermocouple placé à l'extérieur du tube d'échange à la hauteur de l'échantillon. A la fin du traitement thermique, le four est retiré rapidement et le tube de quartz trempé à l'air.

Le chauffage rapide et la trempe de l'échantillon en début et en fin de l'échange isotopique permettent de minimiser la déviation de l'équilibre chimique et de minimiser les phénomènes d'échange et de diffusion transitoires entre la température ambiante et la température de recuit pourvu que le temps d'échange soit assez long. Les coefficients de transport de l'oxygène pourront alors être déduits sans traitement mathématique supplémentaire [95] à partir des lois de Fick, en considérant un état à l'équilibre.

L'atmosphère d'échange est récupérée dans des réservoirs de stockage (R1 et R2), plongés dans de l'azote liquide puis l'échantillon est retiré de l'enceinte.

Nous avons vérifié que l'oxygène utilisé pour conduire les prétraitements contenait un fraction d'oxygène  $^{18}\text{O}$  très proche de la fraction naturelle atmosphérique (2‰). La fraction isotopique en oxygène  $^{18}\text{O}$  de l'atmosphère d'échange, que nous estimons constante au cours de chaque échange, est déterminée avant ou après l'échange.

## Conclusion

Des céramiques denses de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et des phases  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sont facilement obtenues par frittage SPS. La mise à disposition de céramiques texturées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  par Jacques Noudem et la préparation de couches minces nous a permis ensuite d'envisager l'étude des propriétés de transport de l'ensemble de ces échantillons, notamment par échange isotopique combiné à l'analyse SIMS. L'optimisation des conditions d'analyse des profils de diffusion par ToF-SIMS a constitué une part importante de mon travail, elle fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 4

# Analyse des profils de diffusion par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires en temps de vol (ToF-SIMS)

Ce chapitre est consacré à la Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (en anglais : Secondary Ion Mass Spectrometry - abrégé "SIMS" par la suite), technique disponible depuis janvier 2010 sur la Plateforme Régionale d'Analyse de Surface (PRAS) de l'Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul). Au cours de ces travaux de thèse, c'est précisément la Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires en temps de vol (en anglais : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry - abrégé "ToF-SIMS" par la suite) qui s'est avérée incontournable pour déterminer les profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans des céramiques denses et couches-minces.

Avant 1997, les spectromètres de masse des ions secondaires en temps de vol (ToF-SIMS) n'étaient utilisés que pour l'analyse des premières couches atomiques en surface des matériaux. En effet, l'analyse de masse en temps de vol était réservée à la spectrométrie de masse des ions secondaires dite "statique" (sSIMS), c'est-à-dire permettant une analyse par un faisceau d'ions primaires peu intense et donc une érosion très limitée de la surface.

L'analyse en profondeur était permise par l'utilisation de la spectrométrie de masse des ions secondaires dite "dynamique" (dSIMS), permettant un taux d'érosion élevé. L'apparition de machines utilisant deux canons à ions, l'un pour l'analyse et l'autre pour l'érosion, a permis d'utiliser le ToF-SIMS pour l'analyse en profondeur de matériaux [96]. Parmi d'autres avantages, l'analyse en temps de vol permet la détection quasi-simultanée de tous les ions en une seule acquisition, contrairement aux secteurs magnétiques ou quadripolaires classiquement utilisés en dSIMS, qui ne peuvent mesurer

---

qu'une seule masse à la fois. Jusqu'à très récemment, les mesures de profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  étaient réalisées à l'aide de spectromètres dynamiques. La première étude de la diffusion de l'oxygène par échange isotopique/analyse du profil de diffusion en profondeur utilisant un ToF-SIMS a été conduite par R. De Souza en 2005 [97].

Mon travail a surtout porté sur la prise en main de la technique ToF-SIMS et l'optimisation des conditions d'analyse des profils de diffusion. Après une brève présentation de la spectrométrie de masse, la seconde partie de ce chapitre présente l'équipement utilisé puis, en troisième partie, l'application de cette technique à l'analyse des profils de diffusion dans nos matériaux. Elle illustre les précautions à prendre et justifie les protocoles établis pour l'analyse des profils de diffusion.

## 4.1 Présentation de la spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse qui permet d'identifier des molécules ou fragments de molécules ionisées sous vide en les séparant en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Cette technique est généralement utilisée par les chimistes pour identifier des espèces présentes en faibles quantités ou pour déterminer la structure chimique de molécules. Le principe général de ce type d'analyse est résumé en figure 4.1 : l'échantillon (solide ou en solution) est introduit sous vide, puis ionisé (par ionisation électronique, chimique, par bombardements atomiques (FAB), ioniques (SIMS, LSIMS) ou électronébulisation). Les ions issus de l'échantillon sont séparés dans l'analyseur de masse. Cet élément peut être à secteur électrique (désuet) ou magnétique, à filtre de masse quadripolaire, à piège à ions (Ion Trap) ou à temps de vol (en anglais : ToF pour Time of Flight). Enfin, les ions sont détectés à l'aide d'une plaque photographique (désuet), d'un cylindre de Faraday ou de multiplicateurs d'électrons (à dynodes discrètes, channeltron, galette de microcanaux, photomultiplicateur). Le signal est traité et le spectre de masse établi [98].

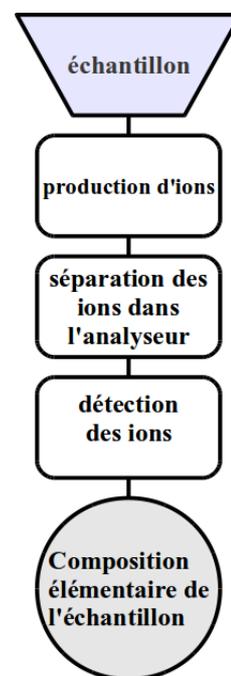


Figure 4.1: Principe général de la spectrométrie de masse.

### 4.1.1 Généralités sur la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Ce type de spectrométrie de masse est une technique d'analyse incontournable pour l'étude des matériaux et des surfaces. Elle permet de détecter et d'identifier des atomes, molécules ou fragments de molécules présents même en très faibles concentrations (impuretés, dopants, traceurs) à la surface ou en profondeur d'un solide et d'en différencier les isotopes. Tous les éléments peuvent être analysés, y compris l'hydrogène. La quantification directe n'est pas possible mais la quantification à l'aide d'étalons ou par calibration isotopique interne peut l'être à condition de prendre en compte ou de

s'affranchir des effets de matrice qui sont importants. Ces caractéristiques font de cette technique une technique de choix pour analyser la composition de matériaux et extraire des rapports isotopiques.

Techniquement, l'échantillon solide à analyser est placé sous ultra-vide (de  $10^{-6}$  à  $10^{-10}$  mbar) et bombardé par un faisceau primaire d'ions, soit de gaz rare ( $\text{Ar}^+$  en général, mais aussi  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ), soit d'oxygène ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ), soit de césium ( $\text{Cs}^+$ ), soit d'un métal à bas point de fusion ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ), d'ions polyatomiques ( $\text{C}_{60}^+$ ,  $\text{SF}_5^+$ ) ou de clusters ( $\text{Bi}_3^{n+}$ ,  $\text{Au}_3^{n+}$ ,  $\text{Ar}_{2500}^+$  ...) d'énergie supérieure à l'énergie d'extraction des atomes de surface (de l'ordre du keV). Les ions produits par l'interaction du faisceau avec la surface sont captés puis différenciés par un analyseur de masse en fonction de leur rapport  $\frac{m}{z}$ . Le principe de fonctionnement d'un tel spectromètre est illustré figure 4.2. Au cours de l'analyse, la surface de l'échantillon est progressivement érodée par le faisceau primaire. L'analyse apporte une information sur environ 1 nm. Lorsque l'analyse est continue au cours de l'érosion, on obtient des informations en fonction de la profondeur. Lorsque la fluence du faisceau primaire est très faible, l'analyse s'accompagne de l'érosion de la surface sur une épaisseur moyennée inférieure au centième d'une monocouche atomique. Ce mode est dit "statique", par contraste avec le mode "dynamique" utilisé pour les mesures de profil en profondeur. Le faisceau d'ions primaires peut balayer la surface à analyser. Il est alors possible de faire du SIMS une technique d'imagerie ionique et électronique. Ajoutons que cette technique peut être couplée *in situ* à d'autres techniques comme la microscopie électronique, la microscopie à force atomique, ou la microsonde [99, 100].

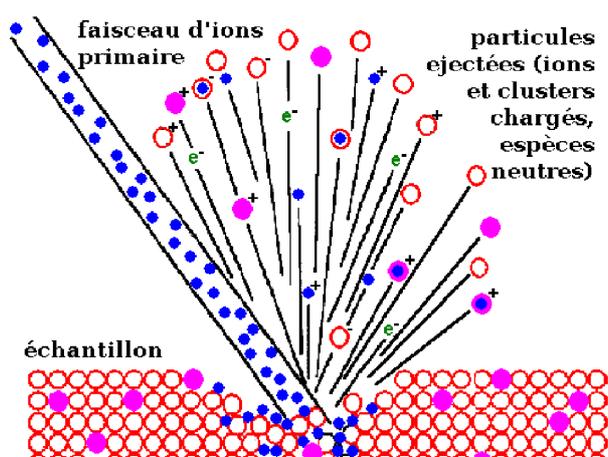


Figure 4.2: Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse des ions secondaires. (©Evans Analytical Group)

#### 4.1.1.1 Historique

C'est grâce aux avancées techniques dans le domaine de la génération de vide poussé que le premier prototype de spectromètre de masse par ions secondaires a vu le jour en 1949 [101]. Les premiers appareils furent développés dans les années 60, en particulier au sein de l'équipe de recherche de Raimond Castaing [102, 103, 104]. A l'origine, le faisceau d'ions primaires était continu [105, 106]. Dans l'idée d'élargir le champ d'utilisation du SIMS à l'analyse des premières couches atomiques, Benninghoven développa le "static mode of SIMS" qui consiste à réduire fortement la fluence du faisceau d'ions primaires en le pulsant [107]. Une faible proportion, équivalente à moins d'1 % de la monocouche de surface est alors utilisée pour l'analyse. L'analyse d'échantillons isolants est généralement un problème pour les méthodes d'analyse par faisceaux de particules chargées. La compensation de charge par bombardement simultané de la surface par un faisceau d'électrons à basse énergie fut introduite à la fin des années 70 [108]. L'analyse de masse était assurée historiquement par des secteurs électriques, magnétiques et quadripolaires [109]. Dès 1985, l'utilisation d'analyseurs de masse en temps de vol (Time of Flight)[110] a permis de réduire le temps de mesure (la détection de tous les ions dans une plage de rapport  $m/z$  est quasi-simultanée) et d'augmenter fortement la sensibilité en mode statique, la quasi-totalité des ions étant collectée. En plus du gain de temps, la détection quasi-simultanée des ions, permise par l'analyse en temps de vol, permet de minimiser les erreurs sur les ratios isotopiques. Du fait de l'érosion lente procurée par le TOF-sSIMS, celui-ci n'était utilisé que pour l'analyse de surface, les analyses en profondeur étant possibles par SIMS dynamique (dSIMS). En 1997, le couplage de deux canons à ions (un pour l'analyse, l'autre pour l'érosion) a été réalisé pour la première fois [96], permettant de répéter et d'alterner une phase d'analyse de surface et une phase d'érosion. Cette procédure permet de faire des profils et de l'imagerie des matériaux en profondeur (imagerie 3D). Les améliorations apportées à la technique ces dernières années sont liées au développement de nouvelles sources d'ions et clusters d'ions [111], en particulier les sources de clusters d'ions gazeux (Gas Cluster Ion Gun, GCIG) d'argon  $Ar_n^+$ , qui permettent un meilleur rendement ionique et un fractionnement moindre.

#### 4.1.1.2 SIMS statique ou dynamique ?

Ces deux modes d'utilisation de la technique SIMS diffèrent par la quantité d'ions primaires envoyés sur la surface à analyser : une faible fluence d'ions primaires ( $< 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) est à même de produire des ions secondaires issus spécifiquement des toutes premières couches atomiques dans le cas du SIMS statique (sSIMS), tandis qu'une dose d'ions primaires nettement plus forte est utilisée dans le cas du SIMS dynamique

#### 4.1 Présentation de la spectrométrie de masse des ions secondaires

(dSIMS), érodant par là même la surface du matériau sur plusieurs couches atomiques avec un taux d'érosion suffisamment élevé (de 0,5 à 5 nm/s typiquement) pour pouvoir avoir une information en profondeur (voir tableau 4.1). Conventionnellement, on considère l'analyse comme étant statique tant que la fluence des ions primaires sur la surface ne dépasse pas  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Dans ces conditions, on est quasiment assuré que les ions secondaires analysés proviennent d'une zone qui n'a été touchée par un ion primaire qu'une seule fois.

SIMS...	...statique	...dynamique
Type d'analyse	en surface	en profondeur
Fluence du faisceau (ions/cm <sup>2</sup> )	$< 10^{12}$	$\gg 10^{12}$ , typiquement $< 10^{17}$
Érosion	très limitée	rapide (0,5 à 5 nm/s)
Résolution en profondeur	optimale	bonne
Type d'analyseur	temps de vol	quadripolaire, magnétique ou électrique
Analyse en masses	analyse sur un large spectre de masses (multi-collection)	analyse individuelle des masses

Tableau 4.1: Tableau comparatif entre les modes statique et dynamique du SIMS.

Jusqu'en 2005, des SIMS dynamiques étaient utilisés pour l'analyse de profil de diffusion. Équipés de secteurs magnétiques ou quadripolaires (voir tableau 4.2), ces appareils ne permettent pas l'analyse en parallèle de l'ensemble du spectre de masse : l'analyse en masse est effectuée de manière séquentielle en analysant les masses voulues de façon alternative après optimisation des paramètres de mesure (tension, diaphragmes, filtrage en énergie, position du pic...). Avec l'ajout d'un second canon à ions destiné à l'érosion efficace de l'échantillon, le ToF-SIMS est maintenant une technique d'imagerie polyvalente, qui permet la mesure quasiment instantanée de l'ensemble du spectre (grâce à l'analyseur en temps de vol) en combinant à la fois l'analyse exclusive des premières couches atomiques et l'analyse en profondeur (grâce au deuxième canon).

##### 4.1.1.3 ToF-SIMS

Le spectromètre ToF-SIMS<sup>5</sup> installé récemment au PRAS est un ToF-SIMS à deux sources développé par Ion-ToF. Il est associé à deux autres spectromètres : un XPS Kratos, et un spectromètre des ions rétrodiffusés (Low Energy Ion Scattering) Qtac 100 (figure 4.3). Les trois appareils sont couplés entre eux grâce à une chambre de transfert radiale. Cet ensemble était le premier dispositif de ce genre installé au monde lors de son inauguration le vendredi 11 juin 2010.

Type d'analyseur :	quadripolaire	à secteur magnétique	en temps de vol
Résolution en masse	$10^3$	$10^4$	$10^4$
Facteur de transmission	$10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-1}$	$10^{-1}$
Détection des masses	séquentielle	séquentielle (peu de masses)	parallèle
Gamme massique	jusqu'à $10^3$	jusqu'à $10^3$	"illimité"
Application principale	SIMS dynamique	SIMS dynamique	SIMS statique ou dynamique

Tableau 4.2: Caractéristiques des analyseurs de masse.

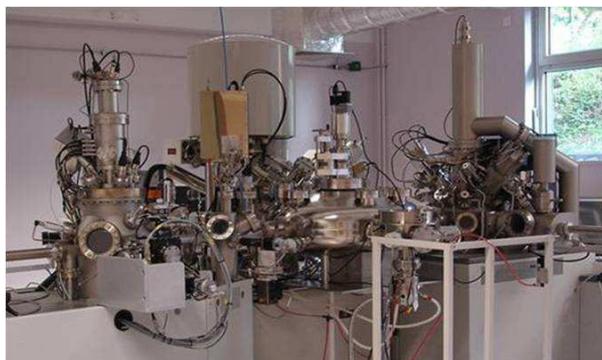


Figure 4.3: Appareillage couplé XPS-SIMS-LEIS disponible sur la Plate-forme Régionale d'Analyses de Surfaces.

Il existe plusieurs types de spectromètres à temps de vol suivant que la compensation de la distribution en énergie des ions secondaires se fait par un miroir électrostatique (également appelé réflectron) ou par trois secteurs électrostatiques. Le ToF-SIMS<sup>5</sup> est équipé avec d'un miroir électrostatique.

Un spectromètre ToF-SIMS de ce type est constitué principalement de cinq éléments (figure 4.4) :

1. des sources d'ions primaires,
2. la chambre objet et le porte échantillon,
3. un tube de vol dans lequel est installé un réflectron,
4. un système de détection des ions,
5. un système de compensation de charge pour les matériaux isolants.

Ces éléments sont détaillés aux paragraphes suivants.

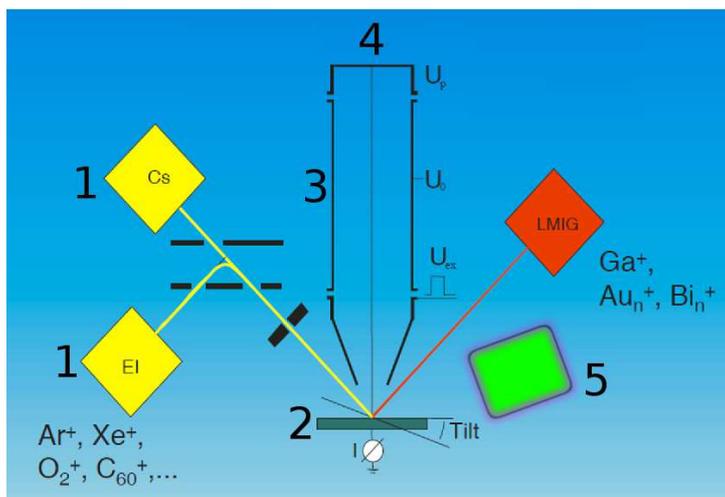


Figure 4.4: Schéma représentant les éléments principaux d'un spectromètre ToF-SIMS.

### Les sources d'ions primaires

Les sources d'ions employées sont des sources de haute brillance, soit de gaz rare ( $Ar^+$  en général, mais aussi  $Kr^+$ ,  $Xe^+$ ), soit d'oxygène ( $O_2^+$ ,  $O^-$ ), soit de césium ( $Cs^+$ ), soit de métal à bas point de fusion ( $Ga^+$ ,  $Bi^+$  ...) soit de cluster d'ions gazeux ( $Ar_n^+$ ) [98].

Les sources gazeuses peuvent être obtenues par formation d'un plasma. Des sources d'ions à impact électronique (Electron Impact Ion Source, EIIS) sont également utilisées. Leur schéma de principe est donné sur la figure 4.5 (a). Ces sources sont faciles à pulser mais procurent une résolution latérale médiocre (seulement  $10 \mu m$  dans le cas de  $Ar^+$ ) [112].

Les sources au césium (figure 4.5 (b)) sont obtenues par ionisation thermique à partir de la décomposition thermique d'un composé qui est ionisé par collisions multiples dans une chambre à haute température ( $1100^\circ C$ ) (Surface Ionisation Ion Source, SIIS). Avec leur fort pouvoir d'érosion, elles sont réservées au SIMS dynamique.

Les sources à métal liquide (Liquid Metal Ion Source, LMIS) sont plus brillantes et permettent d'atteindre les meilleures résolutions latérales. Elles sont basées sur l'émission de champ à partir d'une pointe, généralement en tungstène, recouverte de métal liquide. Le gallium est l'un des plus utilisés. Sous l'effet d'un potentiel d'extraction de 5 à 10 keV, le métal liquide forme un cône de Taylor à l'extrémité de la pointe de tungstène, ce qui entraîne la formation d'un fin faisceau d'ions de taille de l'ordre de 10 nm (figure 4.5 (c)). Ces sources permettent d'atteindre de bonnes résolutions latérales de l'ordre de 200 nm, idéales pour l'imagerie. Les premières sources à métal liquide au gallium  $Ga^+$  ont été remplacées par des sources à l'or et clusters d'or  $Au_n^+$  [113] puis au bismuth  $Bi_n^+$  [114]. L'or et le bismuth ont l'avantage de ne présenter qu'un seul isotope contrairement au gallium. Un alliage AuGe avec un point de fusion à  $356^\circ C$  est utilisé

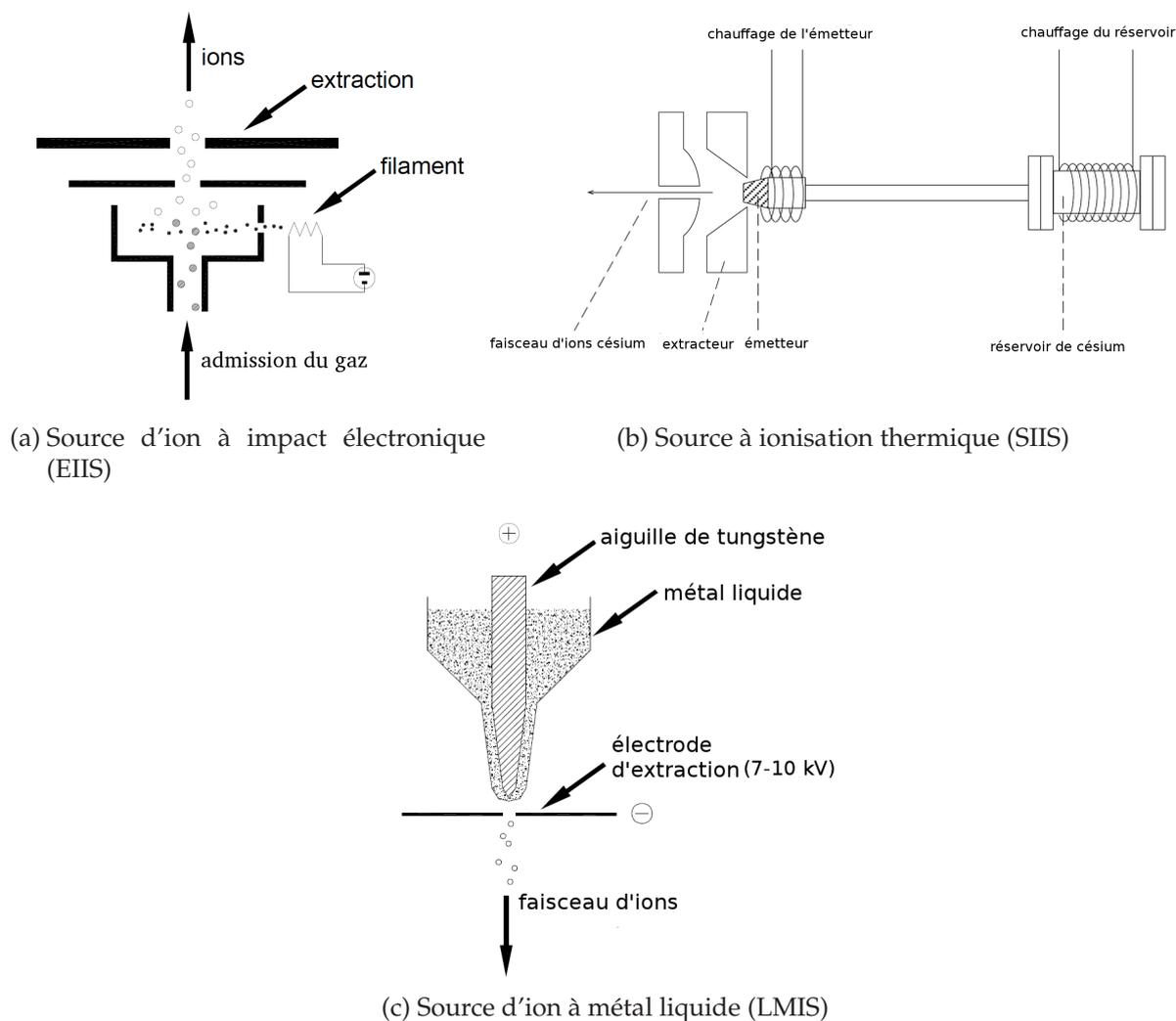


Figure 4.5: Quelques sources d'ions primaires.

pour les sources d'ions  $\text{Au}^+$ , tandis que le point de fusion du bismuth est égal à  $271^\circ\text{C}$  et celui des ions gallium à  $30^\circ\text{C}$ . Il existe des cluster d'or et de bismuth,  $\text{Au}_3^+$ ,  $\text{Au}_3^{++}$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_3^{++}$ ,  $\text{Bi}_7^{++}$  . . . . Il a été montré que le rendement d'ions secondaires augmente avec la masse de l'ion primaire et qu'il est encore amélioré avec des ions polyatomiques tels que des clusters d'atomes. Comparées à l'or, les sources bismuth émettent des clusters plus gros avec des courants ioniques plus élevés [114]. La figure 4.6 reporte les mesures réalisées par F. Kollmer. Pour simplifier les comparaisons, les signaux des espèces monoatomiques ont été normalisés à 100%.

Les sources  $\text{C}_{60}^+$  présentent également un bon rendement mais la taille du faisceau (3000 nm contre 100 à 200 pour  $\text{Bi}_n^+$  ou  $\text{Au}_n^+$ ) pénalise la résolution latérale.

D'autres sources polyatomiques ou de clusters d'ions existent [111]. De résolution latérale moindre, elles permettent généralement de maximiser la résolution en pro-

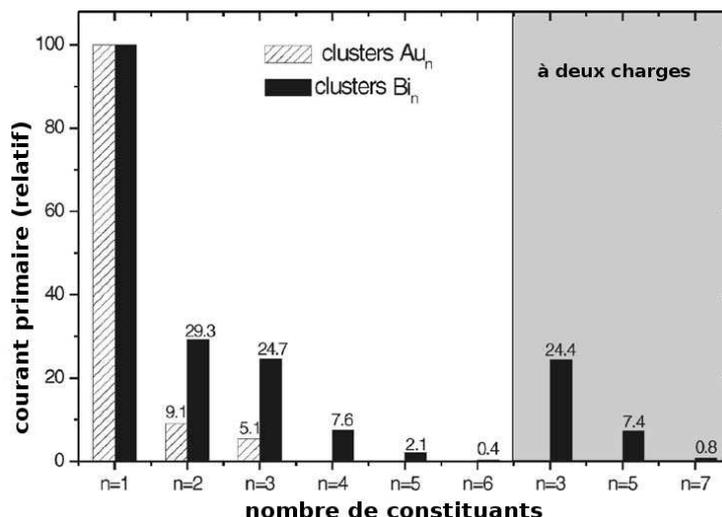


Figure 4.6: Courants primaires selon l'ion ou cluster d'ion primaire dans le cas de l'or et du bismuth.

fondeur. Elles sont aussi connues pour être plus adaptées à l'analyse de composés organiques. Les premières sources développées étaient de type  $SF_5^+$  [115, 116]. Les sources au fullerène  $C_{60}^+$  [117] sont performantes pour la plupart des analyses sur des composés organiques mais présentent l'inconvénient que le carbone s'accumule facilement en surface. Elles ont été remplacées rapidement par les sources de clusters d'ions gazeux (en anglais : Gas Cluster Ion Gun, abrégé GCIG) d'argon  $Ar_n^+$  ( $n = 60-3000$ ) [118, 119, 120] qui ont des propriétés exceptionnelles. Ces sources sont très stables et permettent d'améliorer encore la résolution en profondeur avec une analyse plus superficielle moins destructrice. Les clusters d'argon présentent comme avantages une interaction chimique faible avec les surfaces analysées ainsi qu'une éjection de matière faible. Leurs seuls inconvénients sont le phénomène de relocalisation (déplacement des atomes les uns par rapport aux autres) et une faible ionisation, qui peuvent être résolus en choisissant correctement l'angle d'incidence et l'énergie. Le tableau 4.3 donne une comparaison des performances suivant le type de source. Les sources métal liquide sont de loin les plus performantes, que ce soit en termes de brillance ou de résolution latérale.

### La chambre d'analyse et le porte-échantillon

La chambre d'analyse est maintenue sous un vide poussé (idéalement de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar et typiquement de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar au cours de nos mesures). Le vide de la chambre conditionne la qualité d'analyse.

La platine porte-objet utilisée (figure 4.7) permet d'introduire simultanément plusieurs échantillons afin d'en faire les analyses successives. Son intérêt réside également

CHAPITRE 4 : Analyse des profils de diffusion par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires en temps de vol (ToF-SIMS)

Source	EISS (impacte électronique)	SIIS (ionisation de surface)	LMIS (métal liquide)	GCIS (clusters de gaz)
Espèces	Ar, Xe, O <sub>2</sub> , SF <sub>5</sub>	Cs	Ga, In, Au, Bi...	Ar
Énergie des ions	0,2 - 10 keV	0,2 - 20 keV	2 - 30 keV	1-100 eV par atome
Courant du faisceau	5 μA	30 μA	2 μA	information manquante
Brillance (A sr <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	1	10 <sup>3</sup>	10 <sup>7</sup>	information manquante
Courant "cible"	100 nA	100 nA	30 nA	100 pA
Taille du spot	5 μm	1 μm	0,1 μm	30 μm
Application	SIMS dynamique	érosion (SIMS dynamique)	SIMS statique	SIMS statique

Tableau 4.3: Comparaison des sources primaires d'ions [121].

dans la possibilité de positionner exactement la surface de l'échantillon.

L'échantillon est plaqué par l'arrière pour s'assurer que sa surface est bien dans le plan focal de l'appareil (dans le cas d'échantillons plans bien-entendu). Plusieurs échantillons peuvent être placés sur la même platine. L'introduction dans la chambre se fait *via* un sas d'insertion, intégré au bâti du ToF-SIMS lui-même. L'axe de la colonne primaire (*i.e.* du faisceau primaire d'ions) forme un angle de 45° avec la surface de la platine. La platine peut être inclinée de ± 5° pour ramener dans le plan focal un échantillon qui n'y serait pas.

Sous l'effet du bombardement des ions primaires à des énergies comprises entre 10 et 30 keV, une partie de la matière est expulsée sous forme de particules : atomes seuls, fragments de molécules, clusters. Seulement 1% de cette matière est ionisée. Pour obtenir l'extraction des ions secondaires, une différence de potentiel (2 kV) est appliquée entre le porte-objet et une électrode d'extraction placée au dessus et percée en son centre pour laisser passer le faisceau d'ions secondaires (figure 4.8).

Les ions secondaires extraits sont ensuite accélérés sous l'effet d'un champ électrique avant de passer dans le tube de vol. Ce potentiel d'extraction, de l'ordre de 2 kV en valeur absolue (positif pour extraire les espèces négatives et inversement) , peut être ajusté sur le ToF-SIMS<sup>5</sup> (contrairement aux modèles précédents).

Sous l'effet d'une différence de potentiel  $U$ , les ions acquièrent une énergie cinétique  $E_c$  telle que :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot U \quad (4.1)$$

En considérant que la vitesse  $v$  d'une particule de charge  $z$  se déplaçant dans le tube

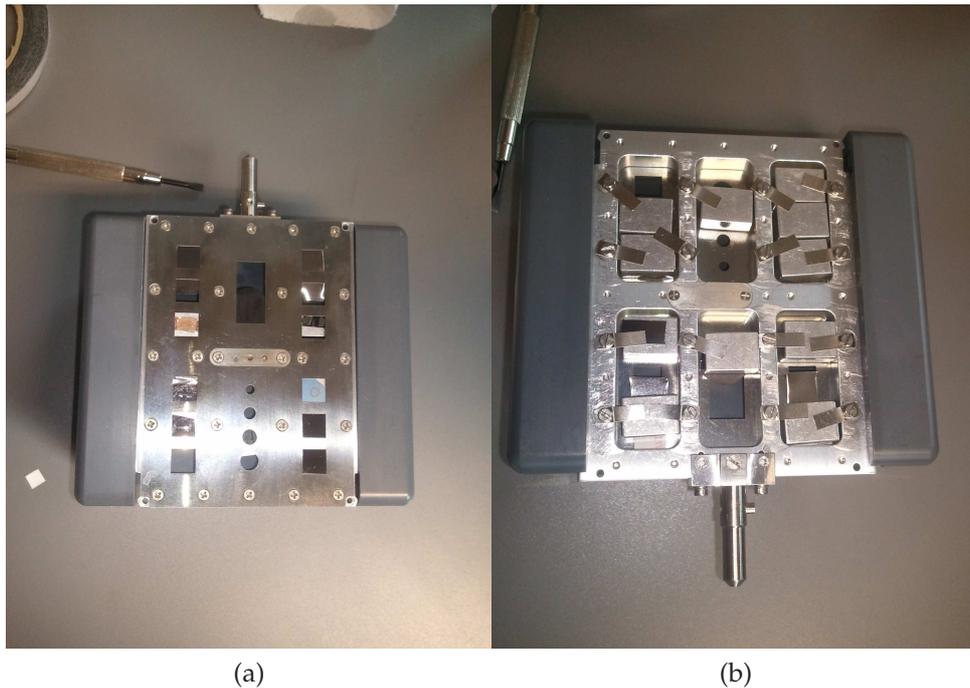


Figure 4.7: Platine porte-échantillon du SIMS. Jusqu'à dix-huit échantillons peuvent y être placés. Sur la face supérieure (a), au milieu, se trouvent la cage de Faraday et une mire pour les réglages du faisceau. Sur la face inférieure (b), les échantillons sont fixés à l'aide de cales.

de vol de longueur  $L$  est constante, on peut écrire :

$$\frac{m}{z} = 2U \left( \frac{t}{L} \right)^2 \quad (4.2)$$

La masse est proportionnelle au carré du temps de vol. Aussi, après libération des espèces chargées dans le tube de vol en l'absence de champ électrique ou magnétique, des ions de masses différentes sont collectés à des temps différents. Les ions légers sont détectés en premier alors que les plus lourds arrivent plus tard. La séparation des masses se fait en enregistrant, pour un événement donné, la succession temporelle des arrivées des ions secondaires. La source primaire est pulsée, avec des pulses de 1 à quelques nanosecondes et une fréquence de répétition de l'ordre de 10 kHz. Le temps zéro du spectromètre est celui de l'impact du pulse de particules primaires sur l'échantillon. La distance parcourue par les ions secondaires est de l'ordre de 2 mètres, ce qui correspond à un temps de vol supérieur à la microseconde. Dans ces conditions, la durée de cycle (en anglais : cycle-time) conditionne la plage de  $m/z$  analysée : plus la durée de cycle est élevée, plus il est possible d'analyser des espèces de masse élevée. En pratique nous avons travaillé avec une durée de cycle de  $50 \mu\text{s}$ , permettant d'analyser des particules de rapport  $m/z$  jusqu'à environ 200 u.

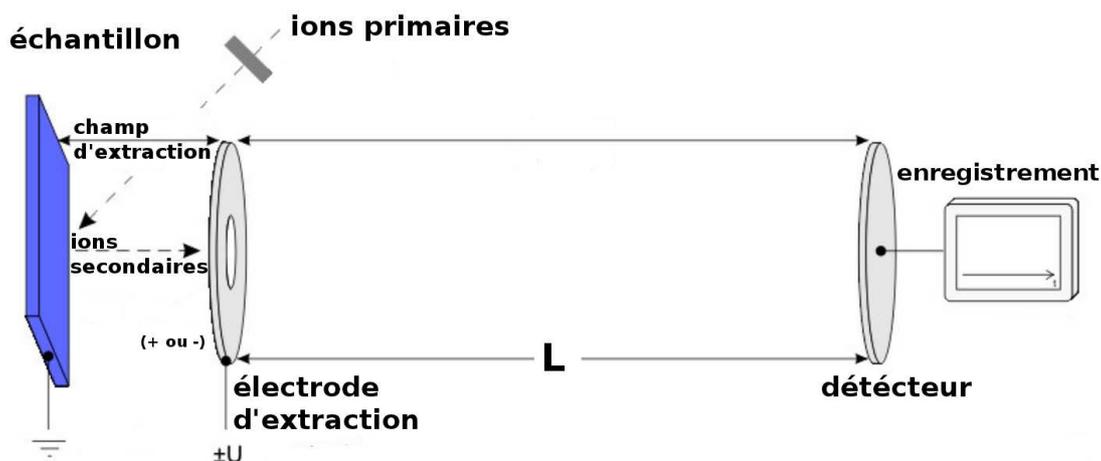


Figure 4.8: Extraction des ions secondaires.

Le pouvoir de résolution d'un tel dispositif est donné par :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (4.3)$$

En pratique, la résolution massique est essentiellement limitée par le fait que des ions de même rapport  $m/z$  peuvent ne pas atteindre le détecteur au même instant, (a) du fait de la durée de l'impulsion des ions, (b) de l'épaisseur de la zone où s'effectue l'ionisation, (c) de la distribution initiale en énergie cinétique. L'effet de la durée de l'impulsion peut être atténué en diminuant la durée de celle-ci ou en maximisant la longueur du tube.

La distribution spatiale des ions au moment de leur formation se traduit par une dispersion en énergie cinétique puisqu'ils ne subissent pas les effets de la tension d'accélération sur la même distance. Lorsque les ions sont formés en phases gazeuses ou par désorption, ils possèdent une distribution en énergie cinétique qui s'ajoutera à l'énergie cinétique communiquée par la tension d'accélération. Le réflecteur électrostatique (appelé encore miroir électrostatique ou réflectron) permet de corriger ces dispersions énergétiques. Ce dispositif est constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires définissant une zone où règne un champ électrique qui s'oppose à la pénétration des ions jusqu'à leur imposer de rebrousser chemin avant d'atteindre le détecteur (figure 4.9).

Les ions de plus fortes énergies cinétiques pénétreront plus profondément dans le réflecteur électrostatique et parcourront par conséquent un trajet plus long que les ions les moins énergétiques. La tension du réflectron est ajustée de telle sorte que les ions les plus rapides et ceux les plus lents arrivent simultanément au niveau du détecteur.

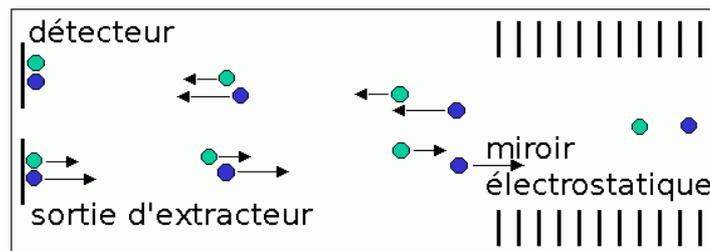


Figure 4.9: Principe de fonctionnement du réflectron.

### Le système de détection

La détection se fait à l'aide d'un multiplicateur d'électrons. Le système de détection du ToF-SIMS<sup>5</sup> est constitué d'une galette de microcanaux (microchannel plate) pour la conversion des ions en électrons, d'un scintillateur pour la conversion des ions en photons et d'un photomultiplicateur qui est placé à l'extérieur de la chambre à vide. Un deuxième système de détection est utilisé pour l'analyse des électrons secondaires, ce qui permet d'obtenir une image d'électrons secondaires en plus des images d'ions secondaires. Ce mode d'analyse auxiliaire est utilisé pour le réglage de l'alignement du faisceau.

Un défaut majeur des détecteurs d'ions est leur temps mort. Il peut considérablement affecter la quantification des isotopes. Ce temps est le temps dont doivent être séparés deux événements différents pour être discernés par le détecteur. Il est principalement dû au retour à l'équilibre du scintillateur. Lorsqu'il n'y a pas de superposition de masse pour une masse nominale donnée, la correction de Poisson permet de corriger l'effet de temps mort [122]. Le temps mort du spectromètre ToF-SIMS<sup>5</sup> est d'environ 30 ns (de l'ordre de grandeur des impulsions utilisées). Si un ion supplémentaire atteint le détecteur au cours de cet intervalle, il ne sera pas détecté. Il est possible de calculer la probabilité d'un tel événement à partir des ions détectés et du nombre de coups / de points de mesure.

L'intensité corrigée  $I_{ion}$  d'un pic est donnée par la relation suivante :

$$I_{ion} = -N \ln \left( 1 - \frac{I_{exp}}{N} \right) \quad (4.4)$$

où  $I_{exp}$  est l'intensité expérimentale et  $N$  le nombre de coups.

L'erreur statistique sur le signal corrigé est :

$$\Delta I_{ion} = \sqrt{\frac{N I_{exp}}{N - I_{exp}}} \quad (4.5)$$

Cette correction est d'autant plus indispensable que les pics sont intenses. Elle est efficace et suffisante pourvu que les pics soient peu saturés. La figure 4.10 illustre le cas où la correction n'est pas suffisante.

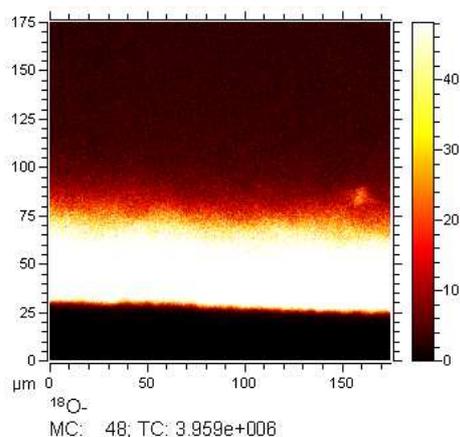


Figure 4.10: Cartographie des ions secondaires ( $^{18}\text{O}^-$ ) sur la tranche d'un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  en mode bunch (champ de vue :  $175 \mu\text{m}$  ( $512 \text{ pixels} \times 512 \text{ pixels}$ ), nombre de coups :  $1,79 \times 10^6$ ). La forte concentration en oxygène  $^{18}\text{O}$  près de la surface de l'échantillon provoque la saturation du détecteur. Aucune information quantitative ne peut être obtenue dans cette zone.

### Compensation de charge

Dans le cas particulier d'échantillons isolants, les effets de charge peuvent considérablement modifier le potentiel de surface, rendant l'analyse difficile voire impossible. Pour pallier cette difficulté récurrente pour les méthodes d'imagerie par faisceau chargé, la métallisation de la surface n'est pas la plus adaptée car elle peut masquer la surface. Une autre solution consiste à déposer une grille métallique sur l'échantillon, laissant libre les zones à analyser. La solution retenue consiste à bombarder la surface de l'échantillon au cours de l'analyse avec un faisceau d'électrons de faible énergie. Une source pulsée d'électrons de faible énergie (environ 18 eV) est utilisée pour la compensation de charge.

Un exemple de cycle de mesure avec compensation de charge est indiqué figure 4.11.

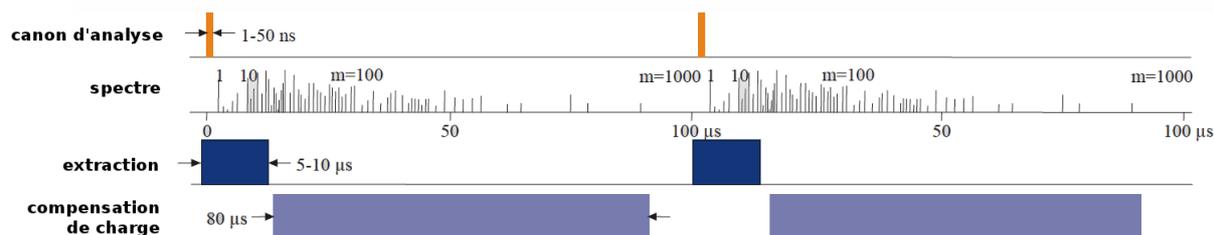


Figure 4.11: Séquence d'analyse utilisée avec compensation de charge.

### Contrôle du faisceau d'analyse et différents modes d'analyse

Le spectromètre ToF-SIMS<sup>5</sup> du PRAS est équipé d'une source d'ions bismuth ( $\text{Bi}_n^{m+}$ ) de 25 keV pour l'analyse. Le canon ionique (en anglais : Liquid Metal Ion Gun, abrégé par la suite LMIG) est composé d'un ensemble d'éléments qui permettent de produire un faisceau d'ions contrôlé à partir de la source d'ions bismuth LMIS.

Différents éléments permettent de contrôler le faisceau ionique. Pour produire un faisceau continu d'intensité comprise entre 1 et 2  $\mu\text{A}$ , l'extracteur d'ions primaires impose une tension d'extraction comprise entre 7000 et 11000V. Le suppresseur (tension comprise entre 0 et 2000V) permet d'ajuster avec précision ce courant (compris entre 0,3 et 2  $\mu\text{A}$ , classiquement de 1,05  $\mu\text{A}$ ). Un pré-modulateur (pre-chopper) permet de découper des impulsions dans le faisceau continu d'ions. De cette manière, la source primaire est pulsée à une fréquence de l'ordre de 10 kHz. Un modulateur (chopper) permet de sélectionner les ions d'une masse choisie. Le couplage de ces deux éléments est illustré figure 4.12. Il est ainsi possible de travailler avec un faisceau d'ions  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$  ou  $\text{Bi}_3^{2+}$ . Il est possible de produire d'autres types de clusters ( $\text{Bi}_4^+$ ,  $\text{Bi}_5^+$  ...) en modifiant les réglages. Un ensemble d'ouvertures, filtres et lentilles électromagnétiques permet de focaliser le faisceau et de balayer la surface.

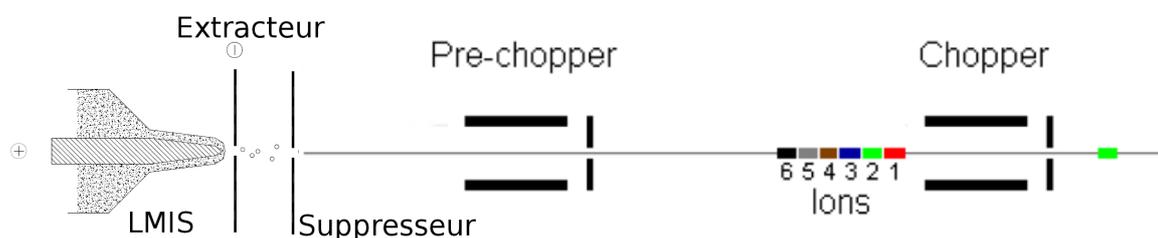


Figure 4.12: Principe du filtre électrodynamique du LMIG composé d'un pré-modulateur et d'un modulateur.

Selon le réglage des différents éléments du canon ionique, différents modes d'analyse sont définis :

- le "bunch", destiné à la spectrométrie et l'imagerie (résolution massique élevée, résolution latérale moyenne),
- le "collimaté", destiné à l'imagerie (meilleure résolution latérale et résolution massique nominale),
- le "burst-alignement" ou "crossover" destiné à l'imagerie rapide (bonne résolution latérale et résolution massique nominale),
- le "burst mode" destiné à la spectrométrie et l'imagerie (bonnes résolutions latérale et massique).

Ces modes diffèrent principalement par la longueur et l'intensité du pulse d'ions primaires et par les résolutions spatiale et massique qui peuvent être atteintes. On peut

considérer que les deux modes principaux sont le mode "bunch" et le mode "burst", le premier utilisant un pulse d'ions primaires court, le second se basant sur un pulse long. Les modes "collimaté", "burst-alignement" et "burst mode" sont alors trois variantes du mode "burst". Le tableau 4.4 donne les caractéristiques obtenues avec une source au bismuth pour chacun de ces modes. La figure 4.13 les schématise et la figure 4.14 présente des spectres de masse obtenus.

Mode	Bunch	Collimaté	Burst Alignement	Burst Mode
Résolution latérale	2 $\mu$ m	<150 nm	<350 nm	<350nm
Résolution massique (m=29)	> 8000	masse nominale	masse nominale	5000
Ions par impulsion	250-1000	20	400	40
Durée du pulse	<0,7 ns	100 ns	100 ns	1,5 ns

Tableau 4.4: Caractéristiques d'analyses selon le mode d'analyse au bismuth (source : documentation de Ion-ToF).

**Bunch Mode** Ce mode donne la meilleure résolution massique et la meilleure sensibilité (figure 4.16). Le système pulsé classique (figure 4.13 (a)) produit des pulses de 10 à 20 ns par découpe d'un faisceau continu Afin de réduire la durée du pulse, le paquet d'ions est compressé à l'aide d'un système électrodynamique appelé groupeur (buncher). Ce système permet de comprimer les pulses initiaux à des durées inférieures à 700 ps (la largeur du pulse est mesurée par rapport au pic de l'hydrogène : elle correspond à sa largeur à mi-hauteur) pratiquement sans perte d'ions, ce qui conduit à des pulses très courts et très intenses (figure 4.13 (b)). De ce fait, la résolution massique est maximisée mais pour ne pas dégrader la surface à cause de l'intensité du faisceau, celui-ci est défocalisé, entraînant une perte de résolution latérale (figure 4.15 (a)).

**Mode collimaté** Dans ce cas, des impulsions de 100 ns sont découpées dans le faisceau continu. Ce mode (non représenté) donne la meilleure résolution latérale au détriment de la résolution massique (nominale) et de la statistique de mesure. Il est très similaire au mode "Burst-alignement".

**Burst-alignement** Ce mode donne le meilleur compromis entre intensité et résolution latérale au détriment de la résolution massique, nominale (figures 4.13 (c) 4.15 (b)). C'est un mode d'imagerie courant. Comparé au mode collimaté, le faisceau est plus intense, améliorant significativement la statistique de mesure. Le faisceau est légèrement défocalisé pour ne pas dégrader la surface mais la résolution latérale reste bonne.

**Burst Mode** Ce mode donne le meilleur compromis entre résolution massique et résolution latérale au détriment de la sensibilité. Un pulse de 100 ns est découpé une seconde fois à l'aide d'un "découpeur de salve" (Burst Blanker) en une série de 1 à 10

pulses de 1,5 ns (figures 4.15 (c) et 4.13 (c)).

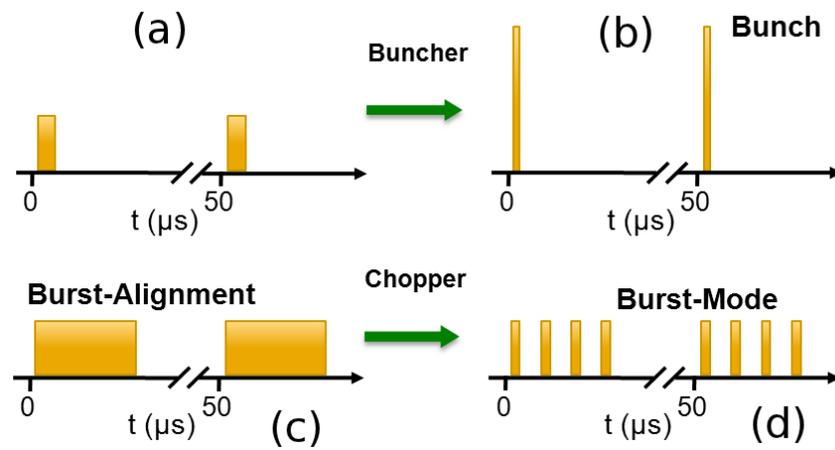
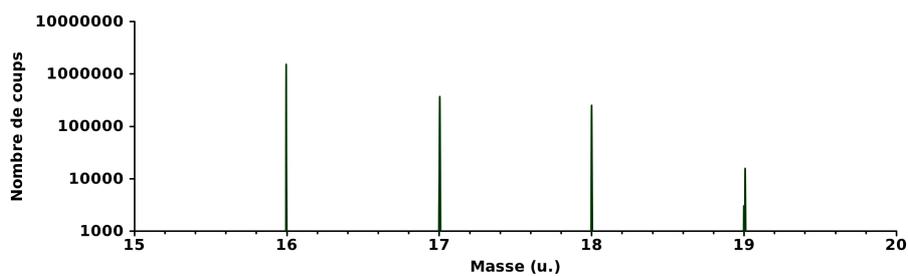
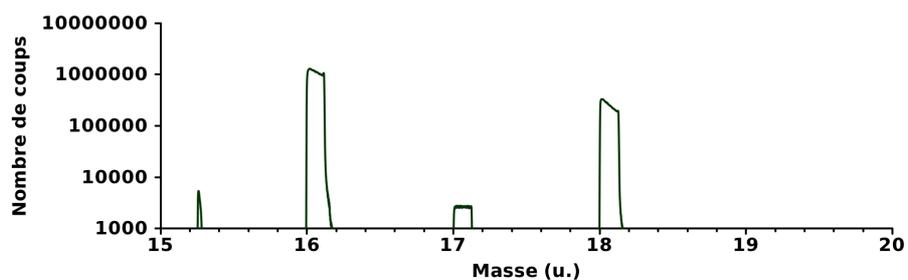


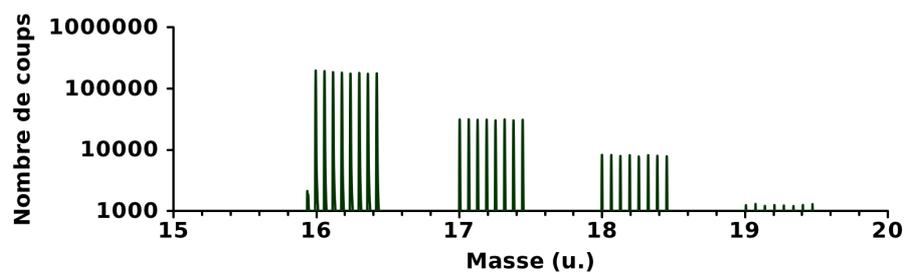
Figure 4.13: Illustration des différents modes.



(a)

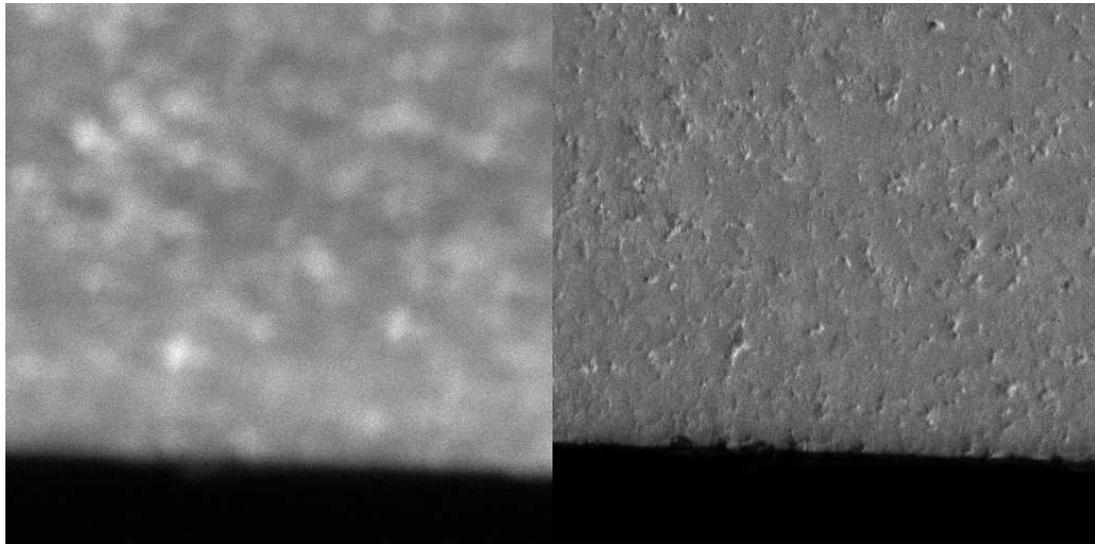


(b)



(c)

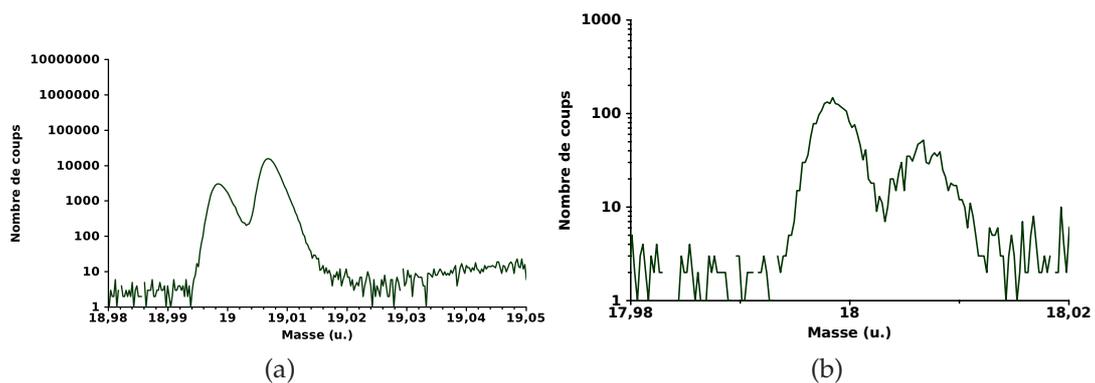
Figure 4.14: Détails de différents spectres de masse (a) en bunch mode, (b) en burst alignment, (c) en burst mode 8 pulses.



(a) nombre total de coups :  $1,11 \times 10^7$

(b) nombre total de coups :  $3,06 \times 10^7$

Figure 4.15: Cartographie du signal ionique total, (a) en bunch mode, (b) en burst mode 8 pulses. La résolution latérale dans le second cas est bien meilleure car le faisceau est plus focalisé. (champ de vue :  $175 \mu\text{m}$  ( $512 \text{ pixels} \times 512 \text{ pixels}$ ))



(a)

(b)

Figure 4.16: La résolution massique permet de séparer (a) les ions fluor  $\text{F}^-$  des ions hydroxyde marqué  $^{18}\text{OH}^-$  (mode bunch) ou encore (b) les ions  $^{18}\text{O}^-$  de l'eau (mode burst 8 impulsions).

### Contrôle du faisceau d'érosion

Le faisceau d'analyse au bismuth est adapté pour l'analyse statique de la surface mais sa vitesse d'érosion est quasiment nulle. Comme expliqué précédemment, il est possible de construire une cartographie tridimensionnelle en alternant une étape d'analyse de surface au bismuth et une étape d'érosion à l'aide d'une source de césium  $\text{Cs}^+$  ou de dioxygène à impact électronique  $\text{O}_2^+$ . Dans le cas de nos analyses, la source au césium s'impose puisque nous analysons l'oxygène.

L'étape d'érosion peut être entrelacée avec l'acquisition des spectres (figure 4.17 (a)). Elle peut aussi se dérouler après une étape d'analyse (figure 4.17 (b)) consistant en l'acquisition de plusieurs spectres.

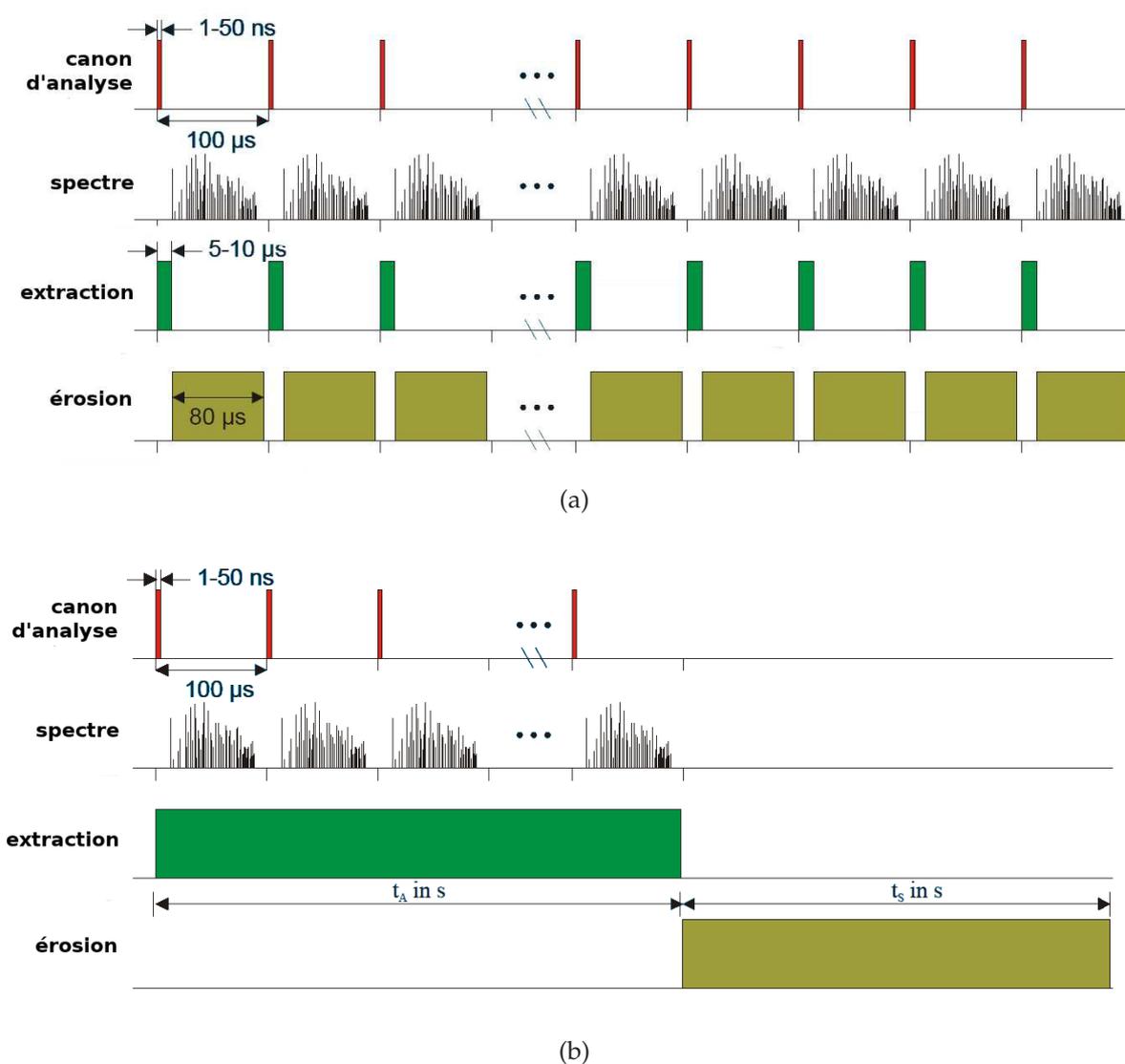


Figure 4.17: Séquences d'analyse utilisées : (a) le mode entrelacé et (b) le mode non-entrelacé.

#### 4.1 Présentation de la spectrométrie de masse des ions secondaires

---

La taille du faisceau d'érosion est de l'ordre de la dizaine de micron. Il balaye la surface afin de creuser un cratère. Pour une taille de  $300\ \mu\text{m}$  de côté, la vitesse d'érosion est de l'ordre de  $0,5\ \text{nm/s}$  en utilisant un faisceau de  $2\ \text{keV}$ . Elle dépend du matériau érodé. Pour un matériau homogène, il est généralement fait l'hypothèse d'une vitesse d'érosion constante. Après mesure de la profondeur totale du cratère et en connaissance de la durée totale d'érosion, le temps d'érosion est converti en profondeur. Des résolutions en profondeur inférieures au nm peuvent être obtenues bien que le phénomène de relocalisation (déplacement d'atomes au voisinage de leur position initiale) soit préjudiciable à la résolution en profondeur. Le cratère creusé sur un échantillon est présenté figure 4.18.

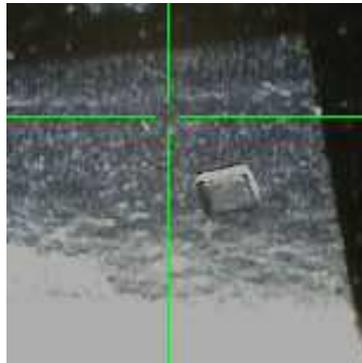


Figure 4.18: Macro-photographie du cratère d'érosion ( $300\ \mu\text{m}$  de côté) sur un échantillon.

## 4.2 Application à l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des céramiques oxyde

L'appareil ToF-SIMS<sup>5</sup> présenté dans la partie précédente a été utilisé pour analyser des profils de diffusion de l'oxygène <sup>18</sup>O dans des céramiques oxyde. La procédure d'analyse mise en place est présentée dans le cas de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

### 4.2.1 Choix des masses suivies

La spectrométrie de masse en temps de vol apporte une quantité énorme d'informations qu'il peut être difficile d'interpréter. Même sur des échantillons inorganiques, les pics sont nombreux et peuvent être parfois attribués avec difficulté, la présence d'impuretés dans le matériau ou de pollution de la chambre d'analyse pouvant compliquer la tâche. Des techniques avancées d'acquisition et de traitement de données (Multivariate Data Analysis [123], G-SIMS [124]) permettent de faciliter le traitement, en particulier dans le cas de l'analyse d'échantillons complexes (biologie, géologie...). L'avantage majeur de l'analyse en temps de vol est de pouvoir analyser quasi-simultanément toutes les masses sur un intervalle choisi à partir de celle de l'hydrogène.

Comme nous l'avons précisé précédemment, la quantification par analyse SIMS est généralement délicate, du fait d'effet de matrice important. Elle se simplifie cependant pour l'étude d'isotopes pour lesquels on peut considérer que les rendements d'émission et les effets de matrices sont les mêmes. Les rapports isotopiques sont facilement obtenus à partir des intensités mesurées pour chaque masse après correction de Poisson. Néanmoins, le problème majeur lors de la détermination de ratios isotopiques par SIMS est de conserver une statistique de comptage suffisamment élevée de l'isotope minoritaire tout en évitant la saturation du détecteur par l'isotope majoritaire. Lorsque la fraction isotopique varie sur 2 voire 3 ordres de grandeur, il est difficile de minimiser son incertitude aux faibles valeurs. Également, il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas d'interférence massique entre les espèces choisies pour déterminer la fraction isotopique et d'autres espèces (pollutions par exemple).

Il est nécessaire de choisir convenablement les masses à suivre et les conditions d'analyse afin de déterminer un rapport isotopique  $\frac{^{18}\text{O}}{\text{O}_{\text{tot}}}$  fiable. En première approche, il est judicieux de suivre les masses relatives aux atomes <sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O mais ce choix n'est pas systématique. Il dépend du mode d'analyse, de la polarité, de l'intensité du faisceau d'analyse mais avant tout du matériau. Dans la suite, le choix des signaux caractéristiques est illustré dans le cadre de l'étude de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

Un spectre de masse obtenu sur un échantillon de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> est présenté figure 4.19.

## 4.2 Application à l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des céramiques oxyde

Il a été obtenu en mode bunch, ce mode étant le plus résolutif en masse et présentant la sensibilité la plus élevée. Ceci permet de faire un inventaire des masses disponibles.

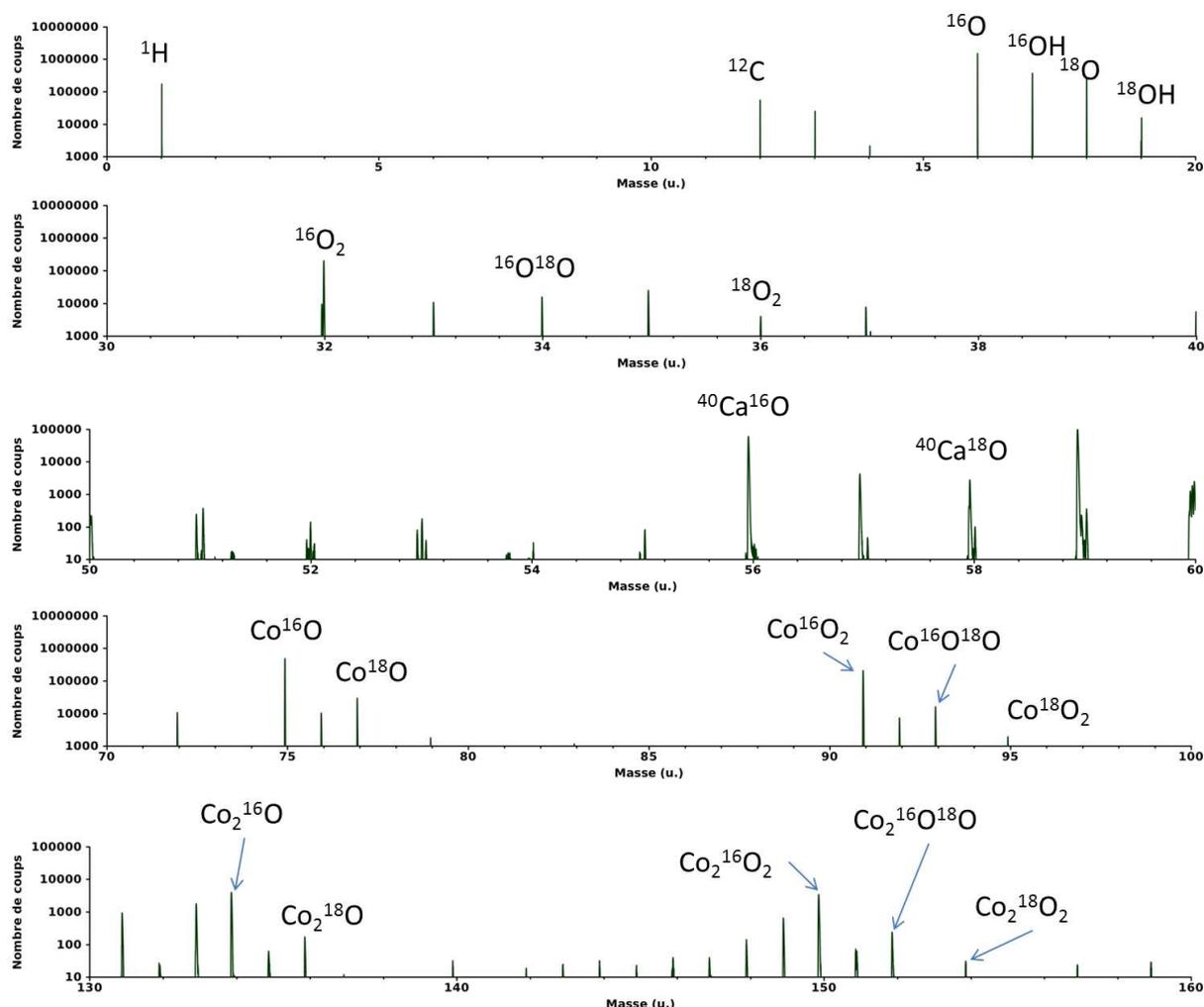


Figure 4.19: Spectre de masse de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  en polarité négative (mode bunch).

Il a été choisi initialement de ne travailler qu'en polarité négative car le rendement ionique des isotopes de l'oxygène est supérieur dans ce cas, du fait de la forte affinité électronique de l'oxygène. Les espèces identifiées sont indiquées sur le spectre.

Parmi ces espèces, seules certaines sont significatives : ce sont principalement les espèces  $\text{O}_i$ ,  $\text{Co}_n\text{O}_x$  et  $\text{Ca}_m\text{O}_y$ . La masse 1 est également visible car comme nous l'avons vu précédemment, il est difficile de s'affranchir des contaminations par l'hydrogène dans la chambre. Des hydroxydes  $\text{OH}^-$  se forment en surface par contamination. La masse  $^{12}\text{C}$  est observée. Des traces de fluor sont parfois visibles du fait de la sensibilité élevée de cet élément et ne doivent pas être confondues avec la masse  $^{18}\text{OH}$ . La pollution au fluor est vraisemblablement due à sa présence sous forme de traces dans les réactifs initiaux. Une bonne séparation des pics est observée. Le pic le plus intense correspond

à la masse 16 et justifie l'utilisation des pics relatifs aux isotopes  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  pour le calcul du rapport isotopique. Un risque de saturation est cependant possible.

On peut dans ce cas avoir recours à des signaux moins intenses tels que ceux relatifs aux masses 32 ( $^{16}\text{O}_2$ ), 34 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) et 36 ( $^{18}\text{O}_2$ ). Il faut cependant être prudent lors de ce choix. En effet, le signal associé à  $^{18}\text{O}_2$  apparaît au même  $m/z$  que  $^{12}\text{C}_3$  (respectivement 35,9983 et 36,0000). Il faudrait une résolution massique d'au moins 22000 pour distinguer ces deux espèces. Cet exemple est illustré figure 4.20 : la cartographie ionique de la masse 36 ressemble à la superposition des cartographies des espèces  $^{18}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ . L'utilisation des masses 32, 34 et 36 n'est donc pas possible dans ce cas.

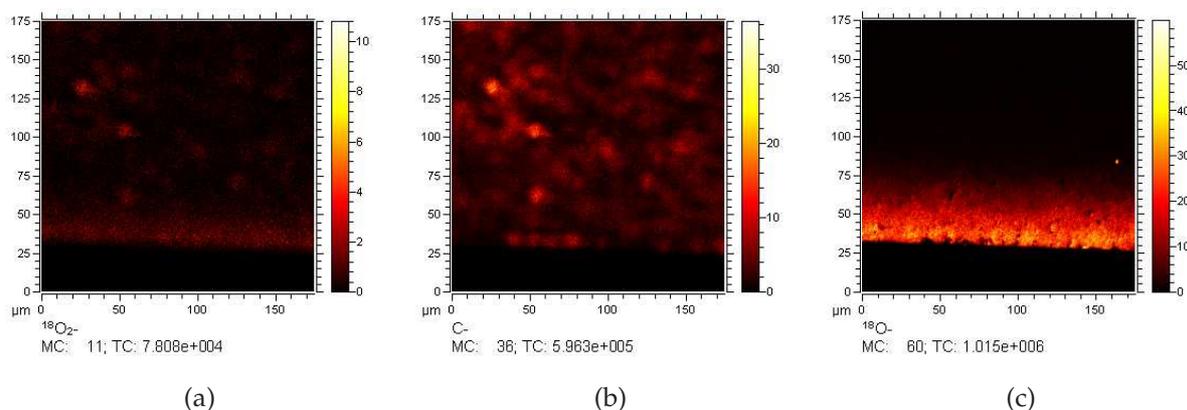


Figure 4.20: Cartographie des ions secondaires sur la tranche d'un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (a) du pic à  $m/z = 36,000$  (mode bunch), (b) de l'espèce  $^{12}\text{C}$  (mode bunch) et (c) de l'espèce  $^{18}\text{O}$  (burst mode). (champ de vue :  $300 \mu\text{m}$  ( $512 \text{ pixels} \times 512 \text{ pixels}$ ))

Le calcium présente plusieurs isotopes. Avec une abondance de 96,94% pour  $^{40}\text{Ca}$ , on peut utiliser l'espèce  $^{40}\text{CaO}$  (isotopes  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$  (56)  $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}$  (58)) pour calculer la fraction d'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Le cobalt naturel quant-à lui, ne présente qu'un seul isotope,  $^{59}\text{Co}$ . Ceci permet d'utiliser les espèces  $^{59}\text{CoO}$  (75 et 77),  $^{59}\text{CoO}_2$  (91, 93 et 95),  $^{59}\text{Co}_2\text{O}$  (134 et 136) et  $^{59}\text{Co}_2\text{O}_2$  (150, 152 et 154). Les difficultés généralement observées dans différentes conditions d'analyses sont résumées tableau 4.5.

Type d'espèces :	O	O <sub>2</sub>	<sup>40</sup> CaO	<sup>59</sup> CoO	<sup>59</sup> CoO <sub>2</sub>	<sup>59</sup> Co <sub>2</sub> O	<sup>59</sup> Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Bunch Bi <sup>+</sup> 1,05 μA	sature	sature	ok	sature	sature	ok	faible
Burst-Mode Bi <sup>+</sup>	ok	faible	faible	ok	-	-	-
Bunch Bi <sup>+</sup> 0,3 μA	sature	ok	ok	ok	ok	faible	-

Tableau 4.5: Difficultés généralement observées dans différentes conditions d'analyses pour différents types d'espèces sur des échantillons de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Pour éviter la saturation, on peut également changer la nature des ions primaires. Aussi, si la plupart des spectres que nous avons enregistrés ont été analysés avec des

## 4.2 Application à l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des céramiques oxyde

ions  $\text{Bi}^+$ , des faisceaux d'ions  $\text{Bi}_3^+$  ou  $\text{Bi}_3^{2+}$  ont été utilisés dans certains cas.

En pratique, les signaux relatifs aux isotopes  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$  de l'oxygène, exempts de saturation lors de l'acquisition en burst-mode 8 pulses ont été utilisés pour tracer la majeure partie des profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Dans les cas où les signaux de  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  ne sont pas exploitables (acquisition en bunch mode par exemple) ce sont d'autres signaux caractéristiques qui ont été utilisés ( $\text{CoO}$  ou  $\text{O}_2$  en "burst mode",  $\text{CoO}_2$  ou  $\text{Co}_2\text{O}$  en "bunch").

La saturation peut aussi être évitée en diminuant l'intensité du faisceau primaire. Dans ce cas, les réglages du faisceau doivent être corrigés en conséquence (alignement, focalisation).

La figure 4.21 illustre la correspondance des profils déterminés à l'aide de divers signaux caractéristiques (non-saturés) dans plusieurs conditions d'analyse. Dans tous les cas, une bonne superposition a été systématiquement obtenue entre les profils déterminés à partir de ces différents signaux caractéristiques. Celui présentant la meilleure statistique sera utilisé pour affiner les paramètres de transport.

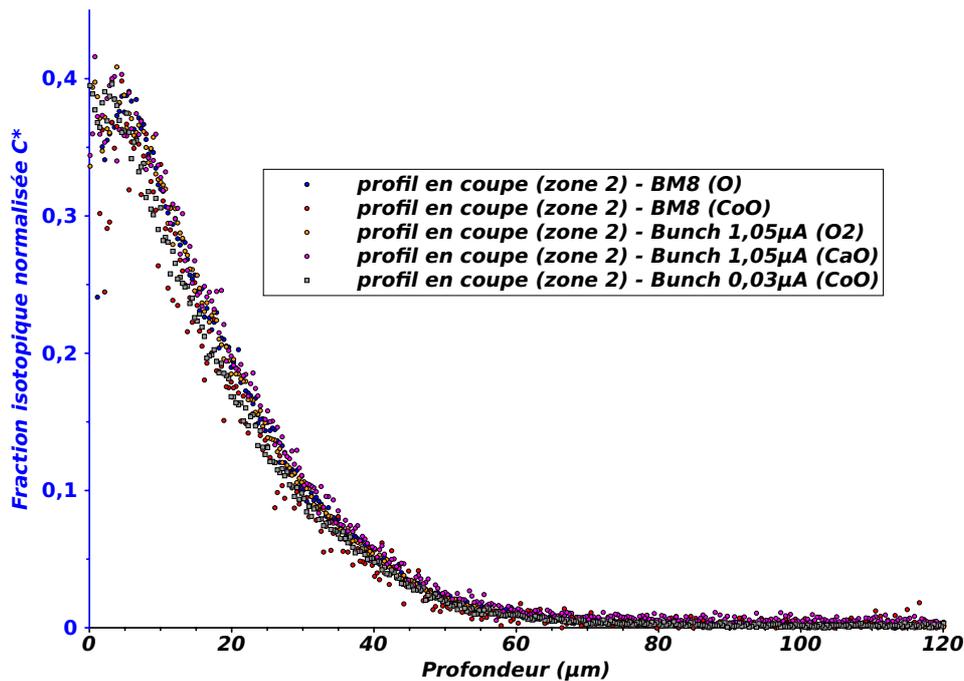


Figure 4.21: Exemple de correspondance des profils en coupe déterminés dans différents modes et en utilisant les signaux non saturés de différentes espèces. Les profils ont été enregistrés sur un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  échangé à  $600^\circ\text{C}$  pendant 718 minutes sous 226 mbar de dioxygène.

#### 4.2.1.1 Obtention du rapport isotopique à partir des masses communément choisies

Les calculs présentés sont valables dans le cas de signaux peu ou pas saturés après application de la correction de Poisson.

A la surface d'un échantillon, la probabilité  $p_s(M_i)$  de rencontrer l'isotope  $M_i$  dans la famille de l'élément  $M$  est égale à la fraction isotopique  $c_i$  de cet isotope en surface. La probabilité de rencontrer l'ion secondaire  $M_i^-$  de l'isotope  $M_i$  dans la famille des ions secondaires  $M^-$  est elle-même égale à la fraction isotopique  $c$  de cet isotope en surface. L'intensité du signal  $S_{M_i^-}$  relatif à l'isotope  $M_i$  d'un élément  $M$  est donc proportionnelle à la probabilité  $p_s(M_i)$  de rencontrer  $M_i$  :

$$S_{M_i^-} = \gamma_{M_i} \cdot p_s(M_i) = c_i \quad (4.6)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^n p_s(M_i) = 1 \quad (4.7)$$

Le facteur  $\gamma_{M_i}$  dépend des rendements d'ionisation et de transmission de  $M_i$ .

On considère que pour l'ensemble des isotopes de  $M$  :

$$\gamma_{M_i} = \gamma_M \forall i \quad (4.8)$$

Dans le cas de l'oxygène, le calcul de la fraction isotopique  $c$  de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  à partir des signaux relatifs à  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$  (on néglige l'isotope  $^{17}\text{O}$  car  $p_{nat}(^{17}\text{O}) = 0,00038 \ll p_{nat}(^{18}\text{O})$ ), ou de ceux relatifs aux espèces  $X^{18}\text{O}$  et  $X^{16}\text{O}$  ( $^{18}\text{OH}$  et  $^{16}\text{OH}$  ou  $\text{Co}^{18}\text{O}$  et  $\text{Co}^{16}\text{O}$  par exemple) est transparent :

$$S_{^{16}\text{O}^-} = \gamma_{\text{O}} \cdot p_s(^{16}\text{O}) = \gamma_{\text{O}} \cdot (1 - c) \quad (4.9)$$

$$S_{^{18}\text{O}^-} = \gamma_{\text{O}} \cdot p_s(^{18}\text{O}) = \gamma_{\text{O}} \cdot c \quad (4.10)$$

et donc :

$$c = p_s(^{18}\text{O}) = \frac{S_{^{18}\text{O}^-}}{S_{^{18}\text{O}^-} + S_{^{16}\text{O}^-}} = \frac{S_{X^{18}\text{O}^-}}{S_{X^{18}\text{O}^-} + S_{X^{16}\text{O}^-}} \quad (4.11)$$

Dans le cas des espèces où l'on trouve 2 atomes d'oxygène, il est nécessaire de faire intervenir une loi binomiale dans le calcul. Dans le cas du dioxygène par exemple, on doit considérer le triplet  $^{16}\text{O}_2$  -  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  -  $^{18}\text{O}_2$ . En effet les probabilités de formation d'un

## 4.2 Application à l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène 18 dans des céramiques oxyde

---

ion constitué de deux atomes d'oxygène s'expriment :

$$p(^{16}\text{O}_2^-) = (1 - c)^2 \quad (4.12)$$

$$p(^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-) = 2 \cdot c \cdot (1 - c) \quad (4.13)$$

$$p(^{18}\text{O}_2^-) = c^2 \quad (4.14)$$

donc :

$$S_{^{16}\text{O}_2^-} = \gamma_{\text{O}_2} \cdot (1 - c)^2 \quad (4.15)$$

$$S_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-} = \gamma_{\text{O}_2} \cdot 2 \cdot c \cdot (1 - c) \quad (4.16)$$

$$S_{^{18}\text{O}_2^-} = \gamma_{\text{O}_2} \cdot c^2 \quad (4.17)$$

or :

$$(1 - c)^2 + 2 \cdot c \cdot (1 - c) + c^2 = 1 \quad (4.18)$$

donc :

$$S_{^{16}\text{O}_2^-} + S_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-} + S_{^{18}\text{O}_2^-} = \gamma_{\text{O}_2} \quad (4.19)$$

Lorsque la concentration en oxygène  $^{18}\text{O}$  est faible, la statistique sur la mesure de  $^{18}\text{O}_2$  est faible. Le calcul de  $c$  à l'aide de la relation suivante (déduite à partir des relations précédentes) permet de maximiser la précision sur la fraction isotopique d'oxygène  $^{18}\text{O}$  :

$$c = \frac{S_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-}}{2 \sqrt{S_{^{16}\text{O}_2^-}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{S_{^{16}\text{O}_2^-} + S_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-} + S_{^{18}\text{O}_2^-}}} \quad (4.20)$$

### 4.3 Analyses des profils de diffusion en profondeur et en coupe

Les ToF-SIMS de nouvelle génération permettent l'analyse en profondeur (figure 4.22 (a)). Cependant, les vitesses d'érosion restent faibles et sont bien inférieures aux longueurs de diffusion de l'oxygène marqué dans nos matériaux. Ainsi, pour la céramique  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , l'érosion d'un cratère de  $300\mu\text{m}$  de côté sur  $5\mu\text{m}$  prend presque 3 heures. Pour des longueurs de diffusion supérieures à  $10\mu\text{m}$ , une autre méthode d'analyse, développée par Richard Chater et John Kilner à l'Imperial College de Londres est l'analyse du profil de diffusion en coupe (line-scan) [125] (figure 4.22 (b) ).

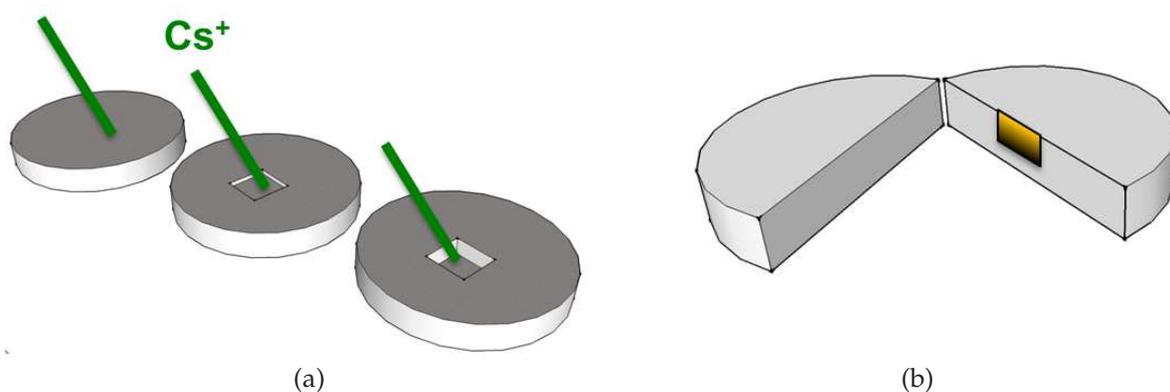


Figure 4.22: Principe d'acquisition du profil de diffusion par analyse (a) en profondeur, (b) en coupe.

L'échantillon est, dans ce cas, découpé perpendiculairement à sa surface. En pratique, deux tranches de l'échantillon sont découpées à la scie diamantée au cœur de celui-ci, fixées bord à bord à la cire puis polies miroir comme indiqué au 3.2.1.2. Un échantillon prêt à être analysé est présenté figure 4.23 (b). La précision de l'analyse en coupe est fortement liée à la résolution latérale du faisceau et le mode burst s'impose pour l'analyse. La question est moins cruciale pour l'analyse en profondeur mais c'est également le mode burst qui a été retenu.

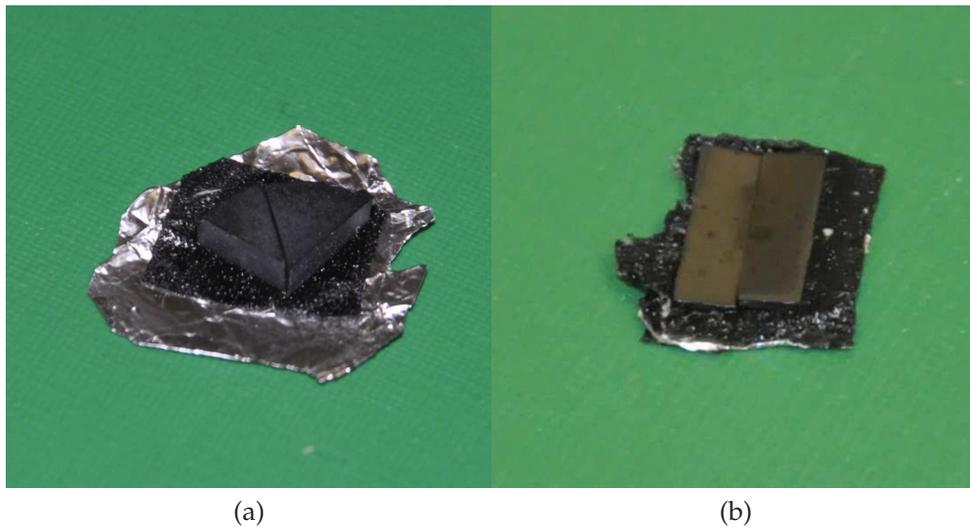
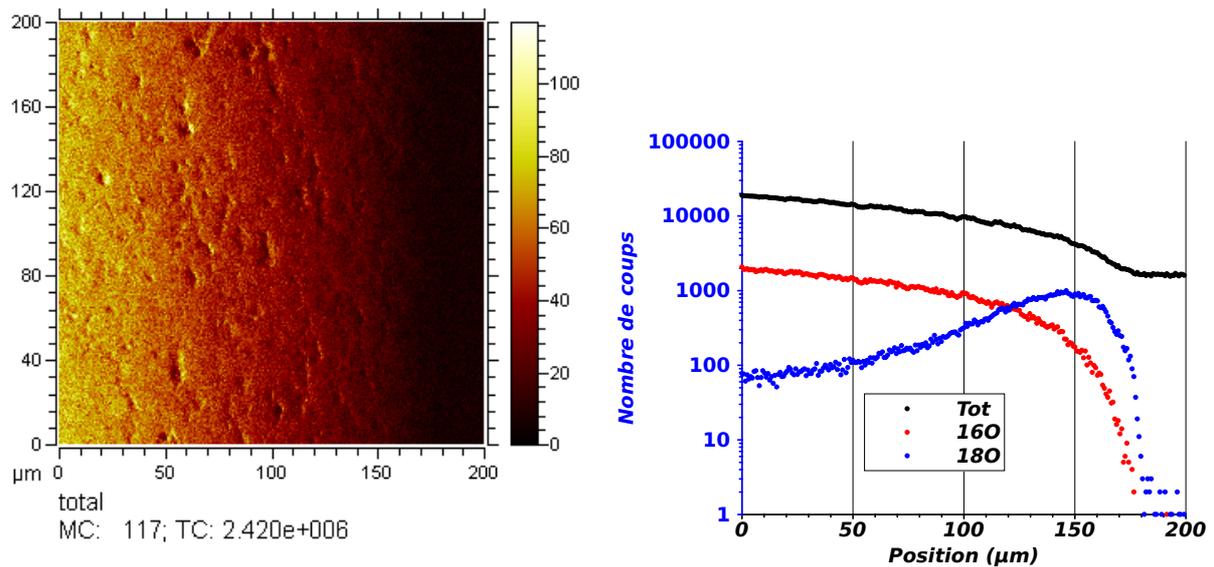


Figure 4.23: Échantillons (a) pour l'analyse en profondeur après échange, (b) pour l'analyse en coupe. Ce dernier est poli au  $1/4\mu\text{m}$  et collé sur son support avant analyse.

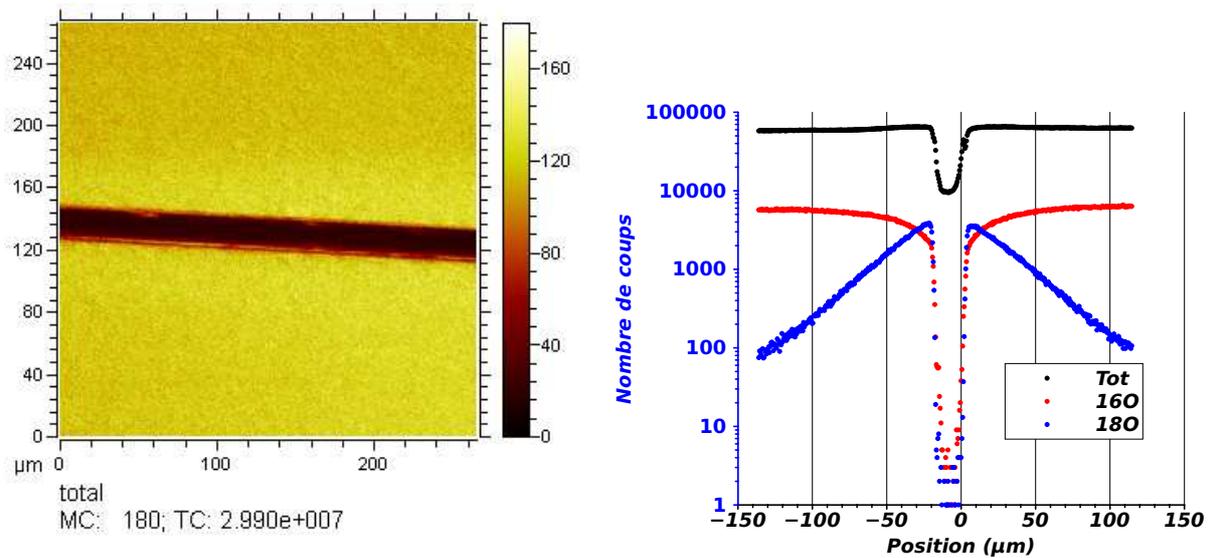
L'intérêt d'accoler bord-à-bord deux tranches est illustré figure 4.24 (a). L'analyse en coupe brute présentée montre la chute du signal total lors de l'analyse du bord d'un échantillon. Pour limiter la diminution du signal ionique au bord de l'échantillon, celui-ci doit être accolé à un matériau de conductivité électronique proche, idéalement le même. L'exemple d'un échantillon accolé à un échantillon similaire est présenté à la figure 4.24 (b). Deux profils symétriques peuvent être obtenus de cette manière.

Les échantillons à analyser sont, de préférence, introduits la veille du jour d'analyse. Un étuvage (en anglais : *bake-out*) préalable de l'appareil est aussi avantageux. Il permet, par chauffage de l'enceinte d'analyse, de désorber les gaz en surface des échantillons et de limiter le risque de détection d'artefacts par les pollutions. Les échantillons sont fixés sur la platine à l'aide des cales adaptées (*cf.* figure 4.7 (b) ). La surface des échantillons est nettoyée avec soin à l'aide d'un papier imbibé d'éthanol absolu puis avec de l'air sous pression. La platine est introduite dans le sas de l'appareil.

Le protocole d'analyse est différent selon le mode d'analyse, en profondeur ou en coupe.



(a) (champ de vue : 200  $\mu\text{m}$  (256 pixels  $\times$  256 pixels), nombre total de coups :  $2,42 \times 10^6$ )



(b) (champ de vue : 265  $\mu\text{m}$  (512 pixels  $\times$  512 pixels), nombre total de coups :  $2,99 \times 10^7$ )

Figure 4.24: Cartographie du signal ionique total et profil en coupe correspondant (a) d'un échantillon sans-accolement, (b) d'un échantillon constitué de l'accolement de deux tranches.

### 4.3.1 Analyse de profil en profondeur

Après échange isotopique, aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire pour l'analyse en profondeur. Comme l'analyse en profondeur est longue, une seule zone est analysée par échantillon. Pour s'affranchir des effets de bord qui compliqueraient l'interprétation de l'analyse, la méthode du beam gating est utilisée [85] : l'analyse par le faisceau de bismuth est conduite en parallèle de l'érosion par le faisceau de césium sur une zone réduite au centre du cratère. Une zone de  $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ , éloignée des bords de l'échantillon est décapée par le faisceau de césium 2 keV. L'analyse est conduite sur une zone réduite ( $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ) centrée sur la zone décapée. Le mode entrelacé (figure 4.17 (a) ) est utilisé. La zone d'analyse est échantillonnée sur  $128 \times 128$  pixels (10 coups par pixel). L'analyse est conduite avec le faisceau d'ions  $\text{Bi}^+$  soit en mode burst mode à 8 impulsions, soit en mode bunch. Comme la résolution latérale n'est pas un impératif lors de l'acquisition d'un profil en profondeur, l'utilisation du mode bunch se justifie dans certains cas car, par sa sensibilité élevée, ce mode permet d'avoir des informations pertinentes sur la surface. En règle générale, le mode burst pulsé est mis en œuvre. Le spectre de masse est étalonné sur les masses de signaux non-saturés connus. Les signaux  $\text{C}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{16}\text{OH}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{OH}^-$ ,  $\text{Co}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{Co}^{18}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Co}_2^{16}\text{O}^-$ ,  $\text{Co}_2^{18}\text{O}^-$ ,  $^{16}\text{O}_2^-$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Co}^{16}\text{O}^-$  et  $\text{Co}^{18}\text{O}^-$  sont suivis.

Dans le cas de l'analyse en mode bunch, les signaux relatifs aux espèces  $\text{Ca}^{16}\text{O}^-$ ,  $\text{Ca}^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{Co}^{16}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Co}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{Co}^{18}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Co}_2^{16}\text{O}^-$ ,  $\text{Co}_2^{18}\text{O}^-$  sont également suivis.

Il est vérifié que les signaux qui serviront à la détermination de la fraction isotopique ne saturent pas (correction de Poisson inférieure à 30%) sachant qu'on peut limiter le phénomène de saturation dans une certaine mesure comme indiqué au paragraphe 4.2.1. Une différence d'intensité entre le premier pic d'une salve et les suivants peut être observée lorsque le signal est intense. Seule l'intensité du premier pic est correcte [97]. En effet, les pics suivants sont moins intenses car le détecteur n'a pas le temps de revenir à l'équilibre. Dans ce cas, une simple correction statistique telle que la correction de Poisson n'est pas suffisante. Comme la fraction isotopique sur les profils enregistrés varie sur 2 à 3 ordres de grandeur, l'isotope majoritaire en surface (typiquement  $^{18}\text{O}$ ) est minoritaire en profondeur. Il peut saturer le détecteur lors de l'analyse en surface tandis que l'isotope complémentaire peut saturer le détecteur lors de l'analyse en profondeur. Nous avons donc choisi généralement d'intégrer les signaux seulement sur le premier pic de la série de 8 impulsions (figure 4.25 (a)). Ceci est bien entendu préjudiciable à la statistique de comptage mais est compensé par l'augmentation du temps de comptage. Dans les cas où le détecteur n'est saturé par aucun des deux isotopes sur toute la longueur du profil, nous avons décidé d'intégrer les signaux sur l'ensemble des pics

de la série de 8 impulsions (figure 4.25 (b)).

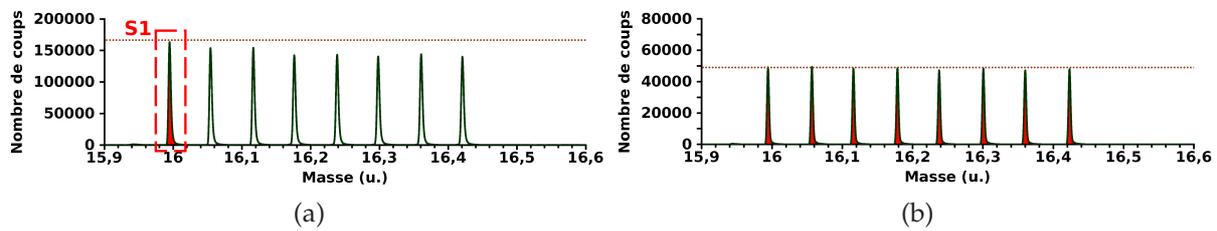


Figure 4.25: Détail du spectre de masse (a) le détecteur est saturé lors de l'arrivée de la première impulsion d'ions secondaires, (b) le détecteur n'est pas saturé.

Dans le premier cas :  $S_{16O^-} = 8 \cdot S_1$ , dans le second :  $S_{16O^-} = \sum_{i=1}^8 S_i$

Les données brutes sont enregistrées afin de pouvoir les traiter de nouveau si nécessaire. La correction de Poisson est appliquée sur l'ensemble du spectre. Les profils en profondeur de chaque masse suivie sont exportés pour le traitement de données (figure 4.26 (a)).

#### 4.3.1.1 Conversion du temps d'analyse en profondeur d'analyse

Une fois l'analyse effectuée, on obtient une information en fonction du temps d'érosion. La conversion du temps d'érosion en profondeur (figure 4.26 (b) ) est simplement effectuée en mesurant la profondeur totale du cratère formé par profilométrie et en considérant la vitesse d'érosion  $v$  comme constante. Cette dernière dépend de l'intensité du faisceau d'érosion  $I$ , du rendement de pulvérisation  $Y$ , de la densité du matériau  $D$  et de la surface d'érosion  $S$  :

$$v = \frac{I \times Y}{D \times S} \quad (4.21)$$

Elle est de l'ordre de 0,5-0,7 nm/s pour les cobaltites  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  et  $Ba_2Co_9O_{14}$  sous un faisceau de césium de 2 keV et d'intensité de 150 nA.

Les mesures de profondeur des cratères et de rugosité de surface ont été faites au moyen d'un profilomètre mécanique KLA Tencor Alpha-Step IQ. Ce profilomètre mécanique est disponible depuis 2010 à l'Unité Matériaux et Transformations (UMR CNRS 8207) voisine. Sa résolution (de l'ordre du nanomètre d'après le fabricant) est amplement suffisante pour effectuer les mesures de routine sur nos matériaux. Les conditions de mesure sont consignées dans le tableau 4.6. Un exemple de mesure est présenté figure 4.27.

Le cratère doit être à fond plat pour ne pas dégrader la résolution en profondeur [126]. Cependant, l'érosion par le faisceau de césium induit une rugosité au fond du cratère qui limite l'utilisation de ce mode à des profondeurs inférieures à  $10\mu m$  [125]. En

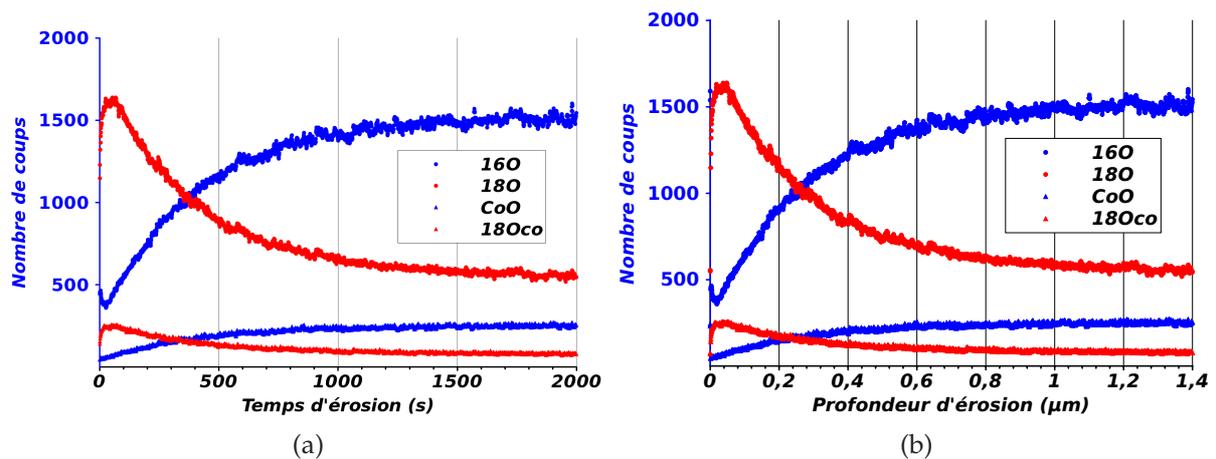


Figure 4.26: Profils en profondeur d'un échantillon de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  échangé à  $750^\circ\text{C}$  (a) en fonction du temps d'érosion, (b) en fonction de la profondeur d'érosion.

pratique, nous avons obtenu des cratères de profondeur inférieure à  $4\mu\text{m}$ . La rugosité en surface et celle du fond de cratère ont été mesurées lors de la mesure de la profondeur de chaque cratère. Nous n'avons pas noté de différence particulière entre la rugosité au fond du cratère et à la surface. Ceci s'explique du fait que la rugosité initiale des échantillons est de l'ordre de 10 à 20 nm pour  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et de l'ordre de 50 à 100 nm pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Mesure de la ...	...rugosité	...profondeur de cratère
Longueur du Scan	$400\mu\text{m}$	$600\text{-}700\mu\text{m}$
Gamme de sensibilité du capteur	$400\mu\text{m}$	$400\mu\text{m}$
Vitesse de déplacement de la pointe	$20\mu\text{m/s}$	$20\text{-}50\mu\text{m/s}$
Valley Bias	pointe	milieu

Tableau 4.6: Conditions de mesure utilisées par profilométrie mécanique.

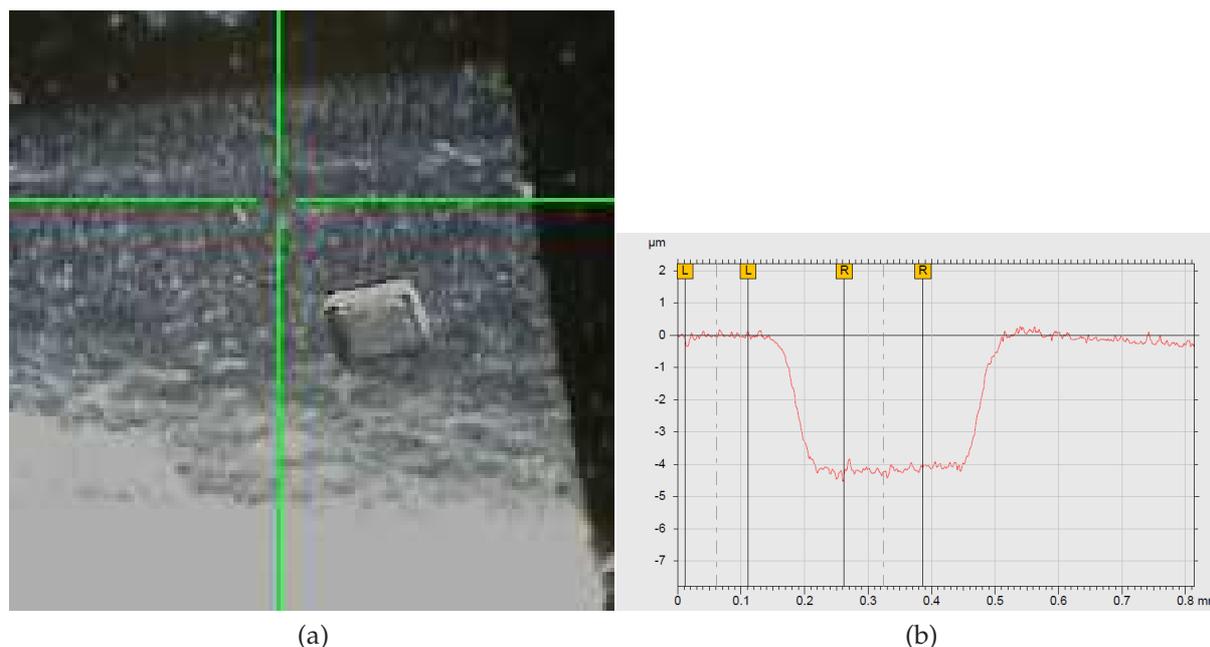


Figure 4.27: (a) Macrophotographie d'un cratère d'érosion ( $300\mu\text{m}$  de côté) après analyse en profondeur. (b) Profil de profondeur enregistré avec le profilomètre mécanique KLA Tencor Alpha-Step IQ.

### 4.3.2 Analyse de profil en coupe (Line-scan)

Cette technique nécessite une étape de préparation de l'échantillon par découpe de tranches perpendiculaires à la surface de diffusion.

L'analyse de profil en coupe est une mesure adaptée pour les échantillons présentant une grande longueur de diffusion (typiquement supérieure à  $20\ \mu\text{m}$ ) car la résolution latérale de cartographie SIMS (de l'ordre du dixième de micron) limite la précision de l'analyse en surface de l'échantillon (au bord de la coupe).

Après réglage du faisceau d'analyse (centrage du faisceau primaire, réglage de l'astigmatisme, mesure du courant), une acquisition grossière est faite. Cette analyse est conduite en "burst-mode" à 8 impulsions sur une zone large ( $500 \times 500\ \mu\text{m}$ ), éloignée des bords latéraux de l'échantillon pour pouvoir considérer lors de la simulation des profils que la diffusion est unidirectionnelle. Une zone plus large que la zone analyse ( $700\ \mu\text{m} \times 700\ \mu\text{m}$ ), et centrée sur celle-ci, est décapée par le faisceau de césium 2 keV (figure 4.28). Le mode entrelacé est utilisé. La zone d'analyse est échantillonnée sur  $128 \times 128$  pixels (1 coup par pixel). Les profils des masses  $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{16}\text{OH}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{OH}^-$  sont suivis en temps réel. Les signaux sont normalisés par rapport à celui de l'oxygène  $^{16}\text{O}^-$  (figure 4.29 (a)). Le décapage de la zone est poursuivi jusqu'à leur stabilisation afin d'éviter d'analyser la couche superficielle de l'échantillon qui n'est pas représentative de la composition de l'échantillon. La cartographie obtenue (figure 4.29

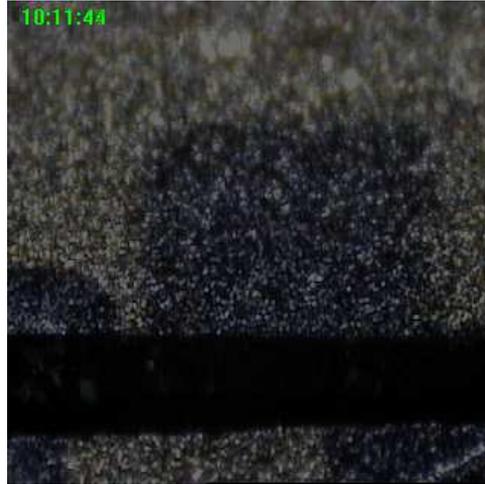


Figure 4.28: Image optique d'un échantillon au cours d'une analyse en coupe (champ de vue : 1,2 mm). On peut voir clairement la zone découpée par le faisceau de césium.

(b) ) permet d'estimer la longueur de diffusion et de choisir en conséquence la taille de la zone d'analyse utilisée par la suite.

L'acquisition des profils de diffusion est répétée sur plusieurs zones de l'échantillon. Chaque analyse est conduite en mode burst mode à 8 impulsions sur une zone adéquate (typiquement de 100 à 300 $\mu\text{m}$  de côté selon la longueur de diffusion) avec le faisceau d'ions  $\text{Bi}^+$ . Le mode entrelacé est choisi et une zone de 300 à 500 $\mu\text{m}$  de côté est découpée au cours de l'analyse par le faisceau de césium de 500 eV à 2 keV. La zone d'analyse est échantillonnée sur 512 $\times$ 512 pixels (5 coups par pixel). Entre 10 et 100 scans sont enregistrés successivement. Le taux de comptage dans ces conditions est généralement compris entre 10000 et 20000. Comme pour l'analyse en profondeur, le spectre de masse est étalonné sur les signaux non-saturés correspondant à des masses connues d'espèces monoatomiques. Le temps de cycle est compris entre 50 et 60 $\mu\text{s}$ . Les profils des masses  $\text{C}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{16}\text{OH}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{OH}^-$ ,  $^{16}\text{O}_2^-$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Co}^{16}\text{O}^-$  et  $\text{Co}^{18}\text{O}^-$  sont suivis. Les mêmes précautions sont prises que lors de l'analyse en profondeur pour ne pas saturer le détecteur. L'analyse est répétée sur un minimum de 100 scans, selon la statistique de comptage et le temps d'acquisition d'un scan. On vérifie que le rapport isotopique global de la zone analysée ne varie pas au cours de l'analyse, ce qui serait l'indice d'un mauvais décapage de la surface. Les données brutes sont enregistrées afin de pouvoir les traiter de nouveau. La correction de Poisson est appliquée sur l'ensemble du spectre. Pour chaque masse suivie, l'image ionique est intégrée par tranches selon l'axe de diffusion et les scans en ligne sont obtenus (figure 4.30) et exportés pour le traitement de données.

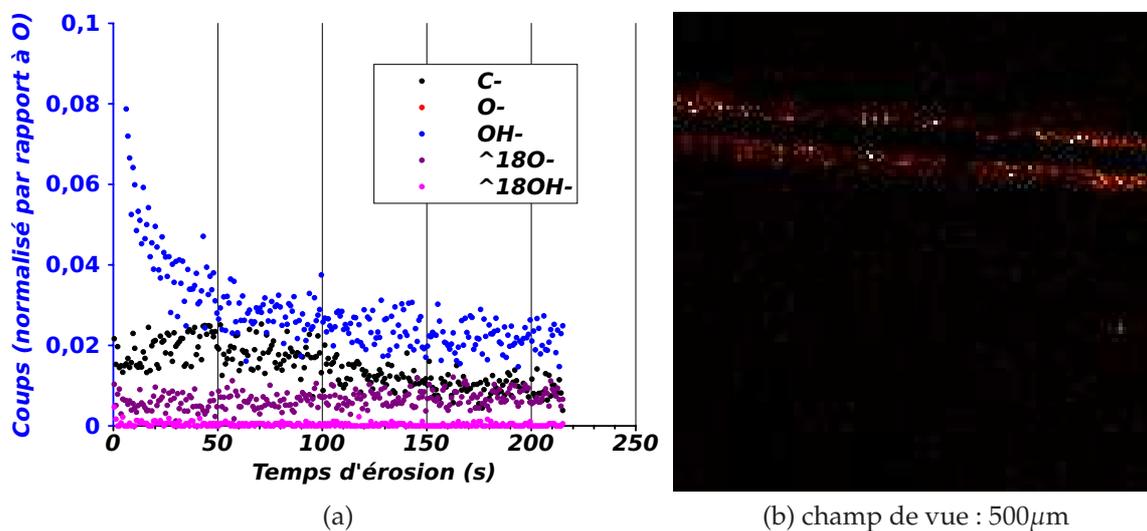


Figure 4.29: (a) Profil des masses  $C^-$ ,  $^{16}O^-$ ,  $^{16}OH^-$ ,  $^{18}O^-$  et  $^{18}OH^-$  lors du décapage de la surface d'un échantillon de  $Ba_2Co_9O_{14}$  échange à  $750^\circ C$  pendant 167400s. (b) Cartographie des ions secondaires  $^{18}O^-$  correspondante.

### 4.3 Analyses des profils de diffusion en profondeur et en coupe

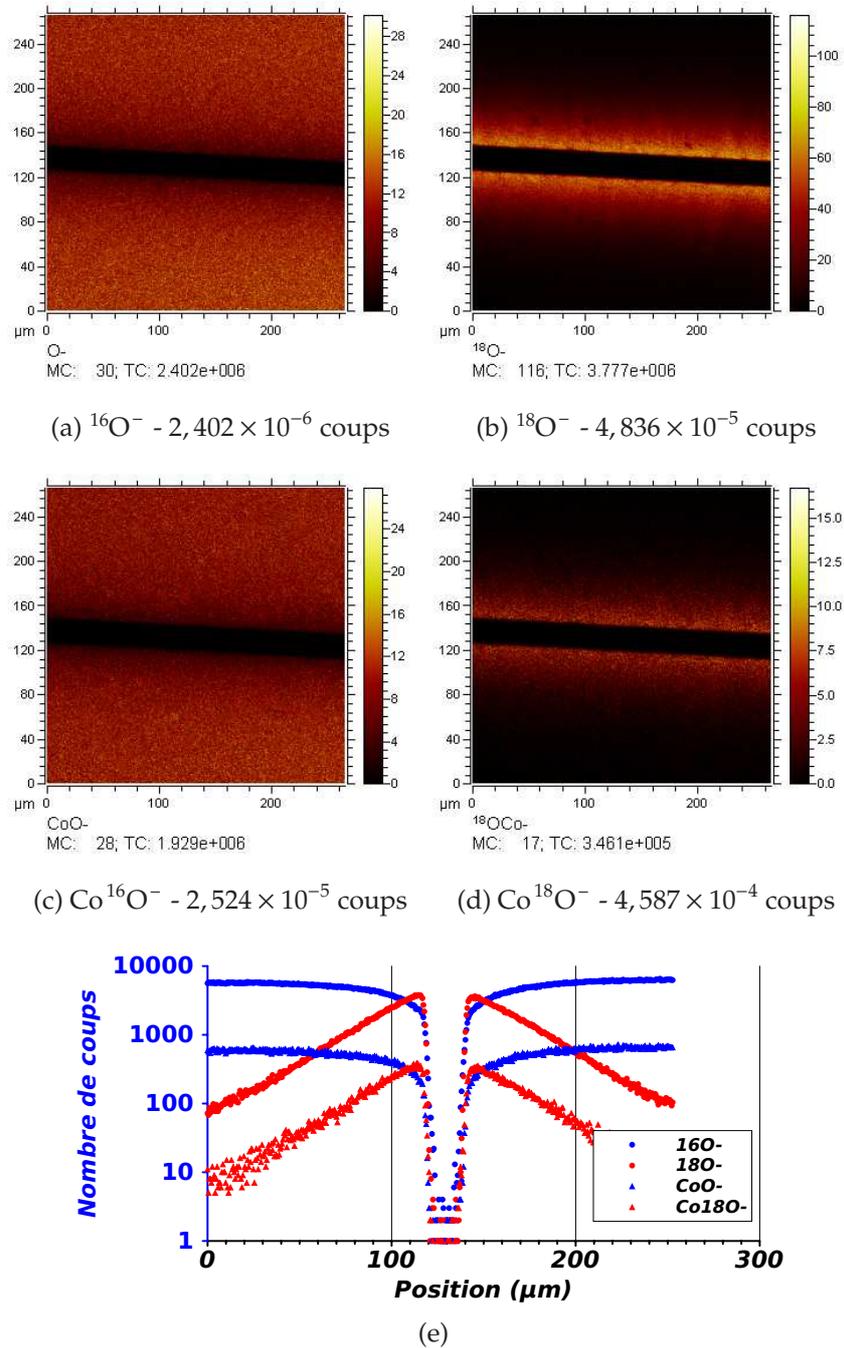


Figure 4.30: (a-d) Cartographies ioniques (champ de vue :  $265\mu\text{m}$ ) de la coupe d'un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  orienté. La nature de l'ion secondaire et le nombre total de coups sont indiqués sous chaque figure. (e) Scans en ligne correspondant (avec correction de Poisson).

## 4.4 Conclusion

Sur la base de cette étude préliminaire, les échantillons de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  préparés au chapitre 3 ont été analysés. Pour chaque échantillon, en plus d'une analyse en coupe, une analyse en profondeur a été réalisée afin de déterminer précisément la fraction isotopique en surface et vérifier la concordance des profils obtenus suivant les deux types d'analyse. Les temps d'échange ont été optimisés afin d'obtenir des statistiques de mesure suffisantes. Plusieurs profils (3 en général) en coupe sont systématiquement enregistrés sur différentes zones de l'échantillon puis superposés pour vérifier l'homogénéité de l'échange. Ils sont également superposés à un profil en profondeur afin de connaître avec plus de précision la position du bord de l'échantillon analysé en coupe. La plupart des analyses ont été réalisées à l'aide d'un faisceau  $\text{Bi}^+$ . Dans de rares cas, des faisceaux d'ions  $\text{Bi}_3^+$  ou  $\text{Bi}_3^{2+}$  ont été utilisés. Les rapports isotopiques sont calculés à partir des signaux relatif aux espèces  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$ , l'utilisation des espèces  $^{16}\text{O}_2^-$   $\text{Ca}^{16}\text{O}^-$   $\text{Co}^{16}\text{O}^-$  ou  $\text{Co}^{16}\text{O}_2^-$  et de leurs isotopes de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  ayant permis de contourner les effets de saturation du signal de l'oxygène dans quelques cas.

L'affinement de ces profils par comparaison avec l'équation de Crank a permis de déterminer les paramètres de transport ( $k^*$  et  $D^*$ ) de ces deux types de composés et leur évolution en fonction de la température. Les valeurs obtenues ont été comparées aux valeurs déterminées par relaxation de conductivité électrique et par la technique d'échange isotopique pulsé développée par Henny Bouwmeester. L'influence de la dimensionnalité de la structure a également été explorée. C'est l'objet du chapitre 5.



## Chapitre 5

# Propriétés de transport de l'oxygène dans les cobaltites $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les cobaltites de baryum,  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , et de calcium,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , sont prometteuses comme matériaux de cathode pour SOFC. Cependant si elles sont connues pour être de bons conducteurs électroniques avec des conductivités de  $240 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $650^\circ\text{C}$  pour la première et  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  pour la seconde, la mobilité des ions oxyde dans ces phases n'est pas démontrée.

La caractérisation des propriétés de transport de l'oxygène dans ces céramiques fait l'objet de ce chapitre.

La technique IEDP a d'abord été appliquée à  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  puis à  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et aux phases substituées au strontium  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0,1$  et  $0,2$ ). Les composés dérivés de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  présentant de meilleures performances que  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , pour ces premiers composés, les résultats de l'étude ont été comparés à des mesures de relaxation de conductivité électrique et des mesures d'échange isotopique pulsé. Enfin, l'effet de l'anisotropie de la structure sur le transport de l'oxygène a été examiné sur des céramiques orientées obtenues par pressage à chaud. La possibilité d'analyse de couches minces texturées a également été envisagée.

## 5.1 Transport de l'oxygène dans $Ba_2Co_9O_{14}$

### 5.1.1 Échange isotopique

Après plusieurs essais, les céramiques denses de  $Ba_2Co_9O_{14}$  préparées au chapitre 3, ont été échangées pendant plus de 46 heures à 648, 700 et 750°C, après un pré-traitement sous oxygène normal d'au moins 96 heures. Les conditions d'analyse sont regroupées dans le tableau 5.1.

Expérience	Temp. (°C)	P(O <sub>2</sub> ) (mbar)	Durée du pré-traitement (heures)	Durée d'échange <i>At</i> (minutes)	C <sub>18O</sub> (atmosphère)
BCO650	648	210	240	2860	0,79
BCO700	700	210	96	2765	0,80
BCO750	750	218	96	2790	0,80

Tableau 5.1: Conditions d'échange utilisées sur les céramiques denses de  $Ba_2Co_9O_{14}$ .

### 5.1.2 Profils de diffusion obtenus et discussion

Les profils de diffusion obtenus sont reportés figure 5.1. Les acquisitions de profil en coupe et en profondeur concordent dans tous les cas. Néanmoins, il n'a pas été possible de faire correspondre un profil calculé aux profils expérimentaux en utilisant le modèle de Crank (équation 2.31). Il semble qu'il y ait deux domaines : l'un proche de la surface, qui présente une concentration en oxygène <sup>18</sup>O plus importante, et l'autre à l'intérieur de la céramique.

Pour expliquer le comportement en surface nous avons en premier lieu suspecté une pollution de surface susceptible de limiter la diffusion. Le baryum étant un élément basique, la présence de carbonates en surface de la céramique a été envisagée. De plus, le frittage flash est effectué dans un moule en carbone graphite. Bien que ces céramiques aient subi un recuit à 800°C pendant 12 heures avant d'être utilisées, on ne peut pas exclure la présence de carbone résiduel. Afin de vérifier la présence de carbone en surface, nous avons tout d'abord réalisé avec Annick Rubbens une analyse par spectroscopie de diffusion Raman. Le spectre obtenu sur une pastille après échange isotopique (échantillon échangé à 750°C) est reporté sur la figure 5.2. La présence de deux bandes de faible intensité à 1090 et 1321  $cm^{-1}$ , qui peuvent être attribuées respectivement à des carbonates ou du carbone diamant, ne permet pas d'exclure la présence de pollutions carbonées sans pour autant la confirmer.

Dans l'hypothèse d'une carbonatation de la surface, les masses propres au carbone (C, C<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) ont également été suivies par SIMS en maximisant la sensibilité dans

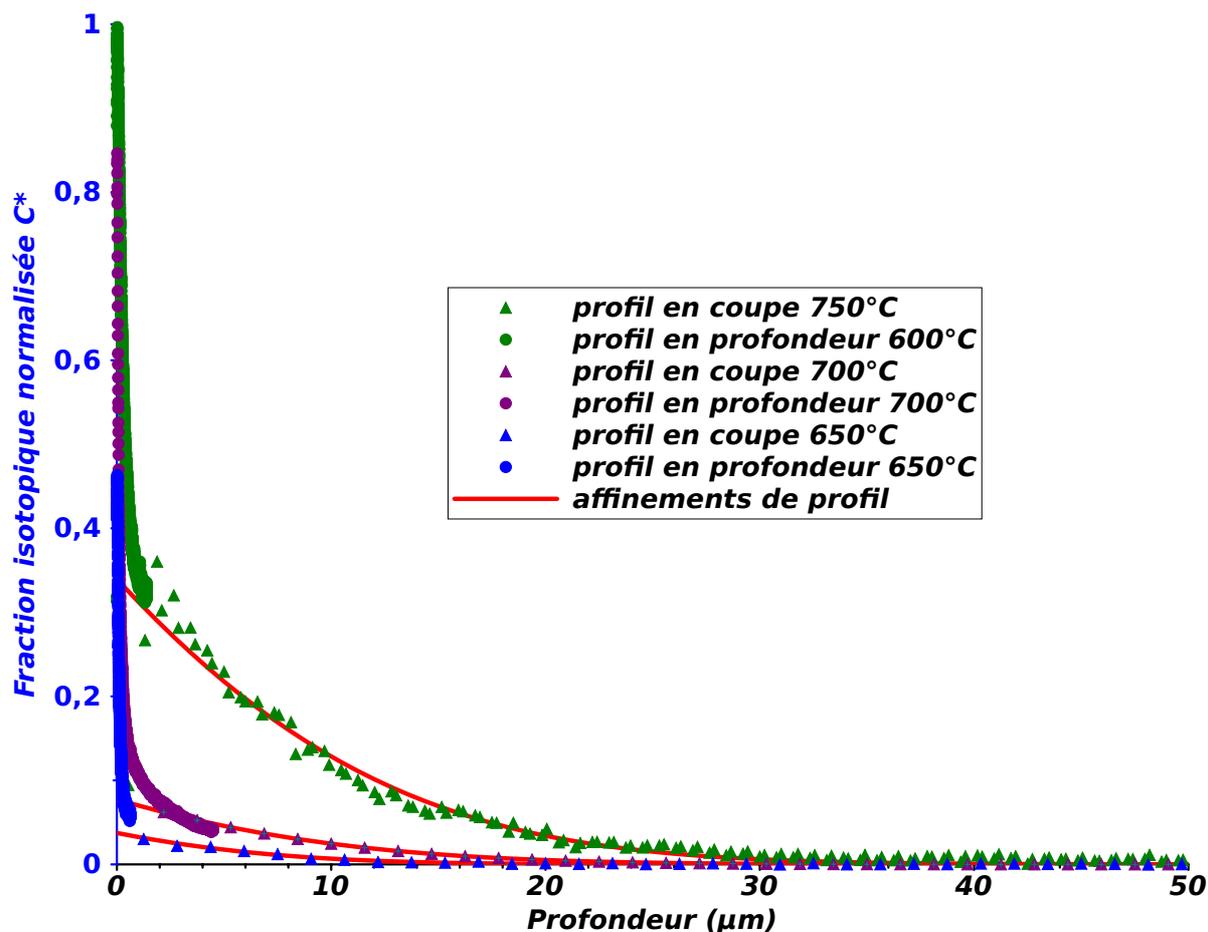


Figure 5.1: Profils de diffusion obtenu par analyse en profondeur (●) et en coupe (▲) sur  $Ba_2Co_9O_{14}$  à 650°C (bleu), 700°C (violet) et 750°C (vert). La durée d'échange est d'environ 46 heures aux trois températures.

un premier temps (bunch mode). Les espèces C et  $C_2$  sont clairement présentes (figure 5.3 (a) ). Les espèces  $CO_x$  sont détectées en toute surface. Pour avoir une information semi-quantitative, nous avons procédé à l'acquisition en burst-mode (pas de saturation des signaux considérés) et tracé l'évolution des signaux normalisés de l'espèce  $C^-$  par rapport à l'oxygène total (figure 5.3 (b)). La même analyse a été réalisée sur un wafer de silicium oxydé et un échantillon d'une chromite de lanthane obtenu par frittage conventionnel qui présentait un profil de diffusion classique (c et d). Au cœur de  $Ba_2Co_9O_{14}$ , le rapport C/O est supérieur à celui observé à la fois au cœur de la chromite de lanthane et sur le wafer de silicium. Ce rapport augmente d'un demi ordre de grandeur sur les 100 premiers  $nm$  proches de la surface. Cette évolution est similaire à celle observée sur la chromite de lanthane. Bien qu'il faille rester prudent car les effets de matrice ne permettent pas d'avoir une information quantitative, il semble que le phénomène de carbonatation, s'il existe, soit localisé à l'extrême surface. La présence de carbone peut être aussi l'indice d'un dépôt d'impuretés organiques en surface.

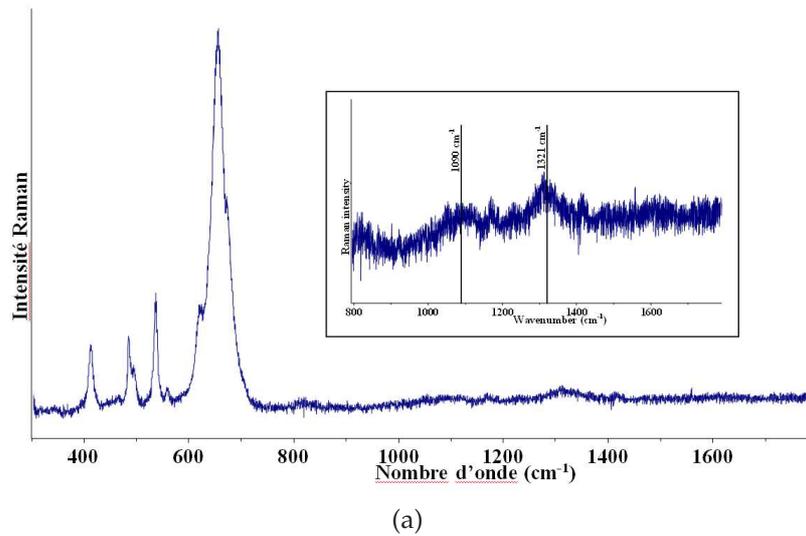


Figure 5.2: Spectre Raman sur un échantillon céramique de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  échangé à  $750^\circ\text{C}$ .

Comme nous le verrons plus tard, l'analyse de l'extrême surface par LEIS ayant montré la présence de sodium (chapitre 6), nous avons également tracé le profil en profondeur de l'espèce NaO. Celui-ci est reporté figure 5.3 (a). Le signal est quasiment nul. Nous avons également tracé le rapport  $\text{BaO}/\text{Co}_2\text{O}$ , figure 5.3 (b). Nous remarquons qu'il augmente légèrement près de la surface ce qui semble indiquer un excès de baryum sur les 100 à 200 premiers nanomètres. La présence de carbonate de baryum dans cette zone ne peut donc pas être exclue mais elle n'explique pas le changement de profil jusqu'à  $2\mu\text{m}$ .

Lors de la caractérisation des propriétés de transport de l'oxygène dans  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , Berenov *et al.* ont remarqué un comportement similaire pour des échanges effectués à des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$  [127]. Par modélisation ils sont arrivés à la conclusion que cette augmentation de la concentration en oxygène  $^{18}\text{O}$  sur environ  $1\mu\text{m}$  peut être due à l'échange au cours du refroidissement. Du fait des temps d'échange très longs que nous avons utilisés, cette explication n'est pas satisfaisante dans notre cas. Une autre explication peut être la ré-oxydation du matériau au refroidissement. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 3, le degré d'oxydation du cobalt évolue en fonction de la température avec une perte de masse vers  $370^\circ\text{C}$  au chauffage, associée à un gain de masse réversible au refroidissement vers  $150^\circ\text{C}$ . L'analyse thermogravimétrique montre clairement une ré-oxydation du matériau au refroidissement ce qui peut expliquer l'augmentation de la fraction isotopique d'oxygène  $^{18}\text{O}$  en surface. Cet effet ne serait pas dû à un phénomène de diffusion mais plutôt à un phénomène de ré-oxydation lors du refroidissement.

Aussi, considérant cette hypothèse comme la plus probable, ce front de ré-oxydation

n'excédant pas  $1\mu m$ , de la même façon que Berenov, seuls les points mesurés pour des profondeurs supérieures à  $2\mu m$  ont été utilisés pour extraire les paramètres de transport de  $Ba_2Co_9O_{14}$  en fonction de la température. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.2. Les valeurs de  $\eta$  ( $\eta = k \cdot \sqrt{\frac{A_t}{D^*}}$ ) et de  $C_0$  (fraction isotopique extrapolée à la surface d'après la simulation) y sont également reportées. Les informations apportées par ces deux paramètres seront commentées dans le paragraphe 5.2.1 dans le cas d'échanges réalisés sur les céramiques isotropes de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ . Dans le cas de  $Ba_2Co_9O_{14}$ , les résultats doivent être pris avec précaution. Non seulement ils ne prennent pas en compte l'augmentation en surface de la concentration en oxygène  $^{18}O$ , mais en plus, les conditions d'analyse ne sont pas optimales, la longueur de diffusion étant bien inférieure à  $50\mu m$ .

On peut toutefois conclure que  $Ba_2Co_9O_{14}$  est bien un conducteur mixte ionique/électronique. Il présente des coefficients de transport qui augmentent lorsque la température augmente, comme attendu classiquement pour des conducteurs ioniques, mais qui restent relativement faibles. Le coefficient de diffusion de  $Ba_2Co_9O_{14}$ , de l'ordre de  $10^{-12} cm^2 \cdot s^{-1}$  à  $700^\circ C$ , est supérieur à celui de LSM [128] mais reste de 3 à 4 ordres de grandeur inférieur à celui de matériaux prometteurs comme  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  [48] ou les nickelates de lanthane [47]. Le coefficient d'échange en surface, de l'ordre de  $10^{-10} cm \cdot s^{-1}$  est faible. Il est comparable à celui mesuré sur les  $(La_{0,25}Sr_{0,75})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  sous-stœchiométriques [45].

Cette augmentation des coefficients de diffusion est en bon accord avec l'étude réalisée par diffraction des neutrons sur poudre par Olivier Mentré (paragraphe 1.3.1). qui montre une augmentation du nombre des lacunes d'oxygène sur les trois sites de la structure, lorsque la température augmente, laissant penser à une diffusion tri-dimensionnelle de l'oxygène dans ce composé. Avec des blocs de structure NaCl intrinsèquement lacunaires en oxygène, une meilleure diffusion de l'oxygène est espérée pour les composés dérivés de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ .

Expérience	Temp. (°C)	P(O <sub>2</sub> ) (mbar)	k* $cm \cdot s^{-1}$	D* $cm^2 \cdot s^{-1}$	$2\sqrt{D^* \cdot A_t}$ $\mu m$	$\eta$	C <sub>0</sub> (extrapolé)
BCO650	648	210	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-12}$	13,1	0,03	0,04
BCO700	700	210	$4,0 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-12}$	18,2	0,07	0,08
BCO750	750	218	$2,5 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-12}$	20	0,42	0,34

Tableau 5.2: Paramètres de transport de l'oxygène de  $Ba_2Co_9O_{14}$  sous 210mbar de dioxygène sec.

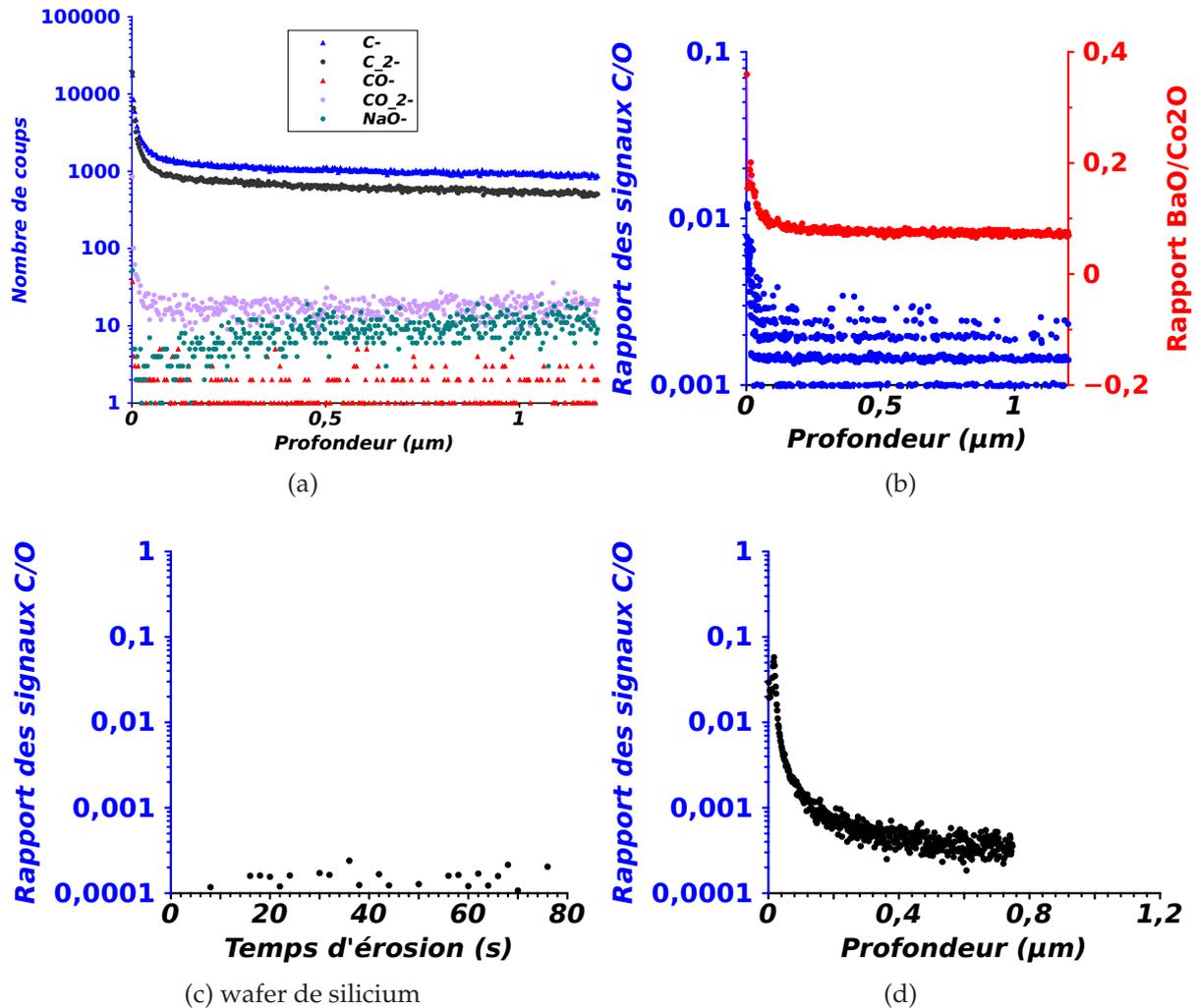


Figure 5.3: (a) Évolution des signaux bruts des espèces C, C<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et NaO en fonction de la profondeur (mode bunch) sur un échantillon de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  (BCO700). Signaux du carbone normalisés par rapport à l'oxygène total obtenus par analyse en profondeur par SIMS (burst mode) sur (b) BCO750, (c) un wafer de silicium oxydé et (d) un échantillon de LSCM. L'évolution du rapport des signaux de BaO par rapport à Co<sub>2</sub>O est aussi représentée en (b).

## 5.2 Transport de l'oxygène dans $Ca_3Co_4O_9$

Des échanges isotopiques ont été conduits dans un premier temps sur des céramiques denses isotropes de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  pur, en fonction de la température. Un échange isotopique a également été réalisé à Londres à titre de comparaison.

Afin de caractériser l'impact de la composition sur les propriétés de diffusion, des composés partiellement substitués au strontium ont ensuite été étudiés.

Les coefficients d'échange surfacique et de diffusions ont été déterminés puis comparés à des résultats obtenus par relaxation de conductivité électrique et échange isotopique pulsé, avant de réaliser des mesures sur des céramiques denses orientées.

### 5.2.1 Échanges isotopiques sur des céramiques isotropes

Aucune donnée relative au transport de l'oxygène dans  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc procédé en deux temps. Afin d'estimer l'ordre de grandeur des coefficients de transport de l'oxygène dans ce matériau nous avons conduit des échanges préliminaires, puis, aux résultats de ces échanges, nous avons optimisé les conditions opératoires pour les suivants.

Les conditions opératoires utilisées pour l'ensemble des échanges sont indiquées dans le tableau 5.3. Chaque échange a été précédé d'une étape de prétraitement dans les mêmes conditions de température et de pression que lors de l'échange.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Durée du pré-traitement (heures)	Durée d'échange $At$ (minutes)	$C_{18O}$ (atmosphère)
CCO500	500	220	24	119	0,89
CCO700-test	707	230	12	59	0,84
CCO700-1bar	702	1000	12	65	0,89
CCO600L	597	226	60	718	0,82
CCO650	652	225	15	465	0,88
CCO650L	653	209	144	612	0,73
CCO700	705	230	30	119	0,87
CCO700L	701	232	60	390	0,82
CCO700London	700	230	60	390	0,26
CCO750	753	232	20	238	0,84

Tableau 5.3: Conditions d'échange utilisées sur les céramiques de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  sous oxygène sec.

Dans un premier temps, nous avons conduit deux échanges préliminaires à  $700^\circ\text{C}$  sous 230 mbar et 1000 mbar pendant une heure environ. Le profil de température obtenu lors du premier échange ( $707^\circ\text{C}$ , 230 mbar) est présenté figure 5.4.

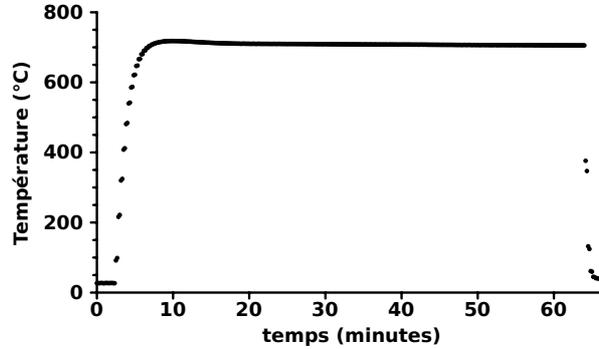


Figure 5.4: Profil de température du premier échange isotopique sur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $707^\circ\text{C}$ .

Le chauffage, même s'il est rapide, n'est pas immédiat. Quatre minutes sont nécessaires pour que le thermocouple, placé à l'extérieur du tube de quartz, mesure une température à proximité de l'échantillon supérieure à  $700^\circ\text{C}$ . Rapporté à la durée totale de l'échange, la durée de cette transition n'est pas négligeable. Aussi, pour la suite, nous privilégierons des temps d'échange plus longs.

Les profils normalisés de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  obtenus par analyse en coupe sont reportés figure 5.5.

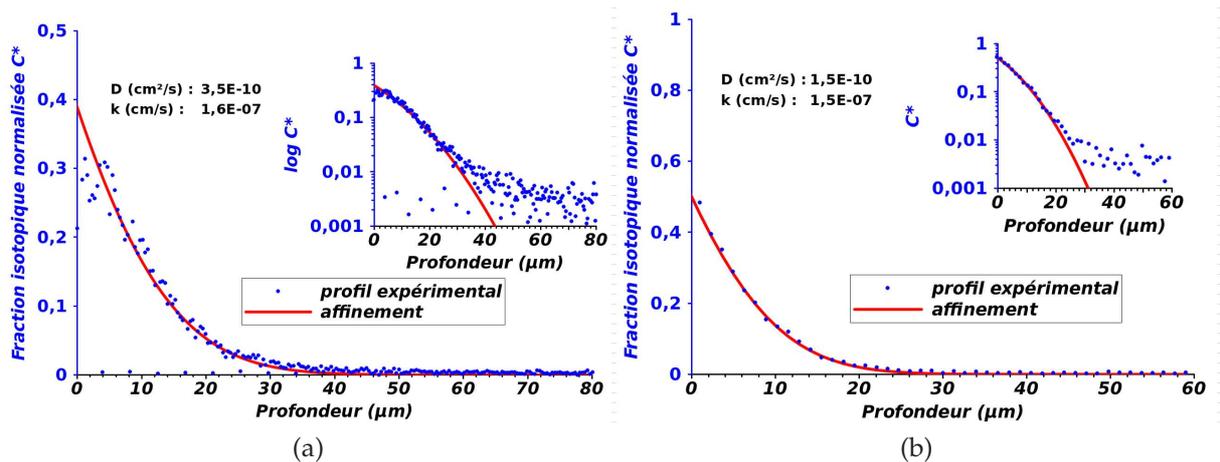


Figure 5.5: Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $700^\circ\text{C}$  sous (a) 230 mbar et (b) 1000 mbar de dioxygène sec.

Leur affinement a permis de déterminer des paramètres de transport de l'oxygène  $k^*$  et  $D^*$ . Ceux-ci sont indiqués dans le tableau 5.4. La comparaison des premiers résultats

sous 230 et 1000 mbar de dioxygène à 700°C indique qu'à cette température, l'augmentation de pression réduit la diffusion. Nous l'expliquons par le fait que l'augmentation de la pression partielle de dioxygène s'accompagne d'un remplissage des lacunes d'oxygène dans la structure, du fait de l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau comme nous l'avons montré par diffraction des rayons X au paragraphe 3.1.3.3.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	$k^*$ $cm \cdot s^{-1}$	$D^*$ $cm^2 \cdot s^{-1}$	$2\sqrt{D^* \cdot At}$ $\mu m$	$\eta$	$C_0$ (extrapolé)
CCO700-test	700	230	$1,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-10}$	22	0,5	0,39
CCO700-1bar	702	1000	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-10}$	15	0,77	0,5

Tableau 5.4: Paramètres de transport de l'oxygène de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> déterminés au cours des échanges préliminaires.

Dans le tableau 5.4, les fractions isotopiques extrapolées en surface,  $C_0$  et le paramètre additionnel  $\eta$  ( $\eta = k \cdot \sqrt{\frac{A_t}{D^*}}$ ) sont également reportés. Ces paramètres permettent d'apprécier le niveau de confiance sur les mesures de  $k^*$  et  $D^*$ .

Une concentration isotopique normalisée en surface  $C_0$  proche de 1 et une valeur de  $\eta$  supérieure à 10 indiquent une cinétique d'échange en surface rapide comparée à la cinétique de diffusion. Dans ces conditions la confiance en  $D^*$  est élevée mais celle en  $k^*$  est faible. Inversement, lorsque la fraction isotopique normalisée à la surface est très inférieure à l'unité et  $\eta$  est inférieur à 0,1, la confiance en  $k^*$  est élevée mais celle en  $D^*$  est faible [50].

Pour maximiser la précision de la mesure à la fois sur  $k^*$  et sur  $D^*$  à partir d'un seul profil, la concentration normalisée en surface devrait être égale à 0,5 et  $\eta$  de l'ordre de 1. Avec des valeurs extrapolées de  $C_0$  proches de 0,5 (0,4 sous 230 mbar et 0,5 sous 1000 mbar) et des valeurs de  $\eta$  de 0,5 et 0,76 respectivement sous 230 et 1000 mbar, les conditions sont presque remplies.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, pour l'analyse, des échantillons parfaitement polis et plans sont nécessaires. Aussi, la première analyse en coupe a été réalisée sur un échantillon enrobé dans une résine. Cependant, l'utilisation d'une résine complique l'analyse du fait de son caractère isolant. Elle n'est pas optimale malgré l'utilisation de la compensation de charge. De plus, dans ce cas, l'enrobage d'échantillons conducteurs électroniques entraîne des effets de bords.

L'intensité du signal et la résolution latérale diminuent à proximité de l'interface conducteur/isolant électrique car le faisceau d'ions est perturbé. La précision des mesures est alors affectée au bord de l'échantillon conducteur enrobé de résine. Le dernier revers de l'utilisation de résine d'enrobage est le risque important de pollution de la surface par des résidus organiques. Il est difficile de retirer toute trace de résine (trans-

parente), en particulier dans les pores du matériau, malgré le nettoyage aux ultrasons. Enfin, il est peu recommandé d'introduire des échantillons enrobés de résine dans le SIMS : en premier lieu la résine dégaze et nuit au vide de la chambre d'analyse, mais aussi, dans les conditions d'analyse d'échantillons isolants, la statistique de comptage est diminuée car les étapes d'analyses doivent être alternées avec les étapes de compensation de charge. Face aux difficultés éprouvées lors de l'utilisation de la résine d'enrobage, nous avons par la suite tout simplement exclu son utilisation, que ce soit pour maintenir les échantillons accolés lors de l'analyse SIMS ou même pour fixer les échantillons lors de leur polissage.

Un examen plus minutieux des cartographies correspondant aux analyses en profondeur sur différents échantillons a alors révélé une répartition inhomogène de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  en surface. Les cartographies des ions secondaires de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  (normalisé par rapport à l'oxygène total) sont présentées figure 5.6.

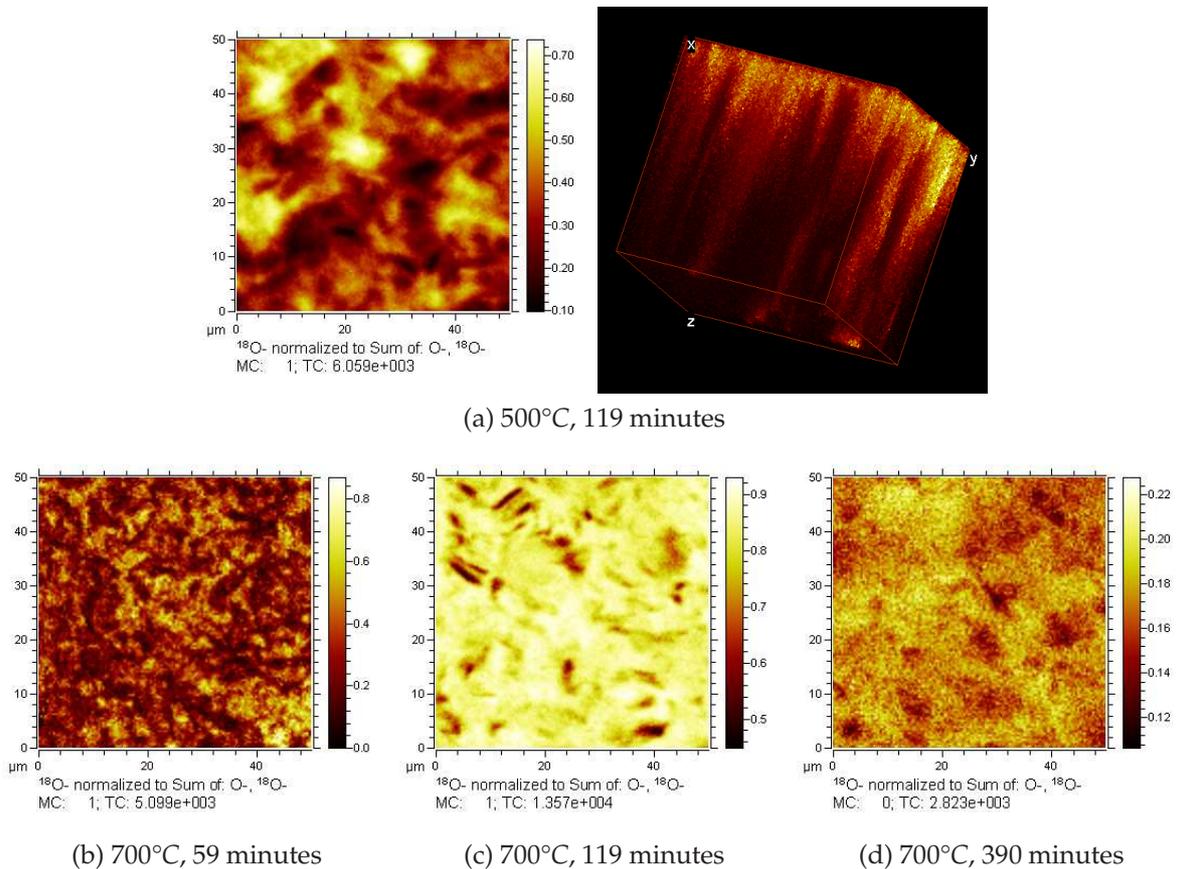


Figure 5.6: Cartographies de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  (normalisée par rapport à l'oxygène total) à la surface d'un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  échangé (a) à 500°C pendant 119 minutes, à 700°C pendant (b) 59 minutes, (c) 119 minutes et (d) 390 minutes. (champ de vue :  $100\mu\text{m}$ )

Les analyses courtes indiquent une répartition inhomogène de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Nous

expliquons cette observation par la diffusion inhomogène dans le matériau induite par les différentes orientations des grains, dont on devine les formes sur les cartographies à basse température. Les échanges plus longs permettent de moyennner les chemins de diffusion dans l'ensemble du matériau et les cartographies paraissent plus homogènes.

Un nouvel échange (CCO700L) a donc été réalisé pendant une durée d'échange plus longue (390 minutes) contre 59 minutes pour l'échange préliminaire (CCO-test), à  $700^\circ\text{C}$  et sous 230 mbar. Afin de valider nos conditions d'échange, un échantillon a également été échangé à l'Imperial College de Londres par le Dr. Helena Tellez-Lozano (CCO700Londres). Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau 5.3. Les profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  correspondants sont présentés à la figure 5.7.

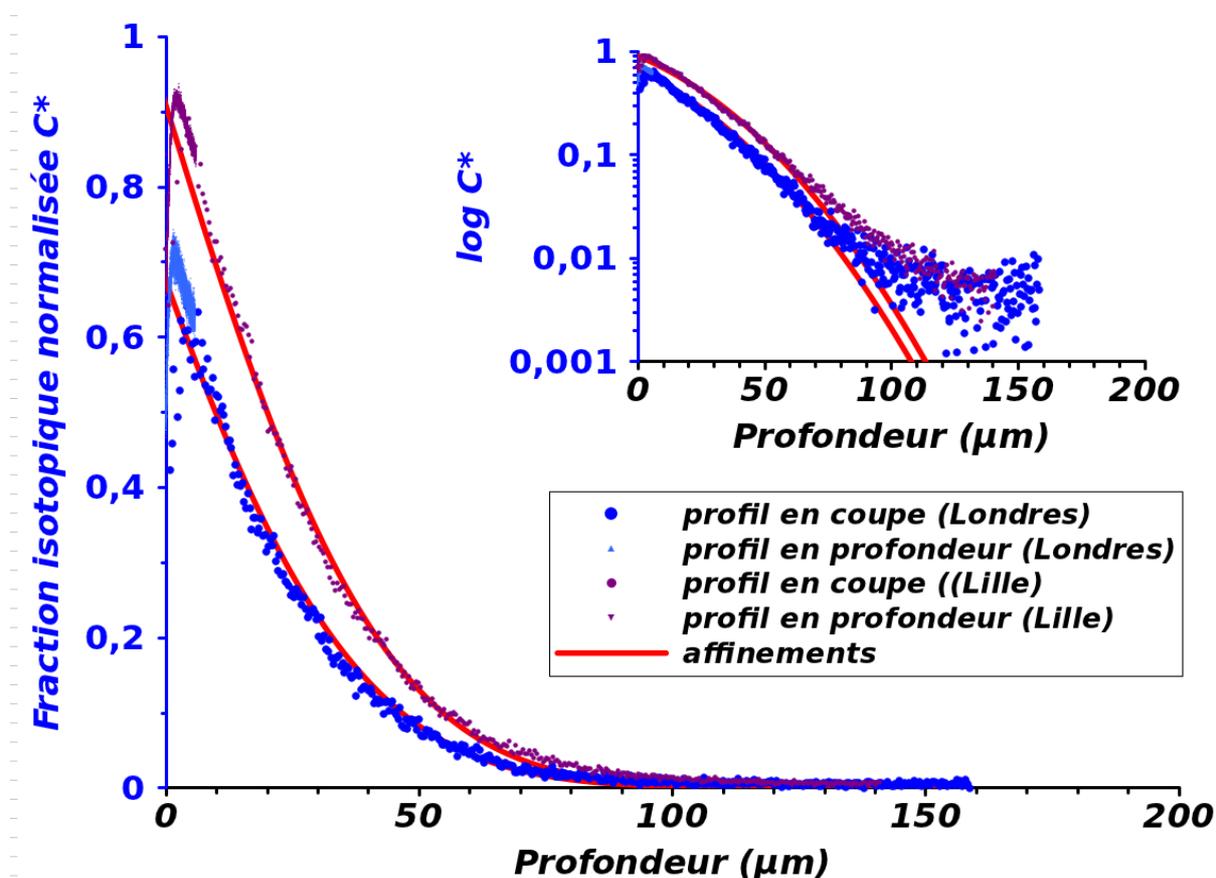


Figure 5.7: Profils de diffusion obtenus sur deux échantillons de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  échangés à Lille et à Londres selon les mêmes conditions (à  $700^\circ\text{C}$  sous une pression partielle en oxygène de 230 mbar avec 60 heures de prétraitement.)

Pour chaque échange, les profils en coupe sur différentes zones se superposent, indiquant une diffusion homogène à l'échelle de la mesure. Des profils en profondeur ont également été enregistrés. Ils concordent avec les profils en coupe. Cependant, un phénomène systématique est observé : au voisinage de la surface on remarque une diminution de la concentration en oxygène  $^{18}\text{O}$ . Nous verrons plus tard que ce

phénomène est observé également sur toutes les céramiques dérivées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , qu'elles soient substituées ou non, (orientées ou non,) quel que soit le temps d'échange, la pression partielle d'oxygène et la température d'échange.

Ce phénomène ne peut pas s'expliquer par l'appauvrissement du taux d'oxygène  $^{18}\text{O}$  de l'atmosphère d'échange qui, déjà envisagé dans la littérature [129], peut conduire à ce genre de phénomène. En effet, pour un échange isotopique à  $700^\circ\text{C}$  sous 210 mbar de dioxygène, 180 mbar de dioxygène est introduit dans l'enceinte à température ambiante. La quantité d'oxygène atomique est calculée d'après la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{O}_{\text{gaz}}} = 2 \cdot \frac{PV}{RT} \quad (5.1)$$

Par ailleurs, on calcule la quantité d'oxygène échangé par un échantillon de masse volumique  $\rho$ , de masse molaire  $M$ , de stœchiométrie en oxygène  $n_{\text{Ox}}$  et de surface  $S$ . Connaissant le temps d'échange et les paramètres de transport  $k^*$  et  $D^*$ , on peut écrire :

$$n_{\text{O}_{\text{échangé}}} = \frac{n_{\text{Ox}} \times \rho}{M} \cdot S \cdot \int_0^{\infty} C(x) dx \quad (5.2)$$

où  $\int_0^{+\infty} C(x) dx$  est facilement accessible en intégrant le profil de diffusion normalisé. Par exemple, si l'on considère un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  de surface totale de  $1\text{cm}^2$ , échangé pendant 3 heures à  $700^\circ\text{C}$  sous 210 mbar de dioxygène ( $k^* = 8,0 \times 10^{-7} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D^* = 2,7 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), le calcul indique que la quantité d'oxygène gazeux dans une enceinte de  $500 \text{cm}^3$  est 54 fois supérieur à la quantité d'oxygène échangé. En d'autres termes, la fraction d'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans l'atmosphère d'échange diminue de seulement 2 % au cours de l'échange. Une telle diminution ne peut pas expliquer le phénomène observé.

Également, la possibilité de diffusion de l'oxygène à la température ambiante, qui pourrait expliquer ce comportement a été exclue par des mesures réalisées sur les mêmes échantillons à plus d'un an d'intervalle. Nous ne savons pas comment expliquer ce phénomène qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrit dans la littérature.

De la même manière que pour  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , nous avons fait l'hypothèse de la carbonatation en surface. Les analyses SIMS (figure 5.8) n'excluent pas cette possibilité. Cependant le carbone n'est présent que sur une faible épaisseur du matériau (100 à 200 nm). On remarquera que le ratio  $\text{CaO}/\text{CoO}$  est constant en surface et dans le matériau ce qui nous laisse penser que le matériau est stable.

Chaque profil de diffusion a donc été affiné en utilisant le modèle de diffusion de Crank en tenant compte des conditions d'échange et en excluant les deux premiers micromètres du profil pour s'affranchir du phénomène décrit précédemment. Les valeurs

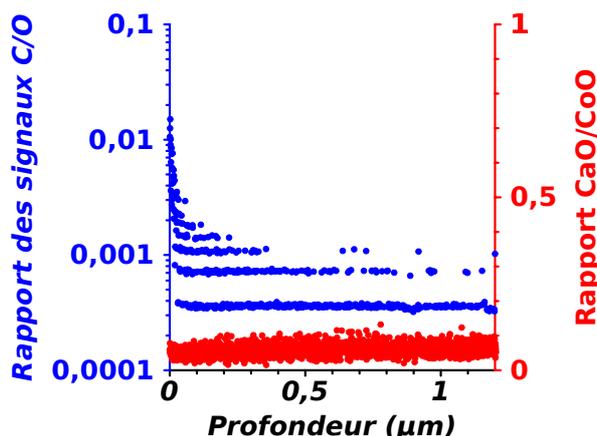


Figure 5.8: Rapport des signaux du carbone et de l'oxygène obtenus par analyse en profondeur par SIMS (burst mode) sur un échantillon de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  (échangé à  $750^\circ C$ ). L'évolution du rapport des signaux de CaO et CoO est aussi tracée.

des coefficients  $k^*$  et  $D^*$  déterminées sont reportées dans le tableau 5.5.

Expérience	Temp. ( $^\circ C$ )	Pression (mbar)	$k^*$ $cm \cdot s^{-1}$	$D^*$ $cm^2 \cdot s^{-1}$	$2\sqrt{D^* \cdot At}$ $\mu m$	$\eta$	$C_0$ (extrapolé)
CCO700-test	700	230	$1,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-10}$	22	0,5	0,39
CCO700L	701	232	$8,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	7	0,92
CCO700London	700	200	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	1,5	0,68

Tableau 5.5: Paramètres de transport de l'oxygène de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  à  $700^\circ C$  sous 230mbar de dioxygène sec.

Les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors du premier essai que nous avons réalisé (CCO700-test). Sur l'échantillon échangé à Londres, nous avons obtenu le même coefficient d'échange en surface avec une valeur de coefficient de diffusion légèrement plus faible. Sur notre deuxième essai, nous obtenons le même coefficient de diffusion que sur l'échantillon échangé à Londres mais avec un coefficient d'échange en surface plus élevé. Une différence de cinétique d'échange en surface pourrait s'expliquer par la présence de traces d'eau dans notre dispositif d'échange [130] malgré les précautions prises. Il est toutefois difficile de conclure avec ces seules mesures. La valeur de  $\eta$  (1,5) obtenue sur l'échantillon échangé à Londres est rassurante. On peut donc considérer que le coefficient  $k^*$  est de l'ordre de  $1,6 \times 10^{-7} cm \cdot s^{-1}$  et  $D^*$  de l'ordre de  $2,7 \times 10^{-10} cm^2 \cdot s^{-1}$  à  $700^\circ C$  sous 230 mbar de dioxygène sec. Cependant, nous garderons pour la suite les résultats obtenus sur l'échantillon CCO700 afin de comparer des mesures réalisées sur le même dispositif.

### 5.2.1.1 Échanges isotopiques en température

Afin d'étudier l'évolution des paramètres de transport de l'oxygène avec la température, des échanges ont été réalisés sur des durées d'au moins deux heures entre 500 et 750°C. Dans tous les cas, excepté à 750°C, une diminution de la concentration en oxygène  $^{18}\text{O}$  est observée à la surface sur une profondeur d'environ 2 microns. Les profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  correspondants sont reportés dans l'annexe 3.

Les coefficients d'échange surfacique et de diffusion obtenus par comparaison avec l'équation de Crank sont reportées dans le tableau 5.6.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	$k^*$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$D^*$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2\sqrt{D^*At}$ $\mu\text{m}$	$\eta$	$C_0$ (extrapolé)
CCO500	500	220	$5,5 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-14}$	3	0,03	0,03
CCO600L	597	226	$3,3 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-11}$	39	0,52	0,48
CCO650	652	225	$8,5 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$	51	0,82	0,55
CCO650L	653	209	$8,0 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-10}$	66	0,78	0,54
CCO700-test	700	230	$1,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-10}$	22	0,5	0,39
CCO700	705	230	$3,0 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-10}$	32	1,8	0,73
CCO700L	701	232	$8,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	7	0,92
CCO700London	700	230	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	1,5	0,68
CCO750	753	232	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-10}$	61	23	0,98

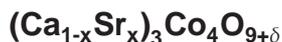
Tableau 5.6: Paramètres de transport de l'oxygène de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sous 230mbar de dioxygène sec.

Globalement, on remarque une augmentation très nette des coefficients d'échange en surface et de diffusion avec la température. A 500°C, les coefficients sont très faibles. La faible valeur de  $\eta$  indique une cinétique d'échange lente comparée à la diffusion et donc une confiance sur  $k^*$  plus élevée que sur  $D^*$ . A 750°C, à l'inverse, la confiance sur  $D^*$  est plus élevée que sur  $k^*$ .

Si l'on compare les valeurs obtenues avec celles rapportées dans la littérature pour d'autres matériaux, on remarque que, à 700°C et sous environ 200 mbar de dioxygène, le coefficient de diffusion de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  est d'un demi ordre de grandeur inférieur à celui de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et son coefficient d'échange surfacique est sensiblement le même [46].

Afin d'évaluer l'effet de la substitution partielle du calcium sur les propriétés de transport de l'oxygène, des mesures ont ensuite été réalisées sur des composés partiellement substitués par le strontium.

### 5.2.1.2 Profils de diffusion dans des composés substitués par le strontium



Afin d'étudier l'effet de la substitution partielle du calcium par du strontium, les profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}O$  à  $700^\circ C$  ont également été obtenus pour des céramiques substituées dans les conditions indiquées au tableau 5.7.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Durée du pré-traitement (heures)	Durée d'échange At (minutes)	$C_{^{18}O}$ (atmosphère)
CSCO10	694	219	61	392	0,80
CSCO20	694	219	61	392	0,80

Tableau 5.7: Conditions d'échange utilisées sur les céramiques de  $(Ca_{1-x}Sr_x)_3Co_4O_{9+\delta}$  sous oxygène sec.

Les profils sont reportés figure 5.9.

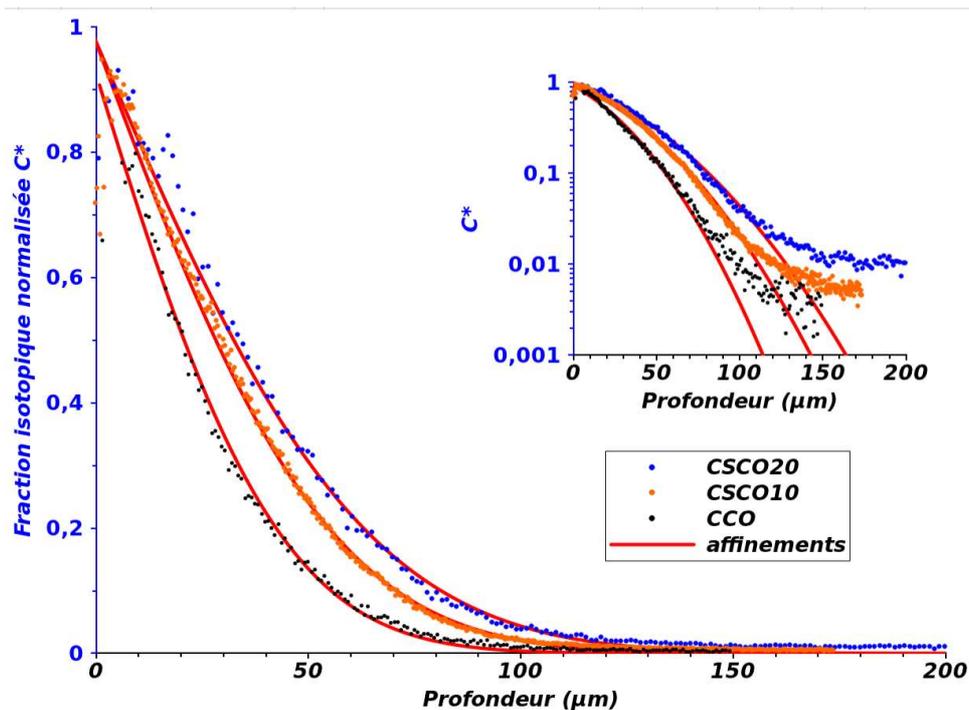


Figure 5.9: Profils de diffusion de l'oxygène pour différents taux de substitution par le strontium à  $700^\circ C$  sous 219 mbar de dioxygène.

Ces céramiques présentent un comportement similaire du profil de diffusion à celui observé pour les céramiques de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ . Une diminution de la concentration en oxygène  $^{18}O$  à la surface est également observée sur les profils obtenus en profondeur. Les coefficients de transport affinés en excluant les premiers microns du profil sont indiqués dans le tableau 5.8. Bien que la confiance dans les valeurs des coefficients d'échange en surface soit faible du fait des valeurs élevées de  $\eta$ , on remarque une

augmentation de presque un ordre de grandeur du coefficient  $k^*$  par rapport aux valeurs obtenues pour le composé non substitué. Les valeurs des coefficients de diffusion, plus faibles, restent du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le composé non substitué. Une augmentation est à noter lorsque le taux de substitution augmente. Cette évolution du coefficient  $D^*$  est qualitativement en accord avec l'augmentation de la taille de la maille du sous-réseau de type NaCl dans lequel le strontium, au rayon ionique supérieur ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,55\text{\AA}$ ), vient substituer le calcium ( $(r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,49\text{\AA})$ ) [131]. Une augmentation du volume de la maille semble donc améliorer la diffusion dans le matériau.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	$k^*$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$D^*$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2\sqrt{D^*At}$ $\mu\text{m}$	$\eta$	$C_0$ (extrapolé)
CSCO10	694	219	$3,0 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-10}$	62	23	0,98
CSCO20	694	219	$3,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-10}$	71	23,7	0,98
CCO700L	701	232	$8,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	7	0,92

Tableau 5.8: Paramètres de transport de l'oxygène pour différents taux de substitution par le strontium à 694°C sous 219 mbar de dioxygène sec.

## 5.2.2 Comparaisons à des mesures de relaxation de conductivité électrique et d'échange isotopique pulsé

Pour valider nos mesures, les mêmes matériaux ont été caractérisés par la technique de relaxation de conductivité électrique. Nous avons également appliqué la technique de l'échange isotopique pulsé au composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

### 5.2.2.1 Mesures de relaxation de conductivité électrique

Le principe de la relaxation de conductivité électrique est présenté au paragraphe 2.1. Les mesures de relaxation de conductivité électrique sur les céramiques isotropes de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ont été réalisées au Laboratoire Structures, Propriétés, Modélisation des Solides (LPMS, UMR CNRS 8580) par Yang Hu sous la direction de Guilhem Dezanneau.

Pour chaque composition, des barreaux parallélépipédiques d'environ 17 mm de long et de 1 à 2 mm de cotés sont découpés dans des morceaux de céramiques denses fabriquées par frittage flash. Ils sont polis grossièrement puis recuits à  $900^\circ\text{C}$  pendant 72 heures sous air. Ce traitement est destiné à relaxer les stress dans le matériau, induit par le frittage flash, en particulier ceux de surface. Notons cependant que ce traitement n'a pas été effectué sur l'échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Les faces suivant la longueur des barreaux sont ensuite polies miroir jusqu'au  $1/4$  de micron, comme indiqué au paragraphe 3.2.1.2. Des contacts en or sont déposés sur les barreaux (figure 5.10) pour effectuer les mesures électriques en configuration 4 pointes dans le banc de mesure schématisé figure 5.11.

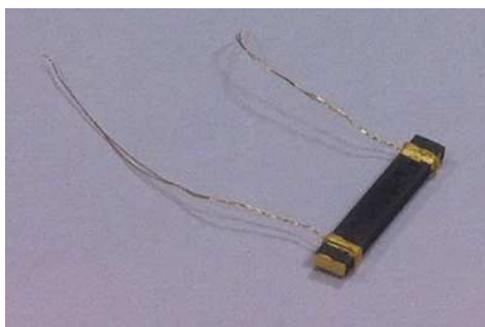


Figure 5.10: Barreau préparé pour les mesures de relaxation de conductivité électrique.

La conductivité électrique de l'échantillon est mesurée en continu en faisant passer un courant (ou en appliquant un potentiel) et en mesurant le potentiel entre les deux fils internes du barreau. Les mesures ont été conduites entre  $650$  et  $750^\circ\text{C}$  tous les  $25^\circ\text{C}$ . A chaque température, une fois l'échantillon à l'équilibre sous une pression partielle

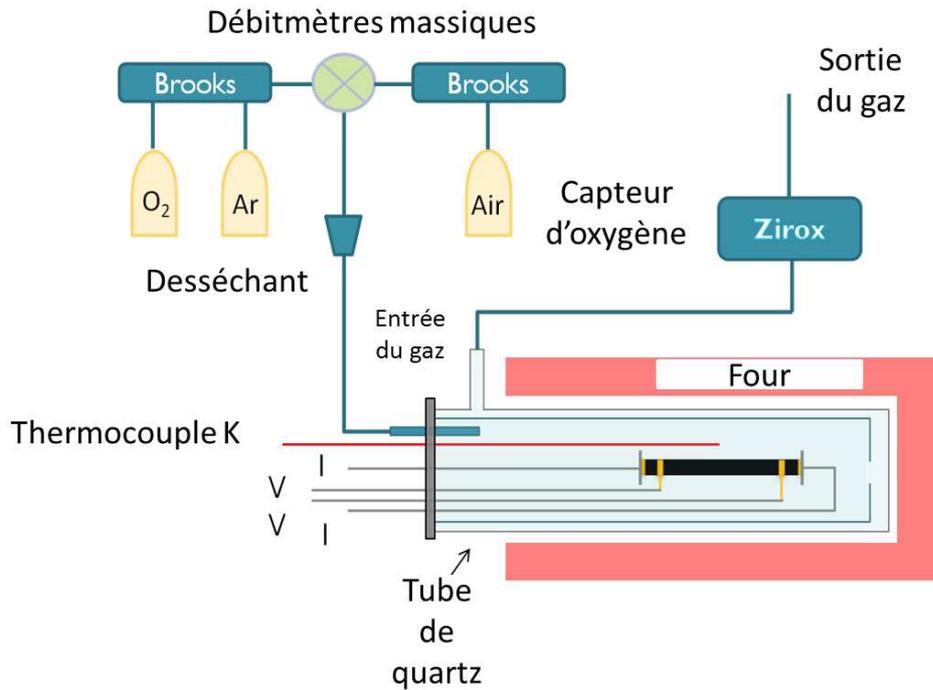
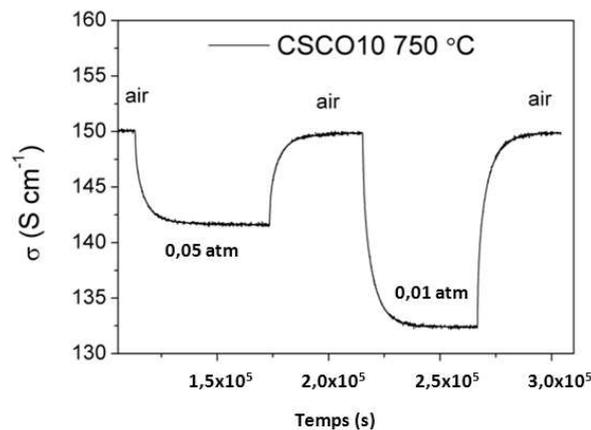


Figure 5.11: Dispositif expérimental utilisé.

d'oxygène donnée, l'atmosphère d'échange est modifiée. L'évolution de la conductivité en fonction du temps, mesurée sur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $700^\circ\text{C}$  et sur  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $750^\circ\text{C}$  sont données figure 5.13 et 5.12. Les phénomènes de relaxation sont reproductibles et réversibles. Ces expériences confirment que les cinétiques d'oxydation et de réduction sont les mêmes (figures 5.12 et 5.13).

Figure 5.12: Exemple d'évolutions de la conductivité en fonction de l'atmosphère à  $750^\circ\text{C}$ .

Les données sont affinées en utilisant le modèle théorique introduit au paragraphe 2.1 et en prenant en compte le renouvellement de l'atmosphère (flush-time). L'exploitation

des mesures n'a généralement permis d'accéder qu'aux valeurs de  $D_{chem}$ ,  $\frac{\tilde{k}}{D_{chem}}$  étant trop élevé. Les valeurs déterminées sont indiquées dans le tableau 5.9.

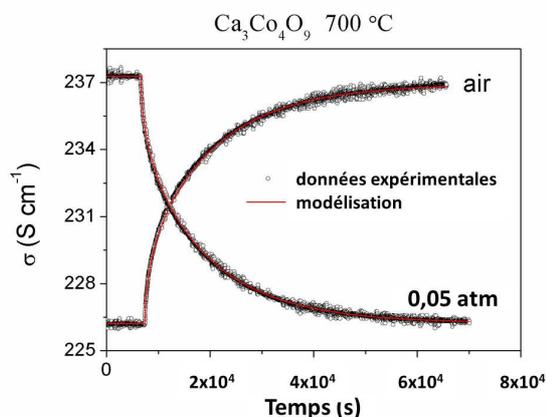


Figure 5.13: Exemple d'un affinement des données obtenu. La réduction et l'oxydation sont réversibles.

Température :		750°C	725°C	700°C	675°C	650°C
$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$	air→0,05atm	$1,73 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-7}$	$9,28 \times 10^{-8}$	$5,45 \times 10^{-8}$	$3,83 \times 10^{-8}$
	0,05atm→air	$1,61 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-7}$	$9,06 \times 10^{-8}$	$5,4 \times 10^{-8}$	$3,89 \times 10^{-8}$
$(Ca_{0,9}Sr_{0,1})_3Co_4O_{9+\delta}$	air→0,05atm	$4,68 \times 10^{-7}$	$3,47 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-7}$
	0,05atm→air	$4,95 \times 10^{-7}$	$3,61 \times 10^{-7}$	$2,51 \times 10^{-7}$	$1,91 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-7}$
	air→0,01atm	$4,73 \times 10^{-7}$	$3,44 \times 10^{-7}$	$2,52 \times 10^{-7}$	$1,85 \times 10^{-7}$	$1,34 \times 10^{-7}$
	0,01atm→air	$4,76 \times 10^{-7}$	$3,53 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^{-7}$	$1,95 \times 10^{-7}$	$1,31 \times 10^{-7}$
$(Ca_{0,8}Sr_{0,2})_3Co_4O_{9+\delta}$	air→0,05atm	$1,04 \times 10^{-6}$	$8,41 \times 10^{-7}$	$5,99 \times 10^{-7}$	$4,62 \times 10^{-7}$	$3,09 \times 10^{-7}$
	0,05atm→air	$1,14 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-7}$	$4,54 \times 10^{-7}$	$3,17 \times 10^{-7}$
	air→0,01atm	$9,61 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-7}$	$5,87 \times 10^{-7}$	$4,57 \times 10^{-7}$	$3,04 \times 10^{-7}$
	0,01atm→air	$1,08 \times 10^{-6}$	$8,24 \times 10^{-7}$	$6,37 \times 10^{-7}$	$4,58 \times 10^{-7}$	$3,25 \times 10^{-7}$

Tableau 5.9: Coefficients de diffusion chimique  $D_{chem}$  ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ) déterminés par relaxation de conductivité électrique.

Les mesures ont été réalisées au cours de l'oxydation et de la réduction en passant d'une pression partielle de dioxygène de 210 mbar (air) à 50 mbar (mélange argo-dioxygène). Globalement, les valeurs obtenues dans les différentes conditions sont identiques. On observe une augmentation du coefficient de diffusion avec la température et le taux de strontium dans la structure.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les coefficients  $D^*$  et  $D_{chem}$  sont reliés par le coefficient thermodynamique  $\gamma$  tel que  $D_{chem} = \gamma \cdot D^*$ .

Les coefficients thermodynamiques déterminés grâce à l'étude de l'évolution de la stœchiométrie en oxygène par des mesures gravimétriques en température entre 650

et 750°C (présentées au paragraphe 3.1.3.4) permettent de relier les coefficients  $D^*$  et  $D_{chem}$ . Ils sont indiqués dans le tableau 5.10.

Température (°C)	$\gamma$		
	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
650	232	178	302
700	212	189	297
750	199	212	313

Tableau 5.10: Coefficients thermodynamiques des  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  entre 650 et 750°C.

Les valeurs des coefficients thermodynamiques à 675 et 725°C ont été extrapolées et les valeurs de  $D_{ECR}^*$  calculées. Ces dernières sont indiquées dans le tableau 5.11 et comparées aux valeurs de  $D^*$  obtenues par IEDP.

Les valeurs obtenues par échange isotopique/analyse du profil de diffusion en profondeur et par relaxation de conductivité électrique sont du même ordre de grandeur. Cependant, on peut s'étonner de la correspondance qui n'est qu'approximative entre elles. En effet, la littérature indique généralement une bonne concordance entre ces deux types de mesures que ce soit, par exemple, pour le LSCF [132] ou les nickelates de lanthane substitués au cuivre  $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{4+\delta}$  [133, 134].

**Conclusion sur les mesures de relaxation de conductivité électrique** Si on compare la technique de relaxation de conductivité électrique à la technique IEDP, le principal avantage réside dans le fait que l'ensemble des mesures peuvent se faire sur un seul échantillon ce qui permet de s'affranchir de nombreuses étapes chronophages et/ou délicates de pré-traitement thermique, de découpage et polissage des échantillons puis d'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires. Toutefois, cette technique indirecte a aussi ses inconvénients : elle ne permet pas de visualiser directement le profil de diffusion de l'oxygène et ne permet pas de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de diffusion aux joints de grain, contrairement à l'échange isotopique/analyse du profil de diffusion en profondeur. Seul le coefficient  $D_{chem}$  peut être appréhendé s'il limite trop le transport de l'oxygène. De plus les mesures peuvent prendre beaucoup de temps lorsque la cinétique de retour à l'équilibre est faible (faible coefficient de transfert et/ou de diffusion). Cette technique suppose aussi que l'échantillon soit stable chimiquement lors des variations de pression partielle de dioxygène. Par ailleurs la comparaison avec le coefficient  $D^*$  suppose de connaître l'évolution de la stoechiométrie en oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène. La mesure n'est donc possible que pour des variations en stoechiométrie d'oxygène significatives. C'est ainsi que nous avons essayé d'appliquer la technique

Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>			
Température (°C)	$D_{chem}(moyenné) - \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{ECR}^* = \frac{D_{chem}}{\gamma}$	$D^*$
650	$3,86 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-10}$
675	$5,43 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-10}$	-
700	$9,17 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-10}$
725	$1,16 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-10}$	-
750	$1,67 \times 10^{-7}$	$8,4 \times 10^{-10}$	$6,5 \times 10^{-10}$
(Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> ) <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>			
Température (°C)	$D_{chem}(moyenné) - \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{ECR}^* = \frac{D_{chem}}{\gamma}$	$D^*$
650	$1,34 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-10}$	-
675	$1,85 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-10}$	-
700	$2,54 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{-10}$
725	$3,51 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-9}$	-
750	$4,78 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-9}$	-
(Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> ) <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9+δ</sub>			
Température (°C)	$D_{chem}(moyenné) - \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{ECR}^* = \frac{D_{chem}}{\gamma}$	$D^*$
650	$1,06 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-9}$	-
675	$8,29 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9}$	-
700	$6,16 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-9}$	$5,4 \times 10^{-10}$
725	$4,58 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-9}$	-
750	$3,14 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-9}$	-

Tableau 5.11: Correspondance entre les résultats d'échange isotopique et de relaxation de conductivité électrique d'après les coefficients thermodynamiques déterminés entre 650 et 750°C pour Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, (Ca<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> et (Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

à Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> sans y parvenir. Un autre inconvénient est le risque de vieillissement de l'échantillon et des contacts qu'entraînent les cyclages thermiques.

Des mesures de relaxation de conductivité électrique sont prévues sur des matériaux anisotropes.

### 5.2.2.2 Mesures d'échange isotopique pulsé

Les mesures d'échange isotopique pulsé ont été effectuées sur de la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  au "Laboratory for Inorganic Materials Science, Department of Chemical Technology" à l'université de Twente (Enschede) en Hollande avec l'aide de Chung-Yul Yoo et sous la direction de Henny Bouwmeester (du 27 février 3 mars 2012). Le dispositif d'échange pulsé (figure 5.15 (a)) est équipé de plusieurs sources d'oxygène marqué ( $^{18}\text{O}_2$ ) dilué dans le diazote sous différentes pressions partielles (de 0,1 à 0,95 atm).

L'échantillon de poudre (environ 40 mg) est placé entre deux bouchons poreux de laine de quartz dans un réacteur tubulaire de quartz de 2 mm de diamètre (figure 5.15 (c)). Le réacteur, placé dans un four tubulaire, est traversé par un flux de gaz porteur (50 mL/min d'un mélange de dioxygène et d'argon). La réponse à un pulse de 500  $\mu\text{L}$  libéré par une valve à six canaux (figure 5.15 (b)) d'un mélange  $^{18}\text{O}_2/\text{N}_2$  (même pression partielle de dioxygène que le gaz porteur) est analysée en sortie par un spectromètre de masse Omni Star TM GSD 301 (Pfeiffer-Vacuum).

Comme l'échange ne se produit pas à température ambiante, l'analyse de masses à température ambiante est choisie comme référence pour calibrer l'expérience. Le temps de séjour moyen dans le réacteur est fonction du débit et de la température. Il est égal à 28 ms à température ambiante dans nos conditions. Avant de faire les mesures, l'échantillon de poudre est pré-traité à 800°C pendant 30 minutes (chauffage et refroidissement à 5°C/min) pour se débarrasser de l'eau et du dioxyde de carbone potentiellement adsorbés en surface.

L'échange isotopique pulsé a été réalisé sous une pression partielle de dioxygène égale à 0,21 atm entre 500 et 750°C. Pour chaque point de mesure, une fois la température de consigne atteinte, l'échantillon est équilibré pendant 30 minutes. Trois fois successivement, une impulsion de l'atmosphère marquée est délivrée à l'entrée du réacteur à l'aide de la valve à six canaux et la réponse en sortie est enregistrée par le spectromètre de masse. Les masses correspondant aux isotopes  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}_2$  du dioxygène sont suivies. La masse du diazote  $\text{N}_2$  est également suivie pour normaliser le signal.

La fraction isotopique à la sortie du réacteur est suivie en température (figure 5.14).

Comme nous l'avons montré au chapitre 2, le taux d'échange surfacique global est calculé à partir de la relation 2.30.

La surface spécifique de la poudre (0,251  $\text{m}^2/\text{g}$ ) a été mesurée par la méthode de Braunauer Emmett & Teller sur un appareil Micromeritics Gemini VII par Chung-Yul Yoo.

Cette technique permet de déterminer le taux d'échange en surface  $\mathcal{R}_0$  qui est relié au coefficient de transfert surfacique  $k_s$  par la relation suivante :  $\mathcal{R}_0 = k \cdot [\text{O}]$

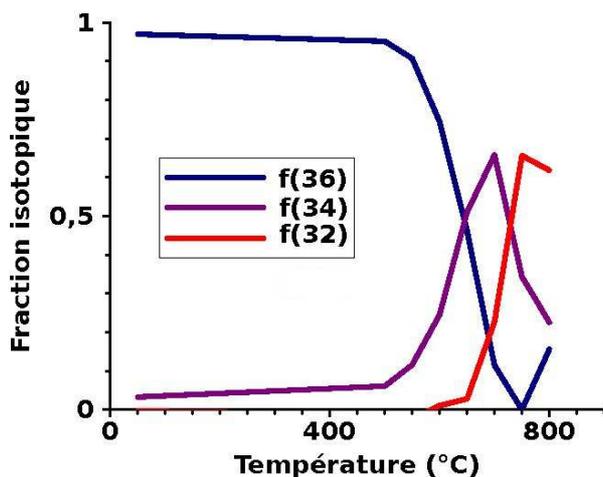


Figure 5.14: Fraction isotopique des différents isotopes du dioxygène en fonction de la température.

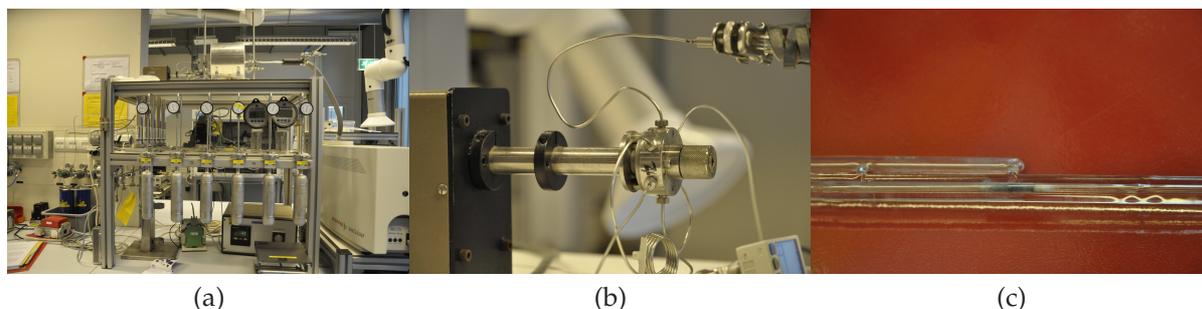


Figure 5.15: (a) Appareillage d'échange isotopique pulsé de l'équipe de Henny Bouwmeester. (b) Détail du capillaire (c) Détail du réacteur contenant la poudre analysée.

Les valeurs des coefficients d'échange surfacique déterminées par échange isotopique pulsé sont reportées et comparées aux valeurs que nous avons déterminées par échange isotopique IEDP au tableau 5.12.

Globalement, les valeurs obtenues par cette méthode sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par IEDP entre 600 et 750°C. Un plus grand écart est observé à 500°C, écart qui peut s'expliquer par une imprécision de notre mesure réalisée sur échantillon échangé pendant un temps trop court. Ces résultats permettent de valider nos mesures.

Le principal avantage de la technique réside dans le fait que l'ensemble des mesures peut se faire sur de la poudre et un seul échantillon, ce qui permet de s'affranchir de nombreuses étapes chronophages et/ou délicates de pré-traitement thermique, de découpage et polissage des échantillons puis d'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires.

T(°C)	$k_s$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k^*$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
500	$3,68(7) \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-11}$
550	$1,92(4) \times 10^{-8}$	-
600	$1,16(3) \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-8}$
650	$2,86(6) \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-8}$
700	$7,16(15) \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-7}$
750	$1,57(3) \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$

Tableau 5.12: Coefficients d'échange surfacique déterminés par échange isotopique pulsé sur de la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  comparés aux valeurs déterminées par échange isotopique.

Si l'échange surfacique n'est pas limité par une trop faible diffusion dans le matériau (matériaux présentant peu de lacunes par exemple, avec un  $k^*$  élevé et un  $D^*$  faible), la technique permet d'accéder directement et rapidement aux coefficients d'échange de surface du matériau à différentes températures et sous différentes pressions partielles d'oxygène avec une précision remarquable.

La détermination du coefficient de diffusion est cependant plus délicate. L'analyse des masses 32, 34 et 36 et leurs évolutions en fonction de la pression partielle d'oxygène peut également donner des informations sur les mécanismes mis en jeu dans la réaction d'échange en surface. En effet, deux étapes permettent de décrire le transfert de l'oxygène à la surface de la céramique. L'adsorption dissociative  $\text{O}_{2(\text{g})} \xrightleftharpoons{\mathcal{R}_a} 2\text{O}_{\text{ads}}$ , et l'incorporation dans le solide  $\text{O}_{\text{ads}} \xrightleftharpoons{\mathcal{R}_i} \text{O}_{\text{lattice}}$ . Une faible intensité pour la masse 34 est caractéristique d'une incorporation faible et donc d'une réaction limitée par l'adsorption dissociative. Dans notre cas, l'inverse est observé. La réaction d'adsorption dissociative n'est pas limitante pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

### 5.2.2.3 Évolution des paramètres de transport en fonction de la température

Les paramètres de transport de l'oxygène ont été déterminés sur  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  entre 500 et 750°C par IEDP, relaxation de conductivité électrique et échange isotopique pulsé. Seule la méthode IEDP a permis d'avoir à la fois des valeurs de  $k^*$  et  $D^*$ .

Les valeurs obtenues par chaque technique sont reportées en coordonnées d'Arrhenius sur la figure 5.16 et comparées à celles correspondant à d'autres matériaux de cathode de SOFC dans le tableau 5.13.

A 700°C et sous environ 200 mbar de dioxygène, le coefficient de diffusion de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  est d'un demi ordre de grandeur inférieur à celui de  $La_2NiO_{4+\delta}$  et son coefficient d'échange surfacique est sensiblement le même [46].

Une énergie d'activation de 0,9 eV entre 600 et 750°C est estimée pour  $D^*$ . Cette valeur est relativement basse mais reste cohérente avec celles rencontrées dans la littérature. Elle est inférieure à l'énergie d'activation de  $D_{chem}$ , estimée à 1,2 eV entre 650 et 750 °C. Celle de  $k^*$  est comprise entre 0,7 et 2,0 eV entre 600 et 750°C. Une valeur plus précise, égale à 1,66(5) eV entre 500 et 750°C, a été déterminée à partir des données recueillies par échange isotopique pulsé. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour d'autres matériaux. .

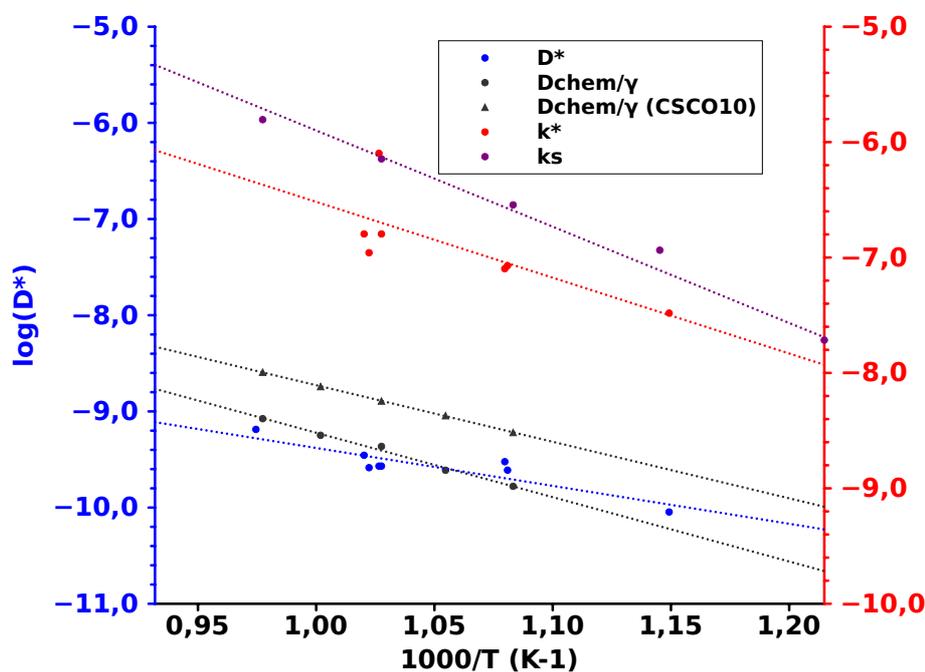


Figure 5.16: Comportement de type Arrhenius des coefficients de transport de l'oxygène dans  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ .

Céramique	Température (°C)	$\text{P}_{\text{O}_2}$ (mbar)	$k^*$ ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) - $E_a$ (eV)	$D^*$ ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) - $-E_a$ (eV)	Réf.
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$	700	1000	$1,0 \times 10^{-9}$ - 2,4 eV	$3,1 \times 10^{-16}$ - 2,96 eV	[40, 41, 42]
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	700	1000	$2,0 \times 10^{-6}$ - 0,8 eV	$1,3 \times 10^{-8}$ - 1,4 eV	[41, 42]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	800	200	$1,05 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-8}$	[43]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	800	880	$5,51 \times 10^{-6}$	$4,18 \times 10^{-8}$	[44]
$(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,95}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	716	200	$3,64 \times 10^{-10}$ - 2,4 eV	$6,98 \times 10^{-11}$ - 0,8 eV	[45]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	700	200	$1,3 \times 10^{-7}$ - 0,6 eV	$1,6 \times 10^{-9}$ - 1,3 eV	[47, 46]
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	686	200	$1,3 \times 10^{-7}$ - 0,81 eV	$1,3 \times 10^{-9}$ - 0,6 eV	[48]
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	700	230	$1,6 - 8,0 \times 10^{-7}$ (IEDP) - 1,66 eV (PIE)	$2,7 \times 10^{-10}$ (IEDP) - 0,9 eV (IEDP)	-
$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	694	219	$3,0 \times 10^{-3}$ (IEDP)	$4,1 \times 10^{-10}$ (IEDP) - 1,03 eV (ECR)	-
$(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	694	219	$3,6 \times 10^{-6}$ (IEDP)	$5,4 \times 10^{-10}$ (IEDP) - 0,98 eV (ECR)	-

Tableau 5.13: Paramètres de transport de l'oxygène dans différents matériaux.

### 5.2.3 Échanges isotopiques sur des échantillons anisotropes

La structure anisotrope de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> présume de propriétés de transport de l'oxygène elles-mêmes anisotropes. Comme nous l'avons remarqué lors des échanges préliminaires à 500 et 700°C, sur des temps d'échange courts, la diffusion de l'oxygène dans Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> n'est pas isotrope et dépend fortement de l'orientation des grains (figure 5.6). Nous avons tenté de réaliser une analyse par EBSD (Electron BackScattered Diffraction, technique qui permet de mesurer des cartographies d'orientations locales au sein d'une microstructure) pour identifier l'orientation des grains et corrélérer la diffusion dans ces grains avec leur orientation. Cependant, la qualité du polissage requise pour l'EBSD ne nous a pas permis d'aboutir. Les premières mesures réalisées sur les couches minces préparées à Lens (paragraphe 3.3) n'ayant pas non plus été concluantes, nous avons pris contact avec Jacques Noudem du CRISMAT qui nous a gentiment envoyé quelques céramiques texturées sur lesquelles nous avons réalisé des échanges. Les conditions de ces échanges sont reportées dans le tableau 5.14. Ils ont été réalisés à 699°C sous 211 mbar de dioxygène sur des céramiques orientées suivant a et b ou c. Les profils de diffusion sont reportés figure 5.17 et les coefficients de transport affinés indiqués dans le tableau 5.15.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	Durée du pré-traitement (heures)	Durée d'échange $At$ (minutes)	$C_{^{18}O}$ (atmosphère)
CCOHPc	699	211	62	184	0,76
CCOHPab	699	211	62	184	0,76

Tableau 5.14: Conditions d'échange utilisées sur les céramiques anisotropes de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> sous dioxygène sec.

Expérience	Temp. (°C)	Pression (mbar)	$k^*$ $cm \cdot s^{-1}$	$D^*$ $cm^2 \cdot s^{-1}$	$2\sqrt{D^* \cdot At}$ $\mu m$	$\eta$	$C_0$ (extrapolé)
CCOHPc	699	211	$5,0 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-11}$	18	6	0,91
CCOHPab	699	211	$1,2 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-10}$	60	4,5	0,88
CCO700L	701	232	$8,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	50	7	0,92

Tableau 5.15: Paramètres de transport de l'oxygène dans des céramiques orientées de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

Les coefficients de transport obtenus sur l'échantillon pour lequel la diffusion se fait dans les directions [100] et [010] sont d'un ordre de grandeur supérieur à ceux déterminés sur l'échantillon pour lequel la diffusion se fait dans la direction [001]. Ils encadrent les coefficients de transport obtenus sur un échantillon isotrope dans les mêmes conditions de température et de pression partielle de dioxygène. La diffusion de

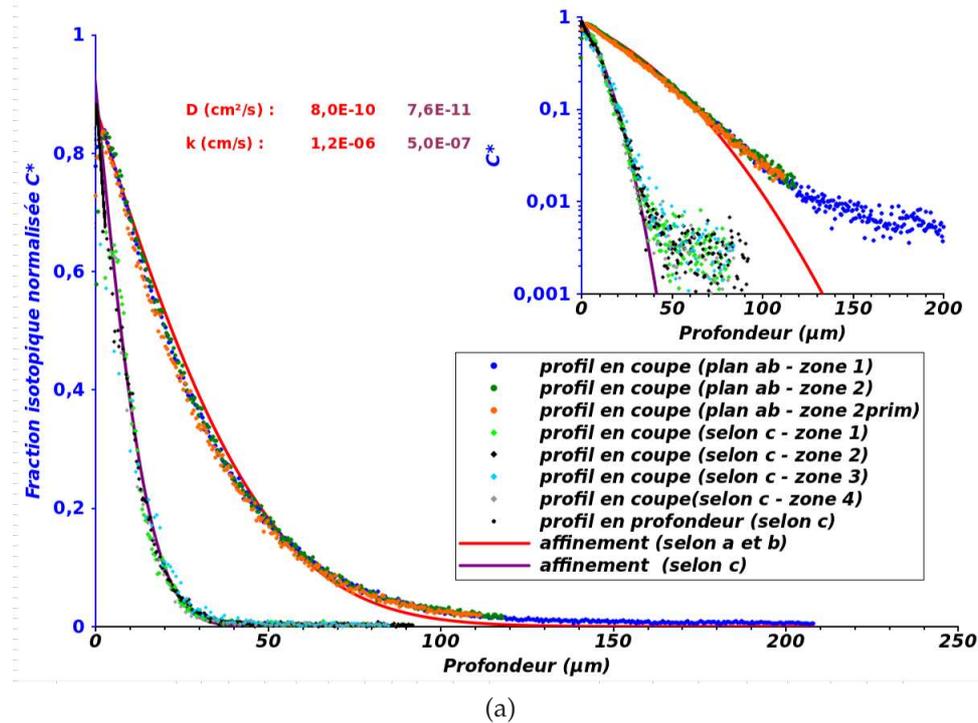


Figure 5.17: Profils de diffusion de l' $^{18}\text{O}$  dans des céramiques denses orientées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  selon c ou selon ab.

l'oxygène se fait donc préférentiellement dans les plans ab. On remarque que le profil calculé pour l'échantillon orienté selon a et b ne correspond qu'approximativement au profil expérimental qui présente une queue de diffusion. Elle pourrait s'expliquer par une diffusion aux joints de grains [128].

## 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sont des conducteurs mixtes ionique/électronique. Bien que présentant de valeurs de résistance de polarisation faibles en électrochimie [37], les paramètres de transport de l'oxygène mesurés sur  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , avec un coefficient d'échange en surface de  $2,5 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de diffusion de  $6,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $750^\circ\text{C}$ , sont faibles comparés aux matériaux de cathode actuellement développés. De meilleures performances sont obtenues pour  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et ses phases dérivées.

La combinaison des techniques d'échange isotopique, de mesure de relaxation de conductivité électrique et d'échange isotopique pulsé nous conduit à une valeur de  $k^*$  de l'ordre de  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $D^*$  de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Du même ordre de grandeur que celles des matériaux comme  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ou  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , la valeur de  $k^*$  est intéressante. La valeur de  $D^*$  reste faible, ce qui confirme la nécessité d'utiliser ce matériau en composite avec de la cérine dopée au gadolinium comme électrode [35]. Il est intéressant de remarquer que la substitution partielle du calcium par du strontium permet d'augmenter ces paramètres.

Par ailleurs, la structure est anisotrope. Nous avons montré que les paramètres de transport suivant [100] et [010] (c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de l'empilement des deux sous-réseaux) sont d'un ordre de grandeur supérieur à ceux suivant la direction [001].

Une question subsiste cependant : quelle est la nature des ions à l'extrême surface du matériau ? Pour y répondre, nous avons fait appel au LEIS. C'est l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.



## Chapitre 6

# Spectroscopie d'ions rétro-diffusés : étude de l'extrême surface

Comme nous l'avons vu aux chapitres précédents, le coefficient d'échange en surface permet de caractériser la cinétique relative à la réaction de transfert de l'oxygène moléculaire en ions oxyde dans le solide. Cette réaction englobe plusieurs étapes, l'adsorption de l'oxygène moléculaire en surface, sa dissociation et finalement l'incorporation de l'ion dans le solide. Elle est fortement dépendante de la nature même des atomes en surface, c'est-à-dire de la première couche atomique.

Bien que très résolutive en profondeur, l'analyse par ToF-SIMS donne une information sur environ un nanomètre de profondeur. La profondeur analysée par l'XPS (X-ray Photo electron Spectroscopy), d'environ 10 nm, est encore moins bonne. La technique de choix pour l'analyse de la première couche atomique d'un solide est la spectroscopie d'ions rétrodiffusés [135] (en anglais : Low-Energy Ion Scattering spectroscopy - abrégé "LEIS" par la suite). Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'ions de gaz noble ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  ou  $\text{Ar}^+$ ) de faible énergie comprise entre 0,5 et 10 keV sur la surface à analyser et à mesurer l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec les atomes à la surface du solide. La perte d'énergie est directement fonction de la masse de l'atome avec lequel l'ion incident a interagi. La Plateforme Régionale d'Analyse de Surface (PRAS) de Lille (IMMCL, Fédération Chevreul) s'étant équipé en 2009 d'un spectromètre LEIS de nouvelle génération, nous avons appliqué cette technique aux phases  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  et  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ . Après une description de la technique, les résultats obtenus sur ces deux types de composés seront présentés.

What we observe is not nature itself, but nature exposed to our method of questioning.

*Werner HEISENBERG*

*(Physics and Philosophy : The Revolution in Modern Science)*

## 6.1 Généralités sur la spectroscopie d'ions rétro-diffusés (LEIS)

### 6.1.1 Principe du LEIS

Alors que la plupart des outils d'analyse de surface sonde la surface sur plusieurs couches atomiques, la spectroscopie d'ions rétro-diffusés a comme propriété unique de pouvoir donner la composition de la toute première couche atomique de surface. Or, c'est au niveau de cette couche que l'adsorption et la dissociation de l'oxygène se localisent et ce sont sa composition et sa structure qui peuvent limiter les cinétiques de ces phénomènes. Le principe de cette technique est relativement simple. Des ions de gaz noble ( $^3\text{He}^+$ ,  $^4\text{He}^+$ ,  $^{20}\text{Ne}^+$  ou  $^{40}\text{Ar}^+$ ) viennent bombarder la surface de l'échantillon avec une faible énergie (0,5-10 keV). L'énergie des ions rétrodiffusés est directement fonction de la masse des atomes avec lesquels ils ont interagi.

Seule une fraction infime (1%) des ions primaires est rétrodiffusée par le solide. Le reste est neutralisé lors de la collision et/ou traverse la couche. Les progrès technologiques réalisés dans le domaine de l'analyse et de la détection permettent de diminuer le flux d'ions primaires, en le pulsant par exemple (QTAC<sup>100</sup>). Moins d'un pour-cent de la monocouche est détruite au cours d'une analyse.

Au cours d'une expérience, le spectre d'énergie des ions rétrodiffusés à un certain angle est enregistré pour une énergie des ions incidents fixée. Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'appliquent. Ce principe est illustré figure 6.1.

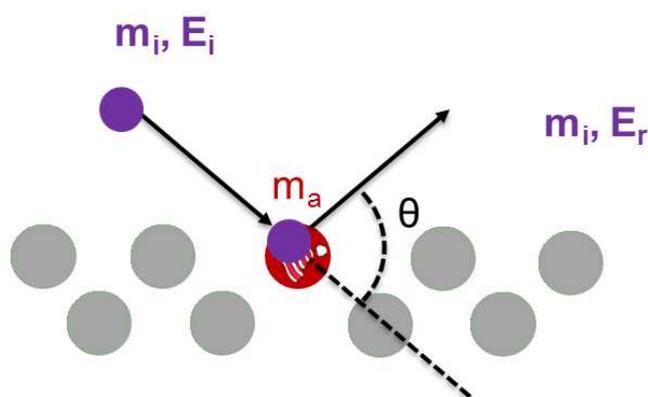


Figure 6.1: Principe de la spectroscopie d'ions rétro-diffusés.

## 6.1 Généralités sur la spectroscopie d'ions rétro-diffusés (LEIS)

Lorsqu'un ion incident de masse  $m_i$  et d'énergie  $E_i$  est rétrodiffusé selon un angle  $\theta$  par un atome de surface de masse  $m_a$ , l'énergie  $E_r$  de l'ion rétrodiffusé s'exprime :

$$E_r = E_i \left( \cos \theta + \frac{\sqrt{\frac{m_i}{m_a} - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_i}{m_a}} \right)^2 \quad (6.1)$$

Un exemple de spectre mesuré sur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  est donné figure 6.2. La distribution en énergies des ions rétrodiffusés correspond en quelque sorte à un spectre de masse des atomes présents en toute surface.

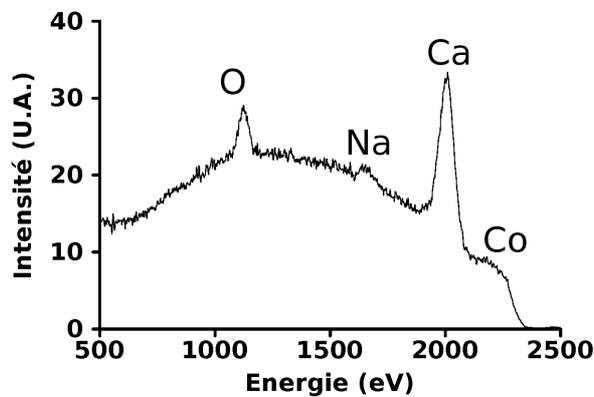


Figure 6.2: Spectre LEIS ( ${}^4\text{He}^+$  @ 3 keV) d'un échantillon de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Une représentation de l'équation 6.1 est donnée sur un diagramme polaire (figure 6.3) en fonction du rapport  $m_i/m_a$  et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ .

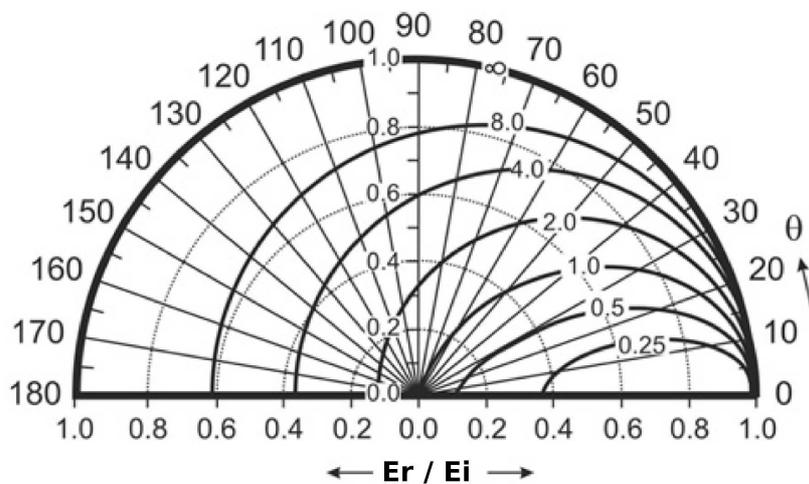


Figure 6.3: Diagramme polaire représentant l'équation 6.1 en fonction du rapport  $m_i/m_a$  (0,25, 0,5, 1,2,4,8,  $\infty$ ) et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  [136].

On peut remarquer que pour les valeurs de  $\theta$  supérieures à  $90^\circ$ , la rétrodiffusion avec des atomes de masse inférieure à l'atome cible est impossible ( $m_i/m_a < 1$ ). De plus, la résolution en masse diminue rapidement avec le rapport  $m_i/m_a$ .

Des angles de diffusion supérieures à  $140^\circ$  et des énergies incidentes de 3 keV pour l'hélium sont généralement préférés. De ce fait, l'hélium est utilisable pour l'analyse de tous les éléments, sauf l'hydrogène. En pratique,  $^4\text{He}^+$ , permet de balayer l'ensemble du tableau périodique à partir du carbone. Il n'est pas bon pour la résolution des éléments lourds et on lui préférera le néon  $^{20}\text{Ne}^+$  afin d'obtenir une meilleure résolution en masse et donc une meilleure séparation des pics des éléments lourds.

Un exemple, donné sur la figure 6.4, montre une meilleure séparation des pics relatifs au baryum et au cobalt lorsqu'un faisceau  $^{20}\text{Ne}^+$  est utilisé. On remarquera que le rapport des intensités des pics attribués au baryum et au cobalt n'est pas le même selon la nature des ions primaires et de leur énergie car les facteurs de sensibilité en dépendent.

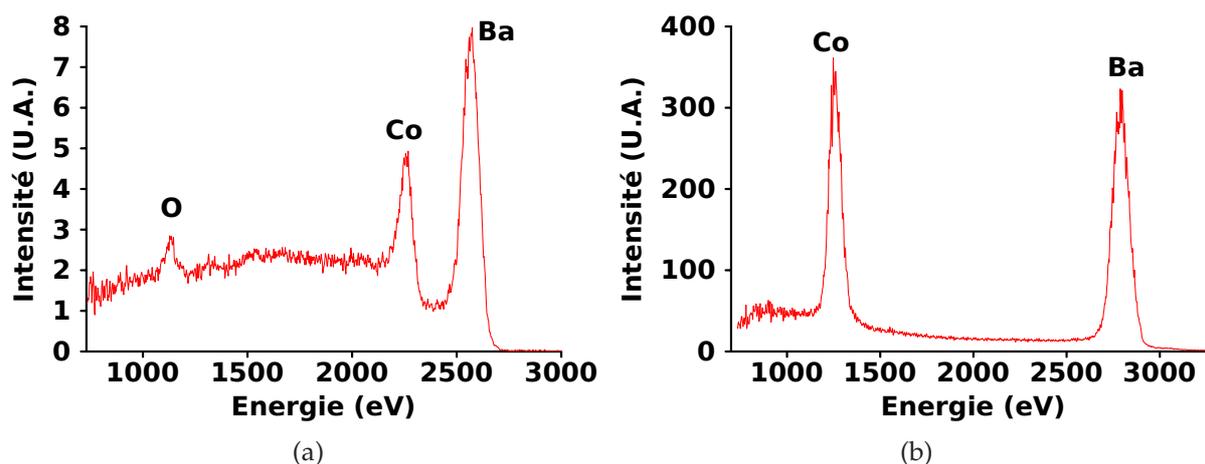
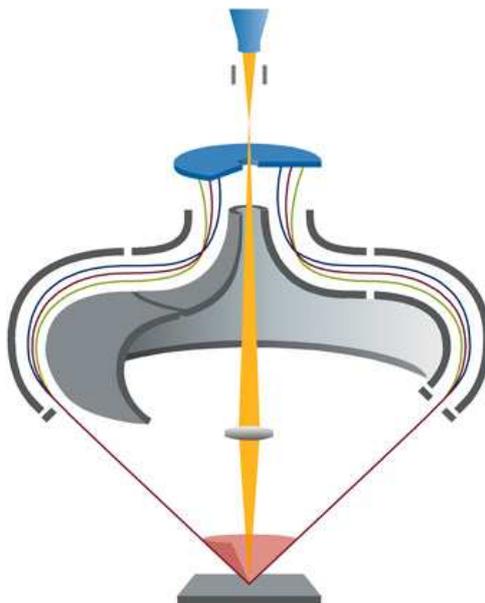


Figure 6.4: Spectres LEIS enregistrés en utilisant (a) l'hélium ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV) (b) le néon ( $^{20}\text{Ne}^+$  @ 5 keV).

### 6.1.2 Le Qtac<sup>100</sup>

L'appareil dont nous disposons est un QTAC<sup>100</sup> de Ion-ToF (figure 6.5). Il est équipé d'un analyseur de symétrie circulaire autour de l'axe faisceau d'ions incidents. Il est équipé de sources d'hélium, néon et argon.

Cette configuration permet une analyse des ions rétrodiffusés sur tout l'azimut pour une valeur optimisée de l'angle  $\theta$ , fixé à  $145^\circ$ . Cette géométrie combinée à un détecteur de type PSD (Position Sensitive Detector) permet d'augmenter d'un facteur 3000 la sensibilité par comparaison aux spectromètres conventionnels [137].

Figure 6.5: Schéma du spectromètre d'ions rétro-diffusés QTAC<sup>100</sup>.

Bien que les flux d'ions incidents soient suffisamment faibles pour éviter l'érosion de l'échantillon, l'émission d'ions secondaires ne peut pas être complètement évitée. Cela se traduit généralement par une augmentation du fond spectral vers les plus basses énergies, qui rend difficile l'analyse des atomes légers. L'utilisation d'un filtre de masse par temps de vol (ToF-filter) permet de séparer les ions de gaz noble des ions émis par la matière, ce qui, comme le montre l'exemple reporté figure 6.6, améliore de façon significative les limites de détection de l'appareil.

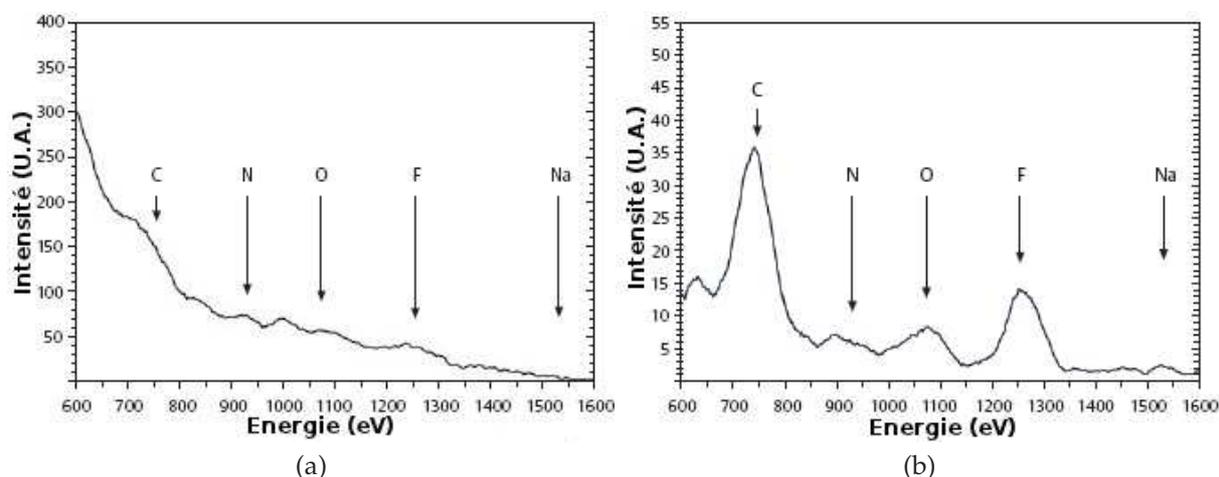


Figure 6.6: Spectres LEIS enregistrés sur un échantillon de polymère (a) sans filtre de masse, (b) avec filtre. (©ION-TOF GmbH)

L'expérience montre que, en général, il n'y a pas d'effet de matrice [136]. Pour le

vérifier, il suffit de faire l'analyse en faisant varier l'énergie des ions incidents. En absence d'effet de matrice, la quantification doit conduire aux mêmes résultats quelle que soit l'énergie du faisceau incident. La détermination de références avec des densités surfaciques d'atome connues reste cependant une limitation à la quantification. Du fait de l'extrême sensibilité de cette technique, une difficulté supplémentaire réside dans la "propreté" de la surface à analyser. La contamination par des espèces hydrogénées et/ou carbonées adsorbées en surface ou la pollution par du sodium ou des alcalins peuvent compliquer l'analyse. L'augmentation exponentielle du fond spectral à très basse énergie (<700 eV) est généralement un indice probant d'une présence en surface de composés organiques constitués d'éléments légers (hydroxyles par exemple). Le nettoyage des pollutions carbonées de la surface est envisageable en faisant réagir de l'oxygène atomique généré par plasma (disponible dans la chambre d'introduction contiguë à la chambre d'analyse du LEIS), ou en chauffant l'échantillon à 250°C sous 20 mbar de dioxygène. La rugosité de l'échantillon est également un facteur important. La sensibilité extrême du LEIS fait de la préparation des échantillons une étape cruciale. Dans le cas d'une poudre, celle-ci est pressée manuellement. Ce traitement a pour avantage de réduire la rugosité de surface. Dans le cas d'une céramique, celle-ci est polie si possible.

Du fait de la complexité de la mise en pratique de l'aspect quantitatif, nous nous limiterons ici à une analyse qualitative de la nature des atomes en surface des solides que nous avons étudiés.

## 6.2 Analyse d'échantillons de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

### 6.2.1 Conditions d'analyse

Les analyses ont été faites avec Anne-Sophie Mamede, maître de conférence à l'UCCS, dont les activités de recherche sont centrée sur le développement de couplage des techniques d'analyse de surface (LEIS/XPS/ToF-SIMS). Il n'a pas été nécessaire de nettoyer les surfaces par plasma d'oxygène. Nous avons vérifié que la compensation de charge n'était pas nécessaire pour les échantillons de poudre et les céramiques analysés. La compensation de charge a été nécessaire lors de l'analyse des dépôts sur couche mince. Pour effectuer les analyses en profondeur, nous avons généralement érodé la surface en utilisant des ions primaires Ne<sup>+</sup>, plus énergétiques et avec un rendement ionique plus important. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de l'épaisseur érodée lors des analyses (en nombre de mono-couches  $n_{ML}$ ), nous utiliserons la relation suivante qui dépend des paramètres d'analyse et du matériau :

$$n_{ML} = \frac{I \times t \times Y}{q \times S \times \eta} \quad (6.2)$$

où  $I$  est l'intensité du faisceau primaire,  $t$  la durée d'analyse,  $Y$  le rendement d'ionisation de l'ion incident pour la matrice analysée,  $q$  la charge élémentaire,  $S$  la surface analysée et  $\eta$  le nombre d'atomes constituant une mono-couche sur une surface égale à  $1\text{cm}^2$  ( $\eta \approx 10^{15}$ ).

Les paramètres d'analyse généralement utilisés sont indiqués dans le tableau 6.1. Les valeurs de rendement de pulvérisation ionique sont grossières et sont à prendre pour leur ordre de grandeur.

	Analyse		Analyse haute-intensité	
	<sup>4</sup> He <sup>+</sup>	<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup>	<sup>4</sup> He <sup>+</sup>	<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup>
Énergie	3 keV	5 keV	3 keV	5 keV
Intensité (nA)	5	1,1	30	60
Rendement	0,2	2	0,2	2

Tableau 6.1: Paramètres des faisceaux ioniques utilisés.

## 6.2.2 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

### 6.2.2.1 Analyse sur de la poudre

Nous avons dans un premier temps analysé de la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . La poudre est mise en forme dans un moule de 10 mm de diamètre pressée manuellement, puis analysée à l'hélium. La figure 6.7 présente les spectres LEIS à l'hélium successivement enregistrés sur la poudre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  suivant les conditions reportées dans le tableau 6.2.

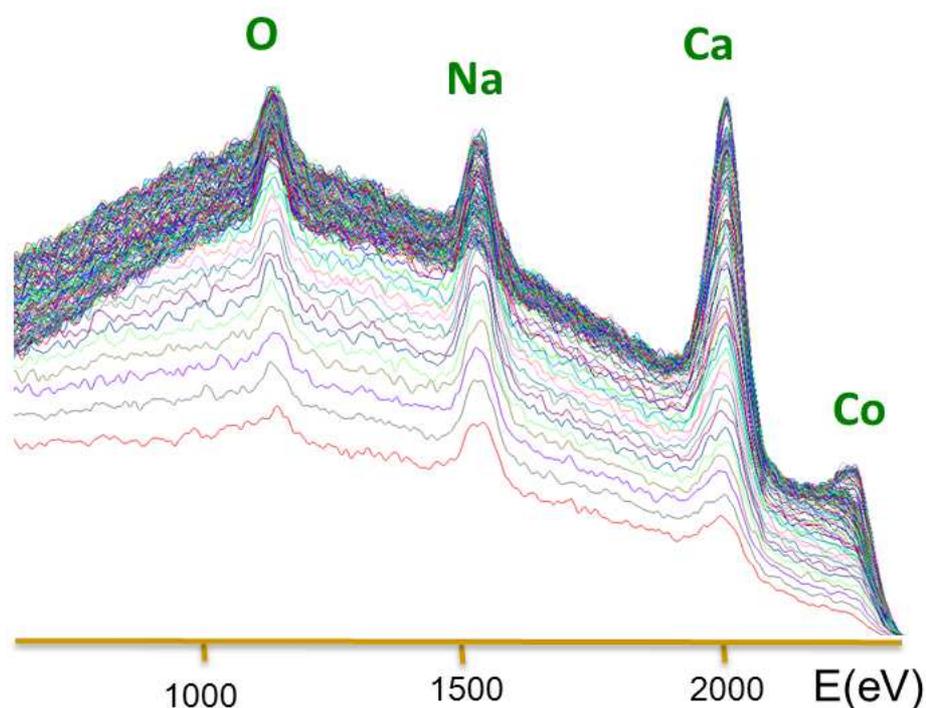


Figure 6.7: Spectres LEIS sur de la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Espèce	Courant (nA)	Surface ( $\text{mm}^2$ )	Durée d'un spectre (s)	Nombre d'analyses	Épaisseur érodée (monocouches)
$^4\text{He}^+$ 3 keV	5,0	1,0	120	105	8
$^4\text{He}^+$ 3 keV	5,0	0,57	120	45	7
$^{20}\text{Ne}^+$ 5 keV	100	0,04	300	6	5600
$^4\text{He}^+$ 3 keV	5,0	1,0	120	1	0,1

Tableau 6.2: Conditions de mesure LEIS sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV)

Un premier spectre de 120 secondes sur une surface de  $1,0 \text{ mm}^2$  est enregistré dans la gamme d'énergie comprise entre 700 et 2800 eV. Environ 9% de la première couche atomique est retirée. De l'oxygène, du sodium et du calcium et du cobalt sont présents

à la surface. Le pic relatif au cobalt n'est pas clairement identifié mais une "marche" de la ligne de base à plus basse énergie que le pic principal de Co indique qu'il se trouve majoritairement dans les couches inférieures à la surface. Une série de 105 spectres de 120 secondes chacun sur une surface de 1,0 mm<sup>2</sup> a été enregistrée suivie d'une série de 45 spectres enregistrés sur une surface réduite. Le calcul indique qu'environ 15 monocouches ont été retirées. Au cours de l'enregistrement de cette série de spectres, nous avons observé la diminution significative du fond spectral aux basses énergies. Ces évolutions s'accompagnent de l'augmentation de l'intensité des autres pics (oxygène, calcium et cobalt). En particulier, le pic du cobalt émerge du bruit de fond, preuve qu'il se trouvait dans les couches inférieures et se retrouve en surface au fil des analyses.

La surface est ensuite fortement érodée en utilisant la source de néon à son intensité maximum pendant un total de 1800 secondes pour atteindre le cœur du matériau. L'analyse à l'hélium postérieure indique une augmentation significative de l'intensité du pic du cobalt et la disparition quasiment complète du pic du sodium (spectre non présenté ici).

Les analyses révèlent la ségrégation du sodium en surface. La présence de cet élément dans le matériau s'explique vraisemblablement par sa présence initiale comme impureté dans les réactifs. Le calcium est présent en extrême surface, contrairement au cobalt. C'est une indication de la présence en surface des couches de type NaCl.

### 6.2.2.2 Analyse sur une céramique dense

Nous avons ensuite analysé une céramique dense polie miroir de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> préparée par frittage SPS. La figure 6.8 présente les spectres LEIS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> @ 3 keV) successivement enregistrés sur la poudre Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> suivant les conditions reportées dans le tableau 6.3.

Espèce	Courant (nA)	Surface (mm <sup>2</sup> )	Durée d'un spectre (s)	Nombre d'analyses	Épaisseur érodée (monocouches)
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	4,8	1,0	120	55	4
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	5	0,25	120	72	24
<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup> 5 keV	100	0,04	300	2	1800

Tableau 6.3: Conditions de mesure LEIS sur la céramique de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>.

Le protocole de mesure est similaire au protocole sur la poudre. Comme pour la poudre, la première analyse indique une forte pollution de la surface par des composés organiques aux basses énergies et la présence de carbone et d'oxygène mais aussi de silicium en extrême surface. Le cobalt et le calcium sont invisibles. Au total, environ 28 monocouches sont retirées au cours des analyses suivantes. Celles-ci montrent l'appa-

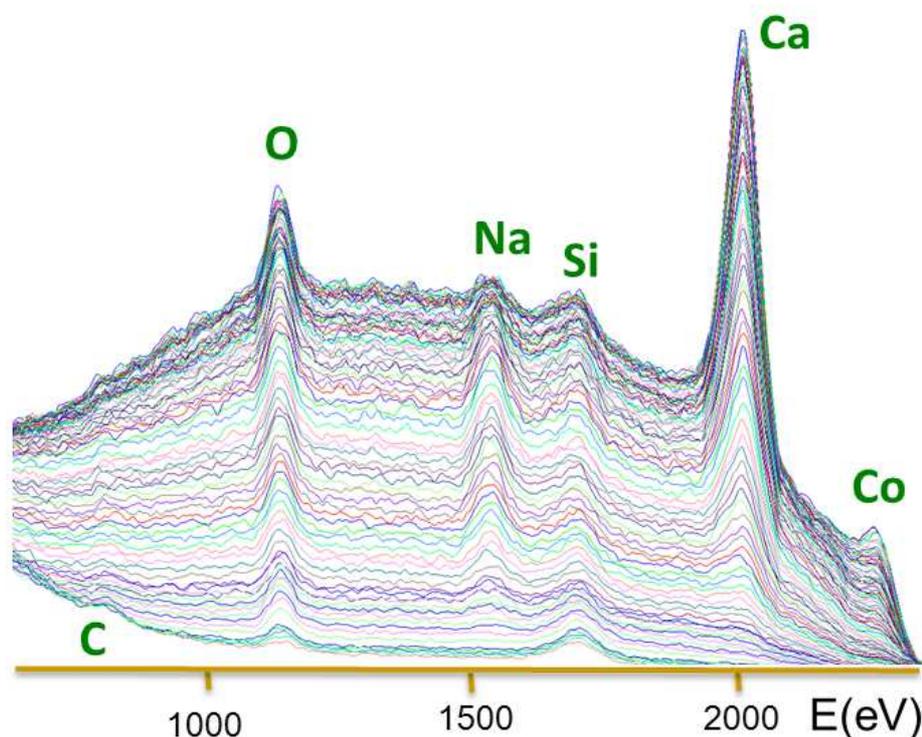


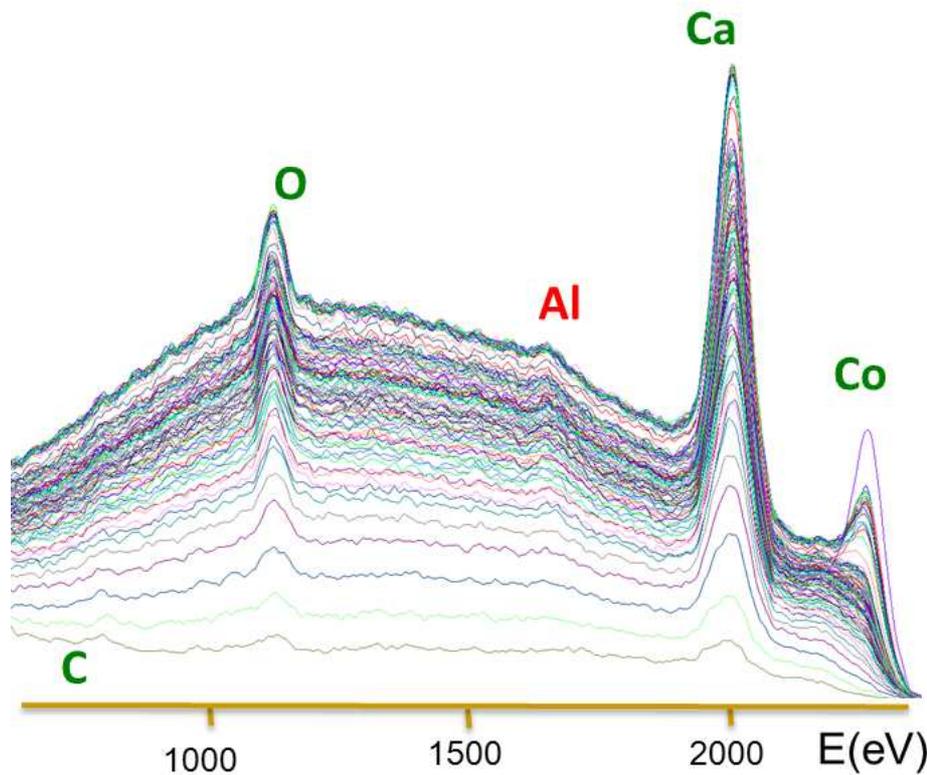
Figure 6.8: Spectres LEIS sur une céramique densifiée par SPS de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

rition du sodium. Nous l'attribuons à la ségrégation de cet élément en surface. Les pics du cobalt et du calcium sont également visibles et présentent la même évolution que sur la poudre indiquant cette fois encore la présence des couches de type NaCl en surface. La surface analysée est érodée au néon sur environ 1800 monocouches atomiques. Le pic du silicium persiste bien que non quantifiable. Le rapport des signaux propres au calcium et au cobalt se stabilise (on analyse le matériau dans la masse).

L'analyse LEIS sur céramique diffère principalement de celle sur poudre par la présence d'une pollution de surface supplémentaire par le silicium. Le silicium est l'élément principal en extrême surface. Cette pollution peut être attribuée à l'inclusion du silicium lors de l'étape de polissage de la céramique au carbure de silicium. Cette observation pose la question de l'influence du polissage sur les mesures des propriétés de transport, en particulier en ce qui concerne les échanges surfaciques.

### 6.2.2.3 Analyse sur une couche mince

Nous avons analysé la surface d'un dépôt de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sur substrat de saphir (0001) par ablation laser. La figure 6.9 présente les spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV) successivement enregistrés sur la poudre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  suivant les conditions reportées dans le tableau 6.4.

Figure 6.9: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV) sur une couche mince de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Espèce	Courant (nA)	Surface ( $\text{mm}^2$ )	Durée d'un spectre (s)	Nombre d'analyses	Épaisseur érodée (monocouches)
$\text{He}^+$ 3 keV	5,4	1,0	120	83	7
$\text{He}^+$ 3 keV	5,0	0,25	120	20	10
$^{20}\text{Ne}^+$ 5 keV	100	0,25	300	2	300

Tableau 6.4: Conditions de mesure LEIS sur une couche mince de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ .

Le protocole d'analyse est toujours similaire à celui utilisé sur poudre. Contrairement à la poudre et à la céramique, le premier spectre révèle la présence de calcium et d'oxygène en surface. Des traces de carbone sont également visibles et le cobalt est présent dans les couches inférieures. Des traces d'aluminium, attribuées au substrat apparaissent au fur et à mesure de l'érosion. Les analyses suivantes, correspondant à l'érosion d'environ 17 monocouches, révèlent une évolution des pics du calcium et du cobalt identique à celle de la poudre et à celle de la céramique frittée par SPS. Après l'érosion d'environ 300 monocouches, on peut voir sur les spectres l'augmentation significative du signal du cobalt. Le pic de l'aluminium évolue peu, indiquant que l'érosion n'a pas encore complètement atteint le substrat. Ceci nous indique que le dépôt ne recouvre pas le substrat de façon homogène.

### 6.2.3 Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>

Des mesures similaires à celles conduites sur Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> ont été effectuées sur de la poudre attritée et une céramique échangée de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>.

#### 6.2.3.1 Analyse sur de la poudre

De la même façon que pour Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, la poudre attritée de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> est mise en forme dans un moule de 10 mm de diamètre, puis analysée. La figure 6.10 présente les spectres LEIS successivement enregistrés sur la poudre Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> suivant les conditions reportées dans le tableau 6.5.

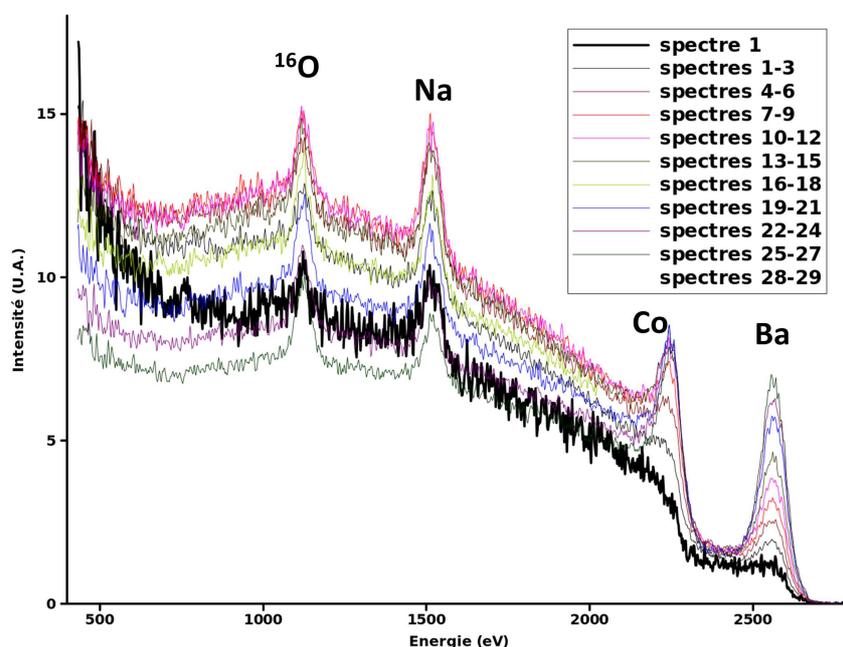


Figure 6.10: Spectres LEIS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> @ 3 keV) sur de la poudre de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>.

Espèce	Courant (nA)	Surface (mm <sup>2</sup> )	Durée d'un spectre (s)	Nombre d'analyses	Épaisseur érodée (monocouches)
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	3,9	1,0	120	8	0,6
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	3,9	0,57	120	4	0,5
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	3,9	0,25	120	5	1,5
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	3,9	0,09	120	6	4
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	3,9	0,04	120	7	13

Tableau 6.5: Conditions de mesure LEIS sur de la poudre de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>.

Un premier spectre de 120 secondes sur une surface de 1,0 mm<sup>2</sup> est enregistré dans la gamme d'énergie comprise entre 470 et 2800 eV, retirant environ 5% de la première

couche atomique. De l'oxygène et du sodium sont présents à la surface. Le cobalt et le baryum sont visibles. Une série de 28 spectres de 120 secondes chacun sur une surface de  $1,0 \text{ mm}^2$  à  $0,04 \text{ mm}^2$  ont été enregistrés. Le calcul indique qu'environ 15 monocouches ont été retirées. Au cours de l'enregistrement de cette série de spectres, nous avons observé la diminution de l'intensité du pic du sodium. Ces évolutions s'accompagnent de l'augmentation de l'intensité des autres pics (oxygène  $^{16}\text{O}$  cobalt et baryum). Une analyse sur un autre échantillon de poudre (non présentée) a indiqué qu'après décapage au néon d'un total 60 monocouches le sodium disparaît de la surface, témoignant du phénomène de ségrégation de cet élément.

### 6.2.3.2 Analyse d'une céramique échangée

L'analyse d'une céramique échangée a été faite. Au cours de cette analyse, une étape d'analyse à l'hélium et une étape d'érosion au néon sont alternées de façon répétitive. La figure 6.11 présente les spectres LEIS à l'hélium successivement enregistrés sur la poudre  $Ba_2Co_9O_{14}$  suivant les conditions reportées dans le tableau 6.6.

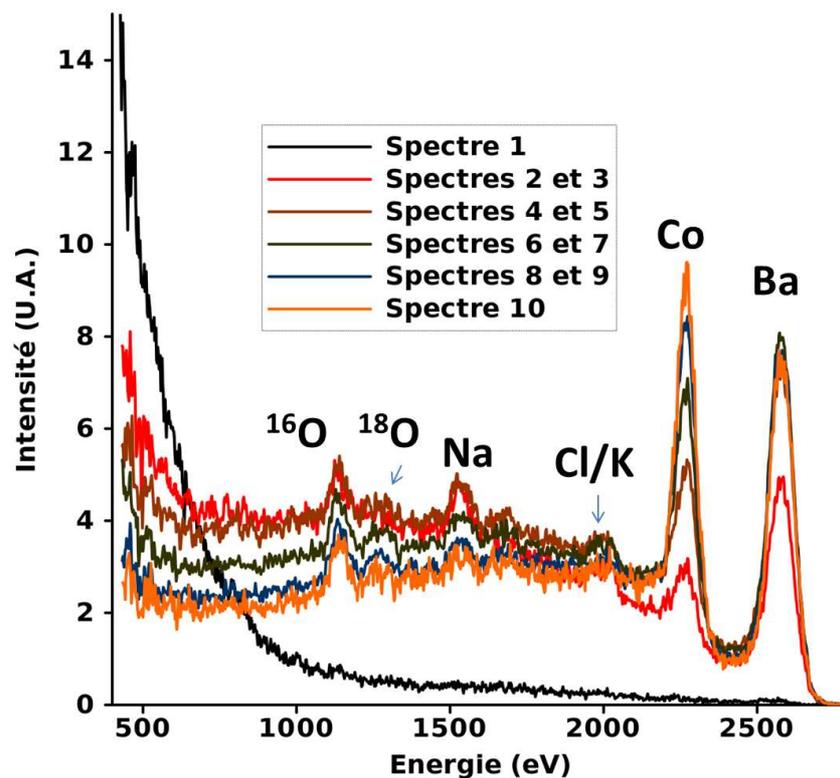


Figure 6.11: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV) sur une céramique de  $Ba_2Co_9O_{14}$  échangée à  $650^\circ\text{C}$ . Les spectres sont sommés deux à deux pour réduire le rapport signal sur bruit.

Un premier spectre de 120 secondes sur une surface de  $0,25 \text{ mm}^2$  est enregistré, retirant environ 30% de la première couche atomique. Aucun élément n'est clairement

Espèce	Courant (nA)	Surface (mm <sup>2</sup> )	Durée d'un spectre (s)	Nombre d'analyses	Épaisseur érodée (monocouches)
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	4,2	0,25	120	1	0,3
<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup> 5 keV	100	0,25	30	3 (alterné)	45
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	4,2	0,25	60	3 (alterné)	0,45
<sup>20</sup> Ne <sup>+</sup> 5 keV	100	0,25	60	6 (alterné)	180
<sup>4</sup> He <sup>+</sup> 3 keV	4,2	0,25	120	6 (alterné)	1,8

 Tableau 6.6: Conditions de mesure LEIS sur une céramique de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>.

identifiable à cause de la forte contamination de l'extrême surface d'espèces carbonées et/ou hydrogénées. Après décapage au néon d'environ 15 monocouches, l'analyse à l'hélium est effectuée. Cette analyse indique l'apparition des pics de l'oxygène <sup>16</sup>O, de l'oxygène <sup>18</sup>O, du sodium, du potassium, du cobalt et du baryum. Le profil en profondeur est poursuivi. Au fil des analyses successives à l'hélium, l'intensité des pics de l'oxygène <sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O augmentent, mais restent trop faibles pour pouvoir déterminer un rapport isotopique. Le sodium et le potassium tendent à disparaître de la surface, témoignant du phénomène de ségrégation de ces éléments.

### 6.3 Conclusion sur l'analyse de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

et Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> par LEIS

Les analyses sur des poudres et des céramiques de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> et Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> montrent la présence de sodium en surface. Le phénomène de ségrégation d'alcalins en surface est récurrent et bien connu [138]. Nous ne pouvons pas exclure la possibilité de pollution au sodium lors des recuits réalisés dans notre four qui est utilisé par d'autres membres de l'équipe. La présence de silicium sur les pastille est facilement explicable par le polissage au carbure de silicium.

Toutefois, quel que soit l'échantillon de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> considéré, les analyses nous amènent à la même conclusion : le calcium est présent préférentiellement en surface et le cobalt se trouve dans les couches les plus profondes. Il ressort donc clairement que l'échange en surface se fait sur les couches NaCl et non sur les couches hexagonales CoO<sub>2</sub>. De la même façon, Fullartron [139] a montré dans le cas de SmCoO<sub>3</sub> la présence préférentielle du samarium en surface avec seulement 5 % de cobalt exposé et avec un enrichissement probable en strontium en surface pour les échantillons partiellement substitués. De même, Viitanen [140] a montré l'absence de cobalt et de fer en surface pour La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> ce qui nous amène à réfléchir quant au rôle électrocatalytique de ces éléments de transition dans la réaction de dissociation de l'oxygène.



## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était la caractérisation des propriétés de transport dans deux cobaltites,  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , matériaux prometteurs comme cathode de SOFC ou anode d'EHT. Une grosse partie de ce travail a porté sur la mise en place de la mesure de profils de diffusion de l'oxygène par échange isotopique et analyse par SIMS. Cette technique suppose l'utilisation de céramiques finement polies en surface et de densités relatives supérieures à 95%. De telles densités ont pu être obtenues par frittage SPS. Des céramiques texturées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  nous ont également été fournies par Jacques Noudem du laboratoire CRISMAT de Caen. Les conditions de préparation des échantillons, d'échange et d'analyse ont été optimisées. Même si l'analyse paraît évidente aujourd'hui, les difficultés ont été nombreuses avant d'y parvenir. Nous avons ainsi démontré que  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  sont des conducteurs mixtes ionique/électronique.

Bien que présentant de valeurs de résistance de polarisation faibles en électrochimie [37], les paramètres de transport de l'oxygène mesurés sur  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , avec un coefficient d'échange en surface de  $2,5 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de diffusion de  $6,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $750^\circ\text{C}$ , sont faibles comparés aux matériaux de cathode actuellement développés. De plus, la réoxydation du matériau au cours du refroidissement vient compliquer l'analyse.

De meilleures performances sont obtenues pour les phases dérivées de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . La combinaison des techniques d'échange isotopique, de mesure de relaxation de conductivité électrique et d'échange isotopique pulsé sur  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  conduisent à une valeur de  $D^*$  de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $k^*$  de l'ordre de  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ .

La valeur de  $D^*$  reste faible, ce qui confirme la nécessité de l'utiliser en composite avec de la cérine dopée au gadolinium comme électrode [35] mais la valeur de  $k^*$  est du même ordre de grandeur que celle des matériaux de cathode les plus performants aujourd'hui tel que  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ou  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Les énergies d'activation de  $k^*$  et de  $D^*$  sont en bon accord avec celles couramment relevées dans la littérature pour d'autres conducteurs mixtes. Nous avons toutefois noté une diminution systématique de la concentration en

oxygène  $^{18}\text{O}$  sur environ  $2\mu\text{m}$  en surface sur toutes les céramiques isotropes échangées. Nous ne savons pas comment expliquer ce phénomène qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrit dans la littérature.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  présente une structure en couche constituée de l'alternance de blocs  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$  de structure NaCl et de blocs  $[\text{CoO}_2]$  de structure hexagonale. L'analyse de céramiques orientées a montré que les paramètres de transport étaient augmentés d'un demi ordre de grandeur lorsque la diffusion se fait parallèlement aux couches, préférentiellement dans les couches  $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}$ , lacunaires en oxygène.

Par ailleurs, les premières mesures par LEIS sur des poudres et des céramiques ont montré la présence préférentielle du calcium à l'extrême surface, semblant confirmer un échange en surface au niveau des couches NaCl. Dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , la surface est recouverte préférentiellement par du baryum.

Dans le cas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , il est également intéressant de remarquer que la substitution partielle du calcium par du strontium permet d'augmenter les paramètres de transport. Une augmentation du volume des blocs NaCl du fait de la substitution partielle est probablement à l'origine de cette augmentation.

Aussi, afin d'étudier l'effet de la composition sur les propriétés de transport de ces matériaux, nous envisageons pour la suite d'autres types de substitution. En particulier, la substitution partielle du calcium par le bismuth dans  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  nous intéresse. En effet, une amélioration significative des propriétés électrochimiques a été mise en évidence pour la composition  $(\text{Ca}_{2,667}\text{Bi}_{0,033})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [57]. De plus, on peut s'attendre à un effet de la paire libre du bismuth sur les propriétés électrocatalytiques du matériau. La substitution partielle par du plomb, ayant l'avantage de maintenir le nombre de lacunes dans le feuillet NaCl sera également étudiée. Ajoutons que  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  fait partie de la famille des cobaltites "à empilements incommensurables" de formulation  $[(\text{MO}_{1\pm\omega})_x]_m[(\text{AO}_{1\pm\epsilon})_y]_r\text{CoO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Bi} \dots$  et  $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr} \dots$ ) [90]. Alors que les couches NaCl de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  correspondent à l'empilement de deux couches CaO et d'une couche CoO, des composés à base de 4 couches tel que  $[\text{Bi}_{1,68}\text{Ca}_2\text{O}_{4+\delta}]_{RS}[\text{CoO}_2]_{1,69}$  existent également [141]. Un deuxième objectif sera donc l'étude de l'effet de la taille du feuillet NaCl sur les propriétés de transport de l'oxygène.

L'étude de couches minces peut également s'avérer intéressante. Les propriétés de transport de l'oxygène sont-elles les mêmes dans une couche épitaxiée ou une céramique? Quel peut être l'impact des micro-contraintes sur la diffusion? La caractérisation de couches minces préparées par ablation laser sur du saphir est actuellement en cours d'étude.

# Bibliographie

- [1] <http://enseignants.edf.com>.
- [2] Masatomo YASHIMA, Masato KAKIHANA et Masahiro YOSHIMURA : Metastable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 86–88, Part 2(0):1131–1149, 1996.
- [3] H.J.M. BOUWMEESTER et A.J. BURGRAAF : "Dense Ceramic membranes for oxygen separation" in the "Handbook of Solid State Electrochemistry". Crc press édition, 1997.
- [4] A. ORERA et P. R. SLATER : New chemical systems for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 22(3):675–690, 2010.
- [5] Allan J. JACOBSON : Materials for solid oxide fuel cells†. *Chemistry of Materials*, 22(3):660–674, 2010.
- [6] V. V. KHARTON, F. M. B. MARQUES et A. ATKINSON : Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics : a brief review. *Solid State Ionics*, 174(1–4):135–149, 2004. Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue.
- [7] Keegan C. WINCEWICZ et Joyce S. COOPER : Taxonomies of sofc material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140(2):280–296, 2005.
- [8] Bangwu LIU et Yue ZHANG :  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  sintered by spark plasma sintering (sps) for intermediate temperature sofc electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 458(1–2):383–389, 2008.
- [9] [www.cerespower.com](http://www.cerespower.com).
- [10] Isamu YASUDA, Yoshio MATSUZAKI, Takahiro YAMAKAWA et Toshiyuki KOYAMA : Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics*, 135(1–4):381–388, 2000. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State.

- 
- [11] J. W. STEVENSON, K. HASINSKA, N. L. CANFIELD et T. R. ARMSTRONG : Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of  $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9):3213–3218, 2000.
- [12] Stéphanie GUILLOT, Sophie BEAUDET-SAVIGNAT, Sébastien LAMBERT, Pascal ROUSSEL et Rose-Noelle VANNIER : Effect of the dopant nature on the conductivity of oxygen overstoichiometric oxyapatites with controlled microstructures. *Solid State Ionics*, 185(1):18–26, 2011.
- [13] A. ORERA, D. HEADSPITH, D. C. APPERLEY, M. G. FRANCESCONI et P. R. SLATER : Formation of apatite oxynitrides by the reaction between apatite-type oxide ion conductors,  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Si/Ge})_6\text{O}_{26+x/2}$ , and ammonia. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12):3294–3298, 2009.
- [14] P. J. PANTEIX, E. BÉCHADE, I. JULIEN, P. ABÉLARD et D. BERNACHE-ASSOLLANT : Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites. *Materials Research Bulletin*, 43(5):1223–1231, 2008.
- [15] Philippe LACORRE, François GOUTENOIRE, Odile BOHNKE, Richard RETOUX et Yvon LALIGANT : Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Nature*, 404:856, avril 2000.
- [16] Samuel GEORGES, François GOUTENOIRE, Felix ALTORFER, Denis SHEPTYAKOV, François FAUTH, Emmanuelle SUARD et Philippe LACORRE : Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (R=Nd, Gd, Y). *Solid State Ionics*, 161:231–241, 2003.
- [17] Ania SELMI : *Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques conductrices par ions  $\text{O}^{2-}$  dérivées de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par substitutions aliovalentes*. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2007.
- [18] J. A. COLLADO, M. A. G. ARANDA, A. CABEZA, P. OLIVERA-PASTOR et S. BRUQUE : Synthesis, structures, and thermal expansion of the  $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$  series. *Journal of Solid State Chemistry*, 167(1):80–85, 2002.
- [19] Shanwen TAO et John T. S. IRVINE : A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nat Mater*, 2(5):320–323, 05 2003. 10.1038/nmat871.
- [20] Alejandro OVALLE, Juan Carlos RUIZ-MORALES, Jesús CANALES-VÁZQUEZ, David MARRERO-LÓPEZ et John T. S. IRVINE : Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane sofc. *Solid State Ionics*, 177(19–25):1997–2003, 2006. *Solid State Ionics 15 : Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part I*.
- [21] M. J. ESCUDERO, J. T. S. IRVINE et L. DAZA : Development of anode material based on La-substituted  $\text{SrTiO}_3$  perovskites doped with manganese and/or gallium for

- sofc. *Journal of Power Sources*, 192(1):43–50, 2009. CONAPPICE 2008, Zaragoza, Spain, 24-26 September 2008.
- [22] Isamu YASUDA, Kei OGASAWARA, Masakazu HISHINUMA, Tatsuya KAWADA et Masayuki DOKIYA : Oxygen tracer diffusion coefficient of  $(\text{La, Sr})\text{mno}_3 \pm \delta$ . *Solid State Ionics*, 86–88, Part 2(0):1197–1201, 1996. Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics.
- [23] Andreas MAI, Vincent A. C. HAANAPPEL, Sven UHLENBRUCK, Frank TIETZ et Detlev STÖVER : Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells : Part i. variation of composition. *Solid State Ionics*, 176(15–16):1341–1350, 2005.
- [24] Daniel MARINHA, Cécile ROSSIGNOL et Elisabeth DJURADO : Influence of electrospinning parameters on the microstructure of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{F}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  films for sofc. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7):1742–1748, 2009.
- [25] H. Y. TU, Y. TAKEDA, N. IMANISHI et O. YAMAMOTO :  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 117(3–4):277–281, 1999.
- [26] L. KINDERMANN, D. DAS, H. NICKEL et K. HILPERT : Chemical compatibility of the  $\text{LaFeO}_3$  base perovskites  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_z\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $z = 1, 0.9$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$ ) with yttria stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 89(3–4):215–220, 1996.
- [27] G. Ch. KOSTOGLLOUDIS, G. TSINIARAKIS et Ch. FTIKOS : Chemical reactivity of perovskite oxide sofc cathodes and yttria stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 135(1–4):529–535, 2000. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State.
- [28] X. D. ZHOU, B. SCARFINO et H. U. ANDERSON : Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films. *Solid State Ionics*, 175(1–4):19–22, 2004. Fourteenth International Conference on Solid State Ionics.
- [29] A. TSOGA, A. GUPTA, A. NAOUMIDIS et P. NIKOLOPOULOS : Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces : regarding their application for sofc technology. *Acta Materialia*, 48(18–19):4709–4714, 2000.
- [30] N. JORDAN, W. ASSENMACHER, S. UHLENBRUCK, V. A. C. HAANAPPEL, H. P. BUCHKREMER, D. STÖVER et W. MADER :  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  protecting layers manufactured by physical vapor deposition for it-sofc. *Solid State Ionics*, 179(21–26):919–923, 2008. Solid State Ionics 16 : Proceedings of the 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Part I.
- [31] Hun-Gi JUNG, Yang-Kook SUN, Hwa Young JUNG, Jong Sung PARK, Hae-Ryoung KIM, Gyeong-Ho KIM, Hae-Weon LEE et Jong-Ho LEE : Investigation of anode-

- supported sofc with cobalt-containing cathode and gdc interlayer. *Solid State Ionics*, 179(27–32):1535–1539, 2008. Solid State Ionics 16 : Proceedings of the 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Part I.
- [32] M. Al DAROUKH, V. V. VASHOOK, H. ULLMANN, F. TIETZ et I. Arual RAJ : Oxides of the  $AMO_3$  and  $A_2MO_4$ -type : structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ionics*, 158(1–2):141–150, 2003.
- [33] Chao JIN et Jiang LIU : Preparation of  $Ba_{1.2}Sr_{0.8}CoO_{4+\delta}$   $K_2NiF_4$ -type structure oxide and cathodic behavioral of  $Ba_{1.2}Sr_{0.8}CoO_{4+\delta}$  – GDC composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1–2):573–577, 2009.
- [34] Qingjun ZHOU, Tianmin HE et Yuan JI :  $SmBaCo_2O_{5+x}$  double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(2):754–758, 2008.
- [35] Aurélie ROLLE, Samir BOULFRAD, Kensaku NAGASAWA, Hiroshi NAKATSUGAWA, Olivier MENTRÉ, John IRVINE et Sylvie DAVIERO-MINAUD : Optimisation of the solid oxide fuel cell (sofc) cathode material  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ . *Journal of Power Sources*, 196(17):7328–7332, 9 2011. doi : 10.1016/j.jpowsour.2011.02.030.
- [36] A. ROLLE, V. THORETON, P. ROZIER, E. CAPOEN, O. MENTRE, B. BOUKAMP et S. DAVIERO-MINAUD : Evidence of the current collector effect : Study of the sofc cathode material  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ . *FUEL CELLS*, 12(2, SI):288–301, APR 2012.
- [37] Aurélie ROLLE, Nicolas PREUX, Ghislaine EHORA, Olivier MENTRÉ et Sylvie DAVIERO-MINAUD : Potentiality of  $Ba_2Co_9O_{14}$  as cathode material for it-sofc on various electrolytes. *Solid State Ionics*, 184(1):31–34, 2011. Exploring Chemical and Structural Complexity of Novel Ion Conductors.
- [38] P. S. MANNING, J. D. SIRMAN, R. A. De SOUZA et J. A. KILNER : The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 100(1-2):1–10, 1997.
- [39] P. S. MANNING, J. D. SIRMAN et J. A. KILNER : Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure. *Solid State Ionics*, 93(1–2):125–132, 1996.
- [40] R. A. De SOUZA, J. A. KILNER et B. C. H. STEELE : A sims study of hydrogen in acceptor-doped perovskite oxides. *Solid State Ionics*, 77:180–184, 1995. Solid State Protonic Conductors VII.
- [41] R. A. De SOUZA et J. A. KILNER : Oxygen transport in  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$  perovskites : Part i. oxygen tracer diffusion. *Solid State Ionics*, 106(3-4):175–187, 1998.

- [42] R. A. De SOUZA et J. A. KILNER : Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  perovskites : Part ii. oxygen surface exchange. *Solid State Ionics*, 126(1-2):153–161, 1999.
- [43] Martin SØGAARD, Peter Vang HENDRIKSEN et Mogens MOGENSEN : Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4):1489–1503, 2007.
- [44] Audrey ESQUIROL, John KILNER et Nigel BRANDON : Oxygen transport in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}-0.2\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  composite cathode for it-sofcs. *Solid State Ionics*, 175(1-4):63–67, 2004. Fourteenth International Conference on Solid State Ionics.
- [45] Edwin S. RAJ, John A. KILNER et John T. S. IRVINE : Oxygen diffusion and surface exchange studies on  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 177(19-25):1747–1752, 2006. Solid State Ionics 15 : Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part I.
- [46] R. SAYERS, R. A. DE SOUZA, J. A. KILNER et S. J. SKINNER : Low temperature diffusion and oxygen stoichiometry in lanthanum nickelate. *Solid State Ionics*, 181(8-10):386–391, 3 2010. DOI : 10.1016/j.ssi.2010.01.016.
- [47] J. A. KILNER et C. K. M. SHAW : Mass transport in  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure. *Solid State Ionics*, 154–155(0):523–527, 2002.
- [48] Albert TARANCON, Stephen J. SKINNER, Richard J. CHATER, F. HERNANDEZ-RAMIREZ et John A. KILNER : Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30):3175–3181, 2007.
- [49] Vicente B. VERT, José M. SERRA, John A. KILNER et Mónica BURRIEL : Enhanced oxygen diffusion in low barium-containing  $\text{La}_{0.2175}\text{Pr}_{0.2175}\text{Ba}_{0.145}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 213(0):270–274, 2012.
- [50] A. ATKINSON, R. J. CHATER et R. RUDKIN : Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  under reducing conditions. *Solid State Ionics*, 139(3-4):233–240, 2001.
- [51] Ghislaine EHORA, Sylvie DAVIERO-MINAUD, Marie COLMONT, Gilles ANDRE et Olivier MENTRE :  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  : New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only. *Chemistry of Materials*, 19(9):2180–2188, Mar 2007. doi : 10.1021/cm062897q.
- [52] Yan LI, M. W. XU et John B. GOODENOUGH : Electrochemical performance of

- Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>+ SDC composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 209(0):40–43, 2012.
- [53] Eduard WOERMANN et Arnulf MUAN : Phase equilibria in the system cao-cobalt oxide in air. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(5):1455–1459, 1970.
- [54] A. C. MASSET, C. MICHEL, A. MAIGNAN, M. HERVIEU, O. TOULEMONDE, F. STUDER, B. RAVEAU et J. HEJTMANEK : Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance : Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. *Physical Review B*, 62(1):166–175, 07 2000.
- [55] K. NAGASAWA, S. DAVIERO-MINAUD, N. PREUX, A. ROLLE, P. ROUSSEL, H. NAKATSUGAWA et O. MENTRE : Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> : A thermoelectric material for sofc cathode. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 21(19):4738–4745, 2009.
- [56] Alfred Junio SAMSON, Martin SØGAARD, Ngo VAN NONG, Nini PRYDS et Nikolaos BONANOS : Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. *Journal of Power Sources*, 196(24):10606–10610, 12 2011. doi : 10.1016/j.jpowsour.2011.08.110.
- [57] Jing ZOU, Jungdeok PARK, Heechul YOON, Taewook KIM et Jongshik CHUNG : Preparation and evaluation of Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) as novel cathodes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10):8592–8602, 5 2012. doi : 10.1016/j.ijhydene.2012.02.132.
- [58] Sébastien LAMBERT, Henri LELIGNY et Dominique GREBILLE : Three forms of the misfit layered cobaltite [ Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> ] [ CoO<sub>2</sub> ]<sub>1.62</sub> a 4d structural investigation. *Journal of Solid State Chemistry*, 160(2):322–331, 2001.
- [59] Dominique GREBILLE, Sébastien LAMBERT, Françoise BOURÉE et Václav PETŘÍČEK : Contribution of powder diffraction for structure refinements of aperiodic misfit cobalt oxides. *Journal of Applied Crystallography*, 37(5):823–831, Oct 2004.
- [60] Hervé MUGUERRA, Dominique GREBILLE et Françoise BOURÉE : Disordered misfit [Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>] [CoO<sub>2</sub>]<sub>1.62</sub> structure revisited via a new intrinsic modulation. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 64(Pt 2):144–53, apr 2008.
- [61] Jun-ichi SHIMOYAMA, Shigeru HORII, Kenji OTZSCHI, Mitsuhiro SANO et Kohji KISHIO : Oxygen nonstoichiometry in layered cobaltite Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 2, No. 2B):–194, 2003.
- [62] J. NOUDEM, M. PREVEL, A. VERES, D. CHATEIGNER et J. GALY : Thermoelectric Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> ceramics consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Electroceramics*, 22(1):91–97, 02 2009.
- [63] Yanfeng ZHANG, Jiuxing ZHANG et Qingmei LU : Synthesis of highly textured Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> ceramics by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 33(7): 1305–1308, 9 2007. doi : 10.1016/j.ceramint.2006.04.011.

- [64] Yanfeng ZHANG et Jiuxing ZHANG : Rapid reactive synthesis and sintering of textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ceramics by spark plasma sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 208(1-3):70–74, 2008.
- [65] Liana MARTA : Analytical study of oxalates coprecipitation. *Leonardo Journal of Sciences*, pages 72–82, 2003.
- [66] Driss KENFAUI : *Etude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  texturés pour la conversion d'énergie*. Thèse de doctorat, Université de Caen / Basse Normandie, septembre 2010.
- [67] Hank W. ENG, W. PRELLIER, S. HEBERT, D. GREBILLE, L. MECHIN et B. MERCEY : Influence of pulsed laser deposition growth conditions on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 97(1):013706, 2005.
- [68] Akihiro SAKAI, Tsutomu KANNO, Satoshi YOTSUHASHI, Akihiro ODAGAWA et Hideaki ADACHI : Control of epitaxial growth orientation and anisotropic thermoelectric properties of misfit-type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(No. 30):–966, jul 2005.
- [69] T. SUN, J. MA, Q. Y. YAN, Y. Z. HUANG, J. L. WANG et H. H. HNG : Influence of pulsed laser deposition rate on the microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  thin films. *Journal of Crystal Growth*, 311(16):4123–4128, 8 2009. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2009.06.044.
- [70] Hamdi Ben YAHIA, Fabrice MAUVY et Jean Claude GRENIER :  $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0, 0.3$ ) : New cobaltite materials as cathodes for proton conducting solid oxide fuel cell. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(3):527–531, 3 2010. doi : 10.1016/j.jssc.2009.12.014.
- [71] D. PELLOQUIN, S. HÉBERT, A. MAIGNAN et B. RAVEAU : A new thermoelectric misfit cobaltite :  $[\text{Sr}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.8}$ . *Solid State Sciences*, 6(2):167–172, 2004.
- [72] Siwen LI, Ryoji FUNAHASHI, Ichiro MATSUBARA, Kazuo UENO, Satoshi SODEOKA et Hiroyuki YAMADA : Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ ). *Chemistry of Materials*, 12(8):2424–2427, 2000.
- [73] D. PELLOQUIN, A. MAIGNAN, S. HÉBERT, C. MICHEL et B. RAVEAU : Extension of the misfit series to the mercury-based cobaltites. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(2):374–381, 2003.
- [74] N. V. NONG, Chia. Jyi LIU et M. OHTAKI : Improvement on the high temperature thermoelectric performance of ga-doped misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1-2):53–56, 2010.

- [75] J. CRANK : *Mathematics of Diffusion*. Oxford Press.
- [76] H. J. M. BOUWMEESTER, M. W. DEN OTTER et B. A. BOUKAMP : Oxygen transport in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . *JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY*, 8(9):599–605, AUG 2004. OSSEP Workshop on Ionic and Mixed Conductors, Aveiro, PORTUGAL, APR, 2003.
- [77] M. W. den OTTER, H. J. M. BOUWMEESTER, B. A. BOUKAMP et H. VERWEIJ : Reactor flush time correction in relaxation experiments. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(2):–1, 2001.
- [78] Isamu YASUDA et Masakazu HISHINUMA : Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum manganites. *Journal of Solid State Chemistry*, 123(2):382–390, 1996.
- [79] C. DESCORME et D. DUPREZ : Oxygen surface mobility and isotopic exchange on oxides : role of the nature and the structure of metal particles. *Applied Catalysis A : General*, 202(2):231–241, 2000.
- [80] A. GALDIKAS, C. DESCORME et D. DUPREZ : Surface diffusion upon oxygen isotopic exchange on oxide-supported metal nanoclusters. *Solid State Ionics*, 166(1–2):147–155, 2004.
- [81] K. KLIER, J. NOVÁKOVÁ et P. JÍRU : Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides. *Journal of Catalysis*, 2(6):479–484, 12 1963. doi : DOI : 10.1016/0021-9517(63)90003-4.
- [82] G.K. BORESKOV, V.I. GORGORAKI et Kasatkina L.A. : An investigation of reaction involving a homomolecular exchange of oxygen between ZNO and NIO at room temperature. *DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR*, 150(3):570, 1963.
- [83] Henny J. M. BOUWMEESTER, Chunlin SONG, Jianjun ZHU, Jianxin Yi, Martin van SINT ANNALAND et Bernard A. BOUKAMP : A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(42):9640–9643, 2009.
- [84] M. W. den OTTER, B. A. BOUKAMP et H. J. M. BOUWMEESTER : Theory of oxygen isotope exchange. *Solid State Ionics*, 139(1–2):89–94, 2001.
- [85] J. A. KILNER, B. C. H. STEELE et L. ILKOV : Oxygen self-diffusion studies using negative-ion secondary ion mass spectrometry (sims). *Solid State Ionics*, 12:89–97, 1984.
- [86] G. E. MURCH : The haven ratio in fast ionic conductors. *Solid State Ionics*, 7(3):177–198, 1982.

- [87] J. F. BÉRAR et P. LELANN : E.s.d.'s and estimated probable error obtained in rietveld refinements with local correlations. *Journal of Applied Crystallography*, 24(1):1–5, Feb 1991.
- [88] Mihaela Luciana IORGULESCU : *Oxo-halogénures de cobalt : Compréhension de l'influence des substitutions cationiques et anioniques*. Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES, janvier 2012.
- [89] Ghislaine EHORA : *Nouveaux oxydes à valence mixte : transfert de la chimie à l'électrochimie du solide*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, décembre 2007.
- [90] Y. MORITA, J. POULSEN, K. SAKAI, T. MOTOHASHI, T. FUJII, I. TERASAKI, H. YAMAUCHI et M. KARPPINEN : Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence in misfit-layered cobalt oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(9):3149–3155, 2004.
- [91] Hervé MUGUERRA et Dominique GREBILLE : Original disorder-order transition related to electronic and magnetic properties in the thermoelectric misfit phase  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$ . *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 64(Pt 6): 676–83, dec 2008.
- [92] Driss KENFAUI, Bertrand LENOIR, Daniel CHATEIGNER, Bachir OULADDIAF, Moussa GOMINA et Jacques Guillaume NOUDEM : Development of multilayer textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  materials for thermoelectric generators : Influence of the anisotropy on the transport properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10):2405–2414, 2012.
- [93] Takahiro TERADA, Yutaka YOSHIDA, Mika UENO et Yoshiaki TAKAI : Preparation and properties of  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_x[\text{CoO}_2]$  thin films using pulsed laser deposition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110(1282):560–563, 2002.
- [94] Y. F. HU, W. D. SI, E. SUTTER et Qiang LI : In situ growth of c-axis-oriented  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  thin films on si (100). *Applied Physics Letters*, 86(8):082103, 2005.
- [95] Daniel Richard KILLORAN : The effective duration of a linear slow-cool. *Journal of the Electrochemical Society*, 109:170–171, 1962.
- [96] K. ILTGEN, C. BENDEL, A. BENNINGHOVEN et E. NIEHUIS : Optimized time-of-flight secondary ion mass spectroscopy depth profiling with a dual beam technique. *The 43rd national symposium of the American Vacuum Society*, 15(3):460–464, 1997.
- [97] R. A. De SOUZA, J. ZEHNPFFENNING, M. MARTIN et J. MAIER : Determining oxygen isotope profiles in oxides with time-of-flight sims. *Solid State Ionics*, 176(15-16):1465–1471, 2005.
- [98] G. BOUCHAUX et M. SABLIER : Spectrométrie de masse. principe et appareillage. *Techniques de l'Ingénieur*.

- 
- [99] H. N. MIGEON, F. SALDI, Y. GAO et M. SCHUHMACHER : Ion microscope and ion microprobe analysis under oxygen, cesium and gallium bombardment. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 143:51–63, 1995.
- [100] James A. WHITBY, Fredrik OESTLUND, Peter HORVATH, Mihai GABUREAC, Jessica L. RIESTERER, IVO UTKE, Markus HOHL, Libor SEDLACEK, Jaroslav JIRUSE, Vinzenz FRIEDLI, Mikhael BECHELANY et Johann MICHLER : High spatial resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometry for the masses : A novel orthogonal tof fib-sims instrument with in situ afm. *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 2012.
- [101] R. F. K. HERZOG et F. P. VIEHBÖCK : Ion source for mass spectrography. *Phys. Rev.*, 76(6):855–856, Sep 1949.
- [102] R. CASTAING, B. JOUFFREY et G. SLODZIAN : Sur les possibilites d'analyse locale dun echantillon par utilisation des son emission ionique secondaire. *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 251(8):1010–1012, 1960.
- [103] R. CASTAING et G. SLODZIAN : Optique corpusculaire - premiers essais de microanalyse par emission ionique secondaire. *COMPTE RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES*, 255(16):1893, 1962.
- [104] G. SLODZIAN : Etude dune methode danalyse locale chimique et isotopique utilisant lemission ionique secondaire. *ANNALES DE PHYSIQUE*, 9(9-1):591, 1964.
- [105] A. BENNINGHOVEN et E. LOEBACH : Tandem mass spectrometer for secondary ion studies. *Review of Scientific Instruments*, 42(1):49–52, 1971.
- [106] Charles A. EVANS : Secondary ion mass analysis, technique for three-dimensional characterization. *Analytical Chemistry*, 44(13):67A–80a, 2012/01/03 1972. doi : 10.1021/ac60321a021.
- [107] A. BENNINGHOVEN : Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies. *Surface Science*, 53(1):596–625, 1975.
- [108] K. WITTMAACK : Primary-ion charge compensation in sims analysis of insulators. *Journal of Applied Physics*, 50(1):493–497, 1979.
- [109] K. WITTMAACK : Successful operation of a scanning ion-microscope with quadrupole mass filter. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 47(1):157–158, 1976.
- [110] P. STEFFENS, E. NIEHUIS, T. FRIESE, D. GREIFENDORF et A. BENNINGHOVEN : A time-of-flight mass-spectrometer for static sims applications. *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS*, 3(3):1322–1325, 1985.

- [111] N. WINOGRAD : The magic of cluster sims. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 77(7):142–149, APR 1 2005.
- [112] Thomas STEPHAN : Tof-sims in cosmochemistry. *Planetary and Space Science*, 49(9):859–906, 2001.
- [113] N. DAVIES, D. E. WEIBEL, P. BLENKINSOPP, N. LOCKYER, R. HILL et J. C. VICKERMAN : Development and experimental application of a gold liquid metal ion source. *Applied Surface Science*, 203–204(0):223–227, 2003. Secondary ion mass spectrometry SIMS XIII.
- [114] F. KOLLMER : Cluster primary ion bombardment of organic materials. *Applied Surface Science*, 231–232(0):153–158, 2004. Proceedings of the Fourteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics.
- [115] G. GILLEN et S. ROBERSON : Preliminary evaluation of an SF<sub>5</sub><sup>+</sup> polyatomic primary ion beam for analysis of organic thin films by secondary ion mass spectrometry. *RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY*, 12(19):1303–1312, 1998.
- [116] F. KÖTTER et A. BENNINGHOVEN : Secondary ion emission from polymer surfaces under Ar<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> and SF<sub>5</sub><sup>+</sup> ion bombardment. *Applied Surface Science*, 133(1–2):47–57, 1998.
- [117] Daniel WEIBEL, Steve WONG, Nicholas LOCKYER, Paul BLENKINSOPP, Rowland HILL et John C. VICKERMAN : A C<sub>60</sub> primary ion beam system for time of flight secondary ion mass spectrometry : its development and secondary ion yield characteristics. *Analytical Chemistry*, 75(7):1754–1764, 2003. PMID : 12705613.
- [118] Isao YAMADA, Jiro MATSUO, Noriaki TOYODA et Allen KIRKPATRICK : Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 34(6):231–295, 2001.
- [119] Sadia RABBANI, Andrew M. BARBER, John S. FLETCHER, Nicholas P. LOCKYER et John C. VICKERMAN : Tof-sims with argon gas cluster ion beams : A comparison with C<sub>60</sub><sup>+</sup>. *Analytical Chemistry*, 83(10):3793–3800, 2011.
- [120] N. WEHBE, T. TABARRANT, J. BRISON, T. MOUHIB, A. DELCORTE, P. BERTRAND, R. MOELLERS, E. NIEHUIS et L. HOUSSIAU : Tof-sims depth profiling of multilayer amino-acid films using large argon cluster Ar<sub>n</sub><sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> sputtering ions : A comparative study. *Surface and Interface Analysis*, pages n/a–n/a, 2012. 10.1002/sia.5121.
- [121] ION-TOF GMBH : Documentation ion-tof - [www.ion-tof.com](http://www.ion-tof.com).
- [122] T. STEPHAN, J. ZEHNPFFENNING et A. BENNINGHOVEN : Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(2):405–410, 1994.

- [123] John C. VICKERMAN et Ian S. GILMORE : *Surface Analysis - The Principal Techniques, 2nd Edition*. Wiley-blackwell édition.
- [124] I. S. GILMORE et M. P. SEAH : Static sims : towards unfragmented mass spectra — the g-sims procedure. *Applied Surface Science*, 161(3–4):465–480, 2000.
- [125] R. J. CHATER, S. CARTER, J. A. KILNER et B. C. H. STEELE : Development of a novel sims technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity. *Solid State Ionics*, 53-56:859–867, 1992.
- [126] Boubker FARES : *Caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires des zones actives du CMOS ultime : étude de la rugosité en fond de cratère et de ses conséquences sur la vitesse d'érosion et sur la résolution en profondeur*. Thèse de doctorat, Insa Lyon, 2004.
- [127] A. V. BERENOV, A. ATKINSON, J. A. KILNER, E. BUCHER et W. SITTE : Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 181(17–18):819–826, 2010.
- [128] R. A. De SOUZA, J. A. KILNER et J. F. WALKER : A sims study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ . *Materials Letters*, 43(1-2):43–52, 2000.
- [129] R. A. De SOUZA et R. J. CHATER : Oxygen exchange and diffusion measurements : The importance of extracting the correct initial and boundary conditions. *Solid State Ionics*, 176(23-24):1915–1920, 2005.
- [130] R. N. VANNIER, R. J. CHATER, S. J. SKINNER, J. A. KILNER et G. MAIRESSE : Characterisation of the oxygen transfer in bimevox membranes under applied current conditions. *Solid State Ionics*, 160(3-4):327–334, 2003.
- [131] R. D. SHANNON : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, Sep 1976.
- [132] J. A. LANE, S. J. BENSON, D. WALLER et J. A. KILNER : Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 121(1–4):201–208, 6 1999. doi : 10.1016/S0167-2738(99)00014-4.
- [133] F. MAUVY, J. M. BASSAT, E. BOEHM, P. DORDOR et J. P. LOUP : Measurement of chemical and tracer diffusion coefficients of oxygen in  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics*, 158(3–4):395–407, 2003.
- [134] F. MAUVY, J. M. BASSAT, E. BOEHM, P. DORDOR, J. C. GRENIER et J. P. LOUP : Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation—correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient.

## Bibliographie

---

- Journal of the European Ceramic Society*, 24(6):1265–1269, 2004. doi : 10.1016/S0955-2219(03)00500-4.
- [135] J. GRIMBLOT : *L'analyse de surface des solides*. Masson, 2005.
- [136] H. H. BRONGERSMA, M. DRAXLER, M. de RIDDER et P. BAUER : Surface composition analysis by low-energy ion scattering. *Surface Science Reports*, 62(3):63–109, 2007.
- [137] ION-ToF : Documentation ion-tof.
- [138] H. H. BRONGERSMA, P. A. C. GROENEN et J. P. JACOBS : Application of low energy ion scattering to oxidic surfaces. In Janusz NOWOTNY, éditeur : *Science of Ceramic Interfaces II*, volume 81, chapitre Materials Science Monographs, pages 113–182. Elsevier, 1995.
- [139] I. C. FULLARTON, J. P. JACOBS, H. E. BENTHEM, J. A. KILNER, H. H. BRONGERSMA, P. J. SCANLON et B. C. H. STEELE : Study of oxygen ion transport in acceptor doped samarium cobalt oxide. *Ionics*, 1(1):51–58, 1995.
- [140] M. M. VIITANEN, R. G. WELZENIS, H. H. BRONGERSMA et F. P. F. van BERKEL : Silica poisoning of oxygen membranes. *Solid State Ionics*, 150(3):223–228, 2002.
- [141] Hervé MUGUERRA, Beatriz RIVAS-MURIAS, Maria TRAIANIDIS, Catherine HENRIST, Bénédicte VERTRUYEN et Rudi CLOOTS : Improvement of the thermoelectric properties of  $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_{4-\delta}]_{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{1.69}$  cobaltite by chimie douce methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(6):1252–1257, 6 2010. doi : 10.1016/j.jssc.2010.03.030.



# **Annexe 1 : compléments à la caractérisations en température sur poudres**



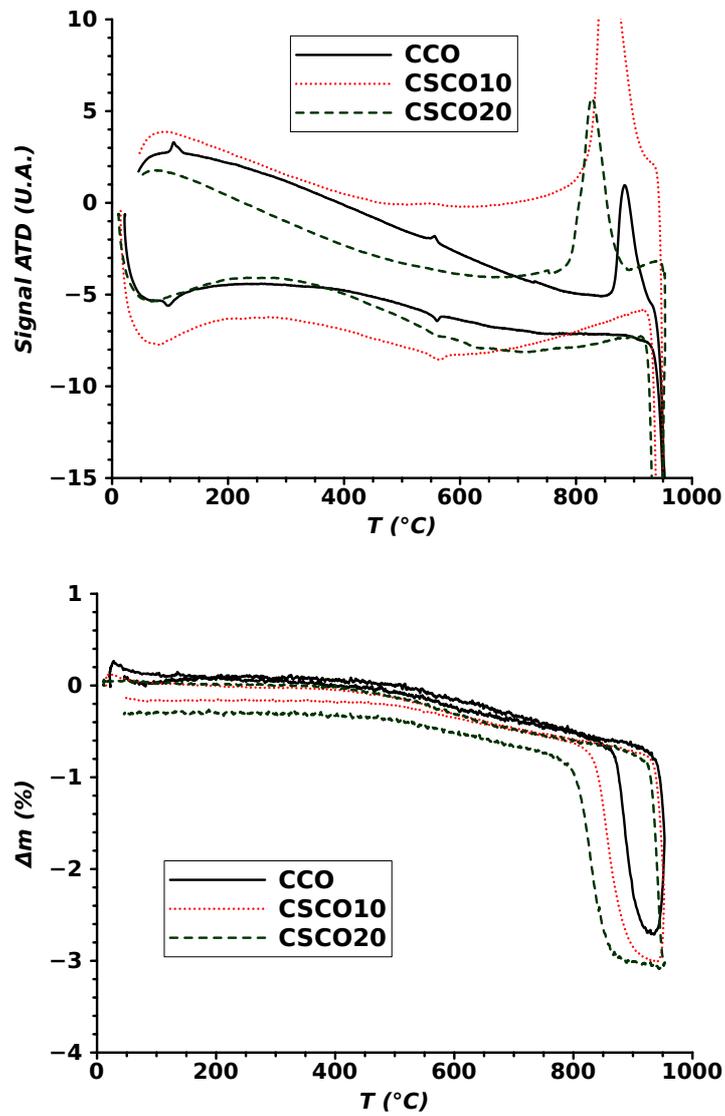


Figure 6.12: Analyses (a) thermodifférentielles et (b) thermogravimétriques sur les poudres de  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0,0; 0,10$  et  $0,20$ ).

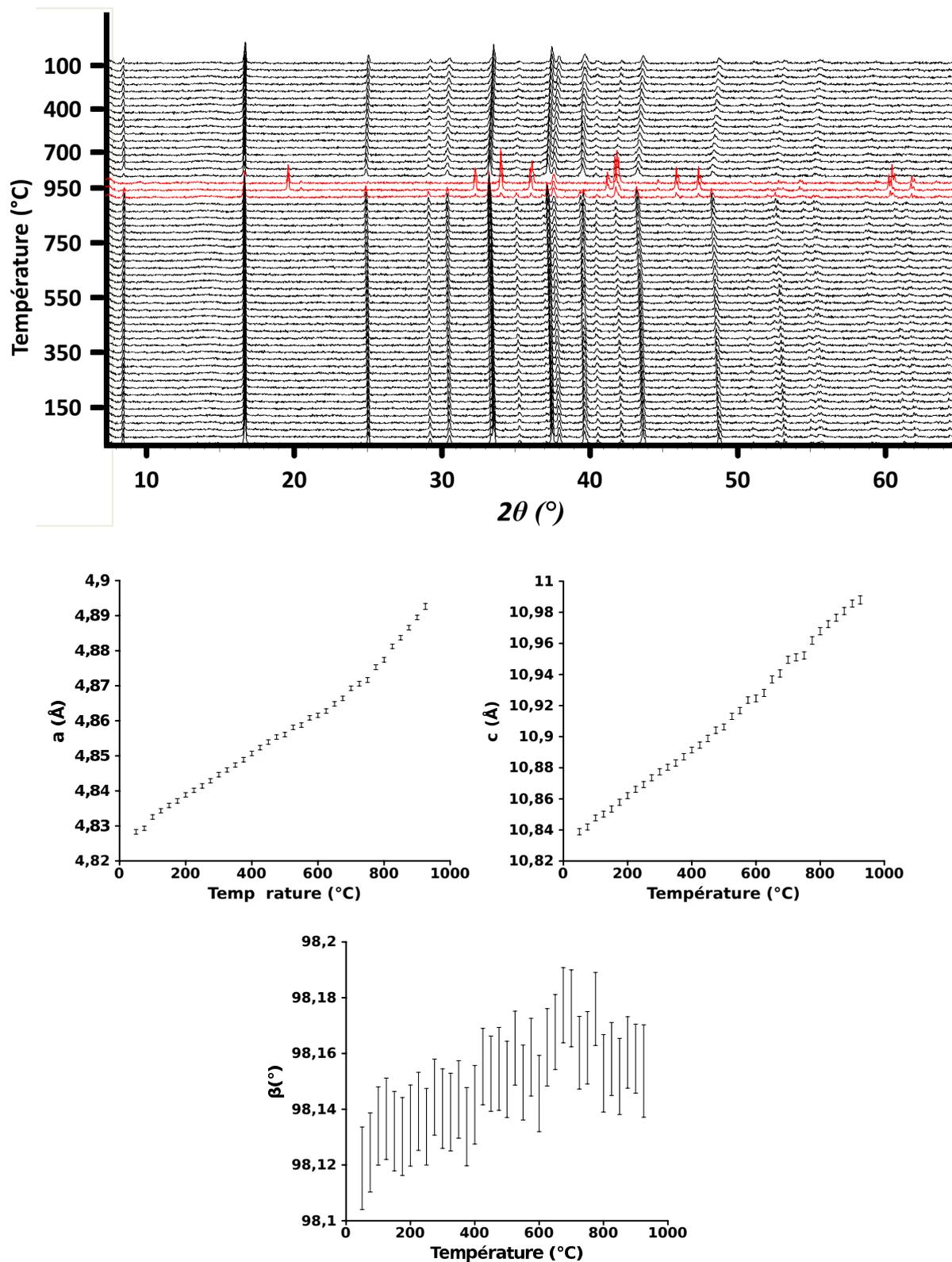


Figure 6.13: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  au chauffage et au refroidissement entre l'ambiante et 950°C sous air statique. Les paramètres de mailles déterminés par affinement de profil de l'ambiante à 900°C sont également indiqués.

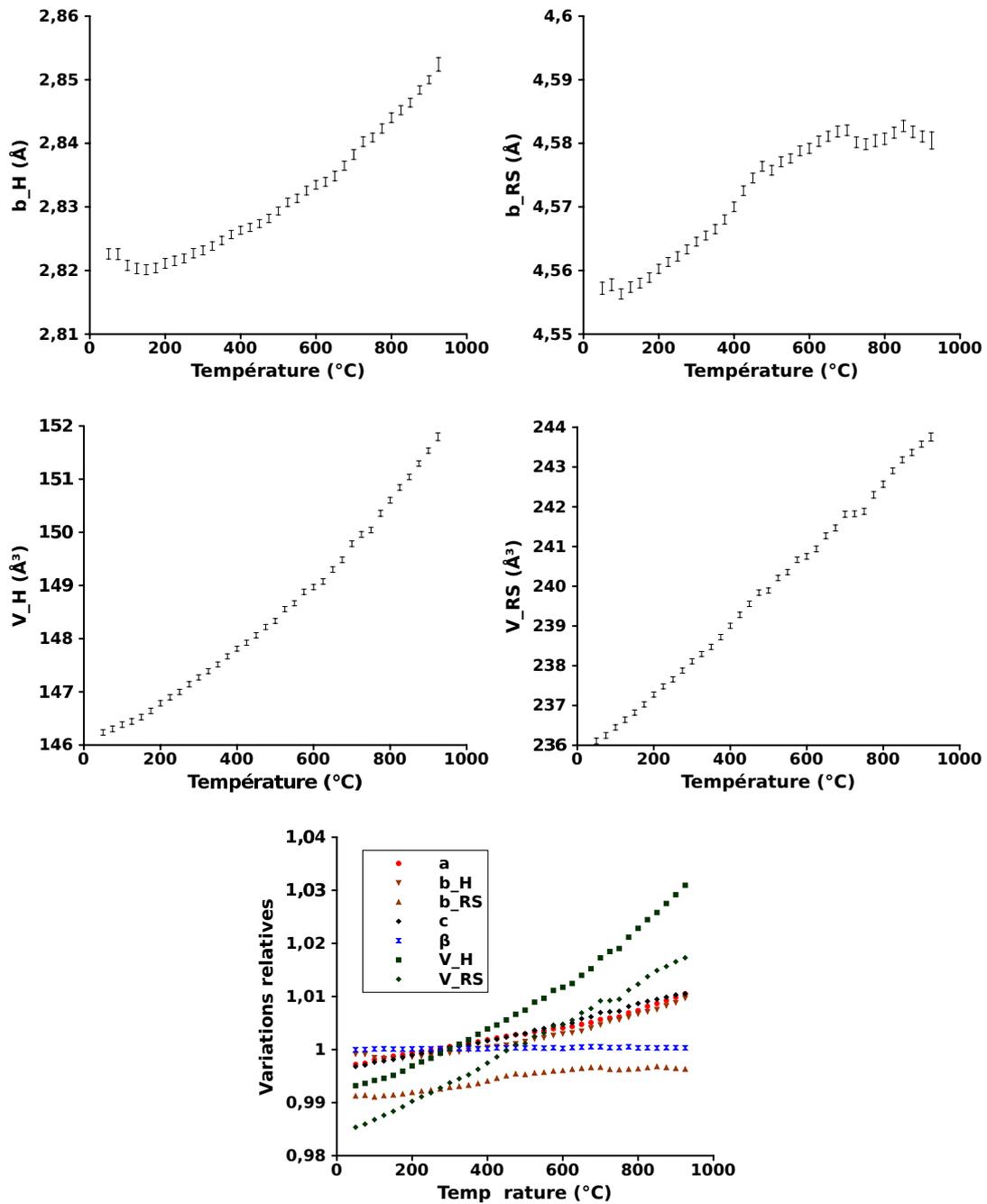


Figure 6.13: suite

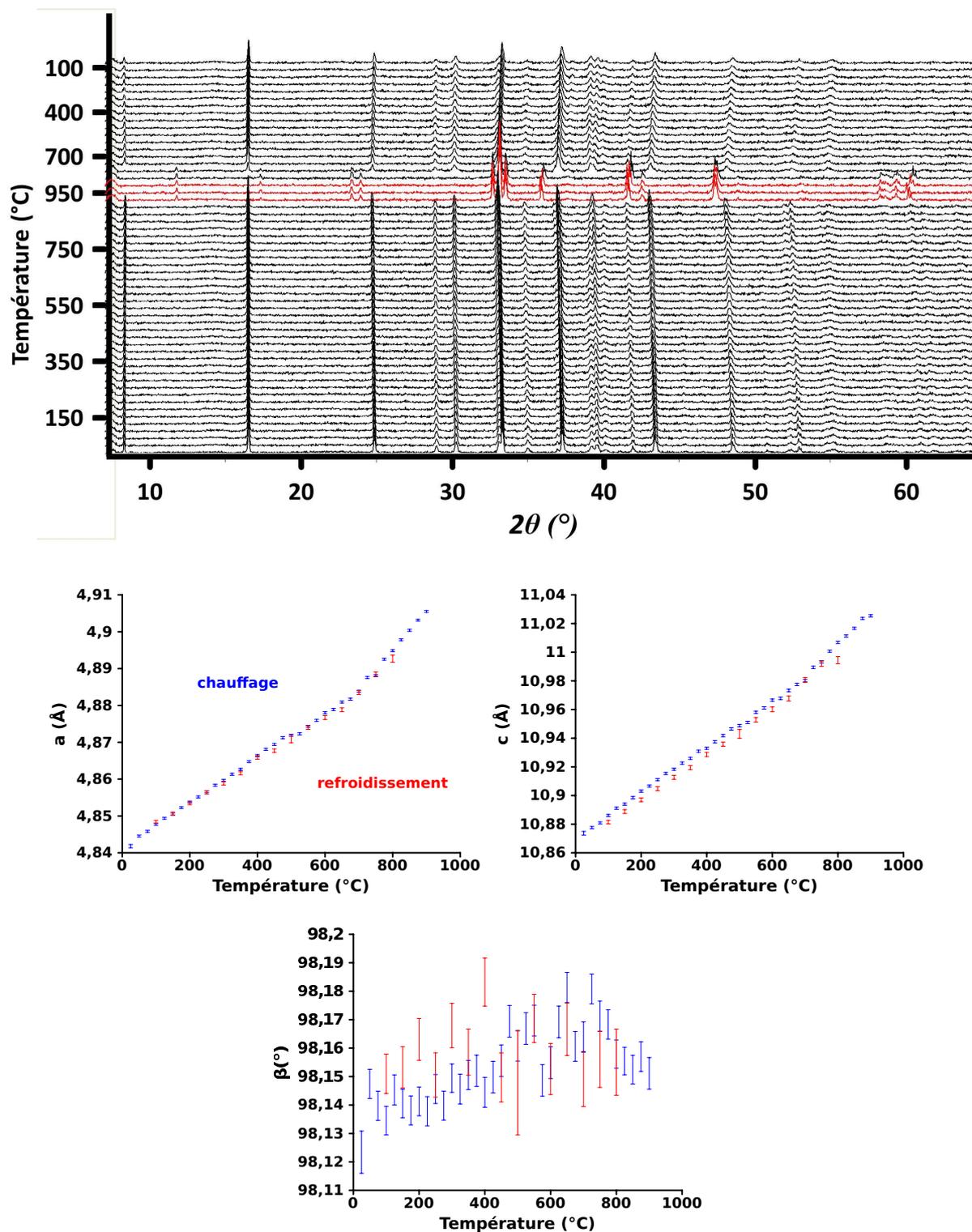


Figure 6.14: Thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur la poudre de  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  au chauffage et au refroidissement entre l'ambiante et  $950^\circ\text{C}$  sous air statique. Les paramètres de mailles déterminés par affinement de profil de l'ambiante à  $900^\circ\text{C}$  sont également indiqués.

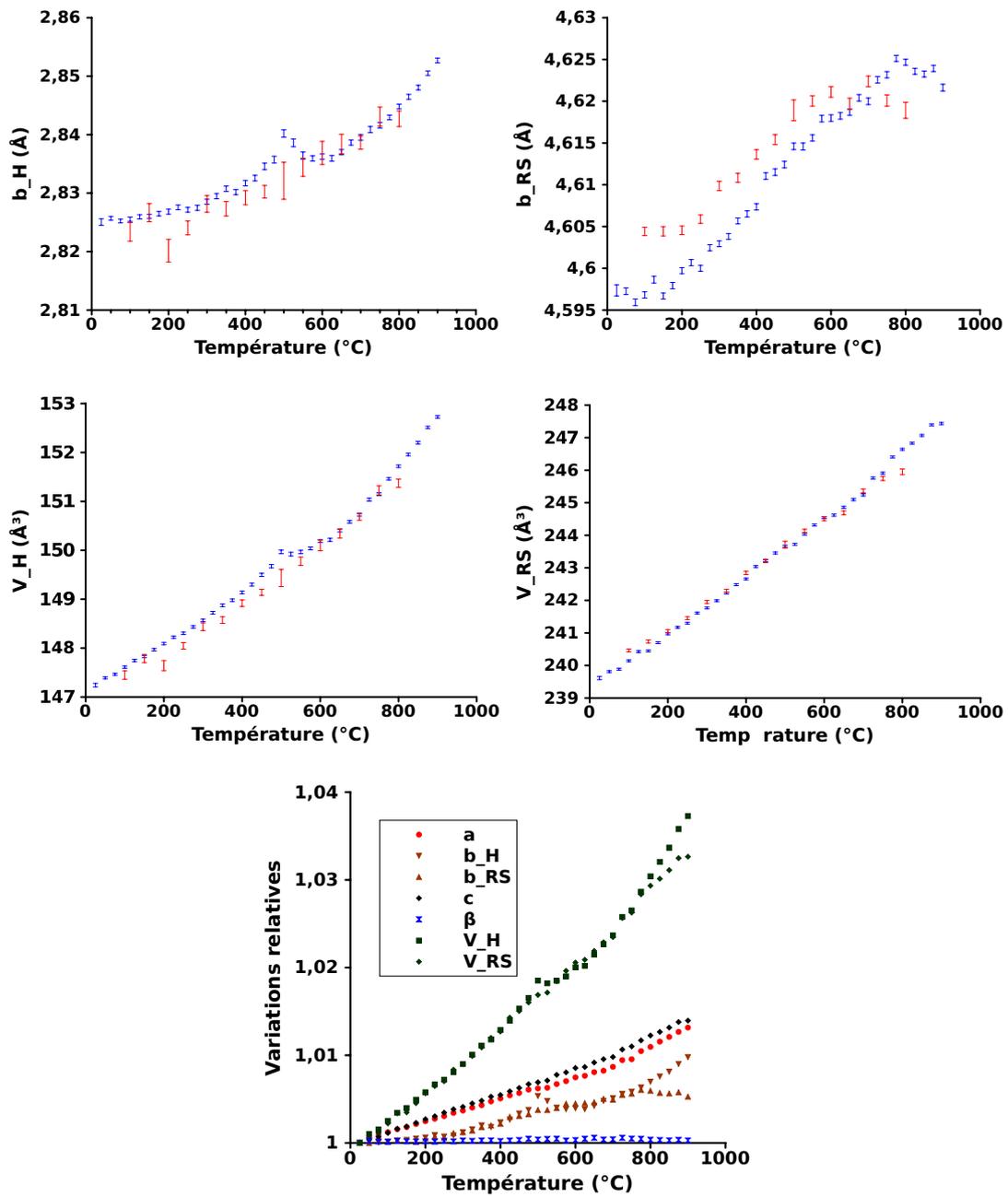


Figure 6.14: suite



## **Annexe 2 : mode opératoire du banc d'échange isotopique**



Le banc d'échange isotopique disponible à l'UCCS y a été installé en 2009. Ce banc est un dispositif permettant de chauffer un échantillon sous différentes atmosphères oxydantes ou réductrices (généralement O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> à 2% dans le diazote) en contrôlant le taux d'humidité (voir figures 6.15 et 6.17). L'échantillon est placé dans un tube de quartz contenant l'atmosphère contrôlée. L'échantillon peut être porté rapidement en température ou trempé en introduisant ou retirant rapidement le tube de quartz dans un four programmable sur glissière. Une source de dioxygène enrichie en <sup>18</sup>O permet de faire du marquage isotopique. L'atmosphère humide peut être également enrichie en oxygène <sup>18</sup>O (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) ou deutérium (<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O). L'utilisation du banc est décrite en détails dans cette annexe. Les procédures de prétraitement, d'échange isotopique sous gaz sec, sous eau et de mesure de la teneur en <sup>18</sup>O de l'atmosphère d'échange y sont présentées.

## 6.4 Utilisation détaillée du banc d'échange isotopique

### 6.4.1 Prétraitement : mise à l'équilibre thermodynamique

Il est nécessaire d'amener l'échantillon à l'équilibre thermodynamique dans les conditions de température et de pression utilisées au cours de l'échange. C'est ce qu'on appelle le prétraitement.

Par précaution, la durée du prétraitement doit être au moins dix fois supérieure à la durée de l'échange pour considérer l'équilibre thermodynamique comme établi [129]. Idéalement, la teneur en oxygène <sup>18</sup>O de l'atmosphère de prétraitement doit être égale à la teneur naturelle en oxygène <sup>18</sup>O ( $c_{bg}=0,002$ ). Ce n'est pas forcément le cas dans les bonbonnes d'oxygène purifiées, et il est nécessaire de mesurer le ratio d'oxygène <sup>18</sup>O de l'atmosphère de prétraitement [129]. A la fin du prétraitement, l'échantillon est trempé, permettant de faire l'hypothèse (raisonnable dans le cas d'une diffusion suffisamment lente de l'oxygène) que l'équilibre thermodynamique au cœur du matériau (le gradient de concentration de l'oxygène dans l'échantillon doit être nul :  $[^{18}\text{O}]=0$  et  $[\text{O}]=0$ ) [129]) et avec l'atmosphère à sa surface est figé.

### 6.4.2 Utilisation du dispositif sous gaz sec

#### 6.4.2.1 Préalable

Les vannes V1 - V7 sont supposées fermées. L'ordinateur de contrôle est allumé. Dans le cas d'un prétraitement, le four est programmé au début de celui-ci pour monter progressivement en température à partir de la température ambiante jusqu'à la température de travail. Lors d'un échange isotopique, le four doit déjà être stabilisé à

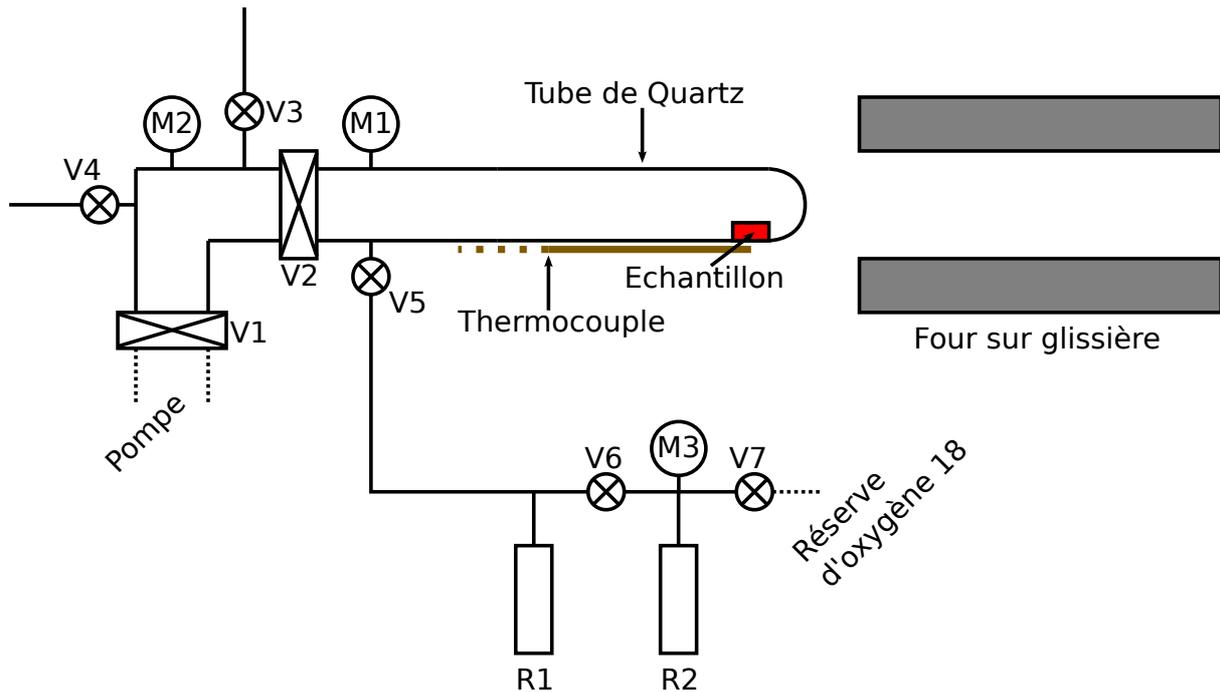


Figure 6.15: Schéma du montage d'échange isotopique sous gaz sec.

la température de travail. Le tableau 6.7 indique les températures de consigne du four et la température de travail réelle constatée habituellement.

Consigne (°C)	282	481	591	642	684	739	778	827	1075
Température réelle (°C)	300	500	600	650	700	750	800	850	1100

Tableau 6.7: Tableau d'étalonnage du four d'échange isotopique.

#### 6.4.2.2 Purge de l'enceinte

L'échantillon est introduit dans le tube d'échange isotopique, face polie vers le haut. Le tube est ajusté au montage et le thermocouple mis en place. La pompe à palettes est allumée. Les vannes V2 puis V1 sont ouvertes. La pression diminue rapidement dans le tube comme l'indique le manomètre M1 (manomètre primaire mesurant la pression entre 5 et 1100 mbar). La pompe turbo est enclenchée. Lorsqu'il s'agit d'un pré-traitement, il est préférable de purger à ce moment là le tube d'arrivée de gaz en ouvrant V3 un court instant (V4 selon le cas). La pression diminue rapidement dans l'enceinte. La pression indiquée par M1 n'est plus indicative et il faut lire la pression indiquée par M2 (manomètre secondaire mesurant la pression entre  $10^{-9}$  et 1 mbar). Une fois la pression dynamique descendue aux alentours de  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar, le vide est considéré comme satisfaisant. Un tel vide peut mettre du temps à s'établir, en particulier lorsque

l'enceinte a été exposée longtemps à l'air. Il est donc préférable de maintenir l'enceinte sous vide entre deux expériences pour limiter l'adsorption de gaz sur les parois.

### 6.4.2.3 Préparation des gaz

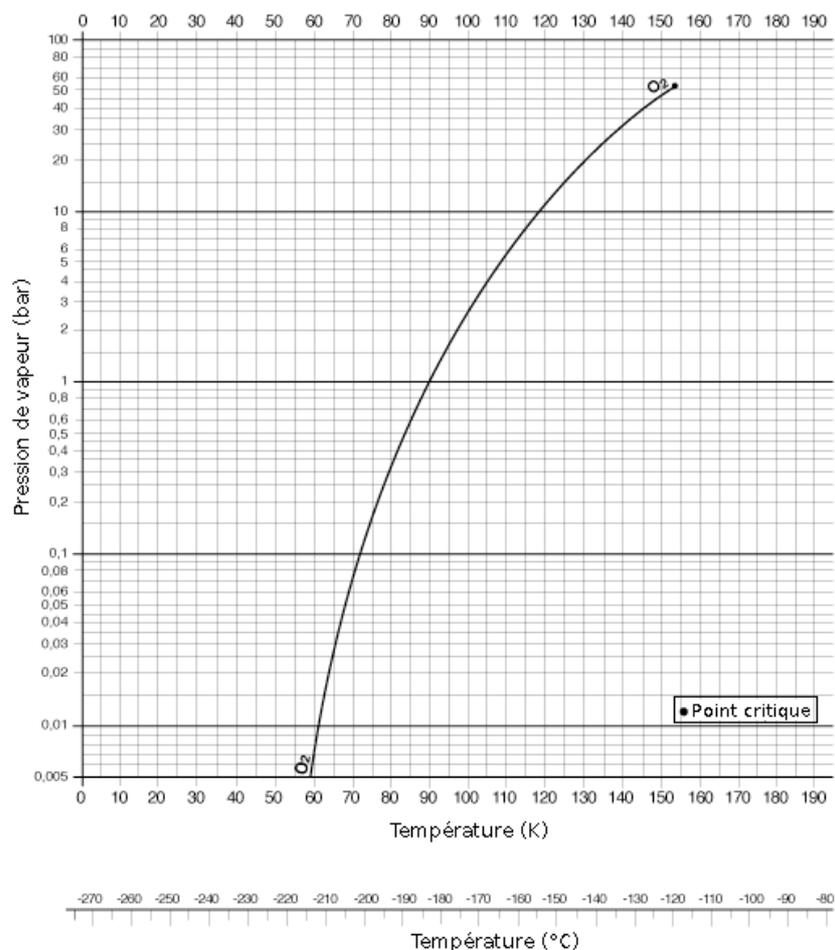


Figure 6.16: Diagramme Pression-Température du dioxygène.

Aucune préparation des gaz n'est nécessaire dans le cas du prétraitement. Pour l'échange isotopique, il est préférable de prendre quelques précautions, car l'atmosphère d'échange, recyclée à la fin de chaque échange, pourrait contenir des traces d'eau. Cette étape s'effectue en parallèle de la purge de l'enceinte. Le réservoir R2 est refroidi progressivement à l'azote liquide. Le manomètre M3 (manomètre indiquant une pression relative) mesure la dépression (ou surpression) dans le réservoir R2 par rapport à la pression atmosphérique. La vanne V6 est ouverte. Le réservoir R1 est chauffé au pistolet chauffant afin de désorber d'éventuels traces d'eau. Le manomètre M3 doit indiquer la pression de vapeur saturante du dioxygène (6.16) à la température de fusion de l'azote liquide une fois le réservoir R2 totalement refroidi. Au cours de cette étape le gaz se

condense dans R2 et les éventuelles traces d'eau y sont aussi piégées. Le réservoir d'azote liquide est retiré avant le remplissage de l'enceinte. Des tamis moléculaires seront introduit prochainement dans les réservoir pour piéger d'éventuelle traces d'hydrocarbures ou d'autres polluants.

### 6.4.2.4 Remplissage de l'enceinte

Lors du prétraitement, V1 est fermée et V3 ouverte rapidement (ou V4 selon le cas) pour ajuster la pression de gaz. Dans le cas d'un échange, V2 est fermée puis V5 ouverte rapidement après, mais avec précaution pour ajuster la pression de l'enceinte à la pression de travail. Lors de l'échange isotopique, la pression peut être ajustée également en régulant le refroidissement de R2. La vanne utilisée pour remplir l'enceinte est refermée. Dans le cas du prétraitement, V2 est fermée.

**Ajustement de la pression** L'enceinte est à volume constant. La pression à température ambiante est donc inférieure de celle à température de travail. Typiquement sous gaz sec, une surpression de 30 mbar est constatée à 700°C. La pression peut aussi être ajustée à l'aide d'un cordon chauffant enroulé autour de la partie métallique de l'enceinte.

### 6.4.2.5 Traitement thermique

Le four est glissé sur le tube (rapidement lors d'un échange isotopique). Le pompage est stoppé progressivement en arrêtant la pompe turbo en premier, puis après l'arrêt complet de celle-ci, en éteignant la pompe à palettes. Dans le cas d'un échange, la vanne V6 est fermée puis l'azote liquide stocké dans le bidon.

### 6.4.2.6 Retrait de l'atmosphère

A la fin du traitement thermique, le four est retiré rapidement et le tube de quartz refroidi par l'air brassé par un sèche-cheveux. Aucune précaution n'est à prendre dans le cas d'un prétraitement. Lors d'un échange isotopique par contre, il est indispensable de récupérer un maximum de l'atmosphère d'échange. Le réservoir R2 est refroidi progressivement à l'azote liquide et gardé froid pendant toute la procédure de retrait de l'atmosphère. Une fois l'échantillon refroidi, les vannes V6 et V5 sont ouvertes. La pression dans l'enceinte indiquée par le manomètre M2 chute rapidement. V5 et V6 sont fermées. R1 est refroidi progressivement à l'azote liquide. V5 est ouverte. La pression de l'enceinte chute puis se stabilise. V5 est fermée, V6 ouverte puis le réservoir R1 réchauffé à température ambiante. V6 est fermée. R1 refroidi de nouveau à l'azote

liquide puis V5 ouverte. La pression de l'enceinte diminue de nouveau. Une fois celle-ci stabilisée, la vanne V5 est fermée, la vanne V6 ouverte et le réservoir R1 réchauffé... Cette procédure est répétée typiquement de 3 à 4 fois afin de piéger un maximum de l'atmosphère d'échange dans les réservoirs. La vanne V6 est fermée puis l'azote liquide stocké dans le bidon.

#### **6.4.2.7 Mesure du ratio isotopique du gaz d'échange**

Le ratio isotopique du gaz d'échange est mesuré avant tout échange isotopique en analysant un morceau de wafer de silicium oxydé par cette atmosphère à haute température pendant une nuit. La procédure est très similaire à la procédure appliquée pour effectuer un échange isotopique. La température de travail étant élevée (1000 - 1100°C), un tube déjà abîmé est réservé à cet usage. L'échantillon est alors un morceau de wafer de silicium (traité à l'acide fluorhydrique dilué puis rincé à l'eau permutée). Il est préférable de purger l'enceinte, le tube de quartz étant dans le four pour réduire la couche d'oxyde en surface du wafer. Le retrait de l'atmosphère d'échange est fait de préférence sans sortir le four du tube afin de récupérer un maximum de l'atmosphère d'échange. La trempe n'est pas nécessaire et le tube de quartz peut être refroidi progressivement.

### 6.4.3 Utilisation du dispositif sous atmosphère humide.

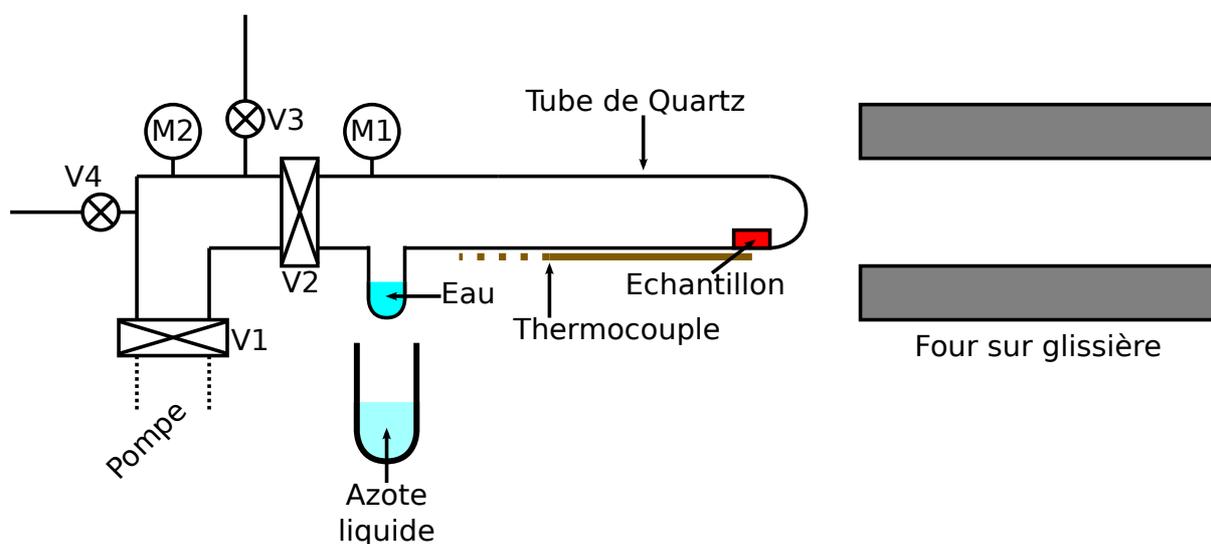


Figure 6.17: Schéma du montage d'échange isotopique sous atmosphère humide.

L'utilisation du dispositif sous atmosphère humide (figure 6.17) est très similaire à celle sous atmosphère sèche. Un réservoir d'eau en quartz est adapté au dispositif d'échange. Le réservoir d'eau est gelé (pour réduire le choc thermique, le réservoir d'eau est d'abord placé au dessus de l'azote liquide puis y est plongé progressivement). Une fois l'eau gelée, l'enceinte est purgée. Lorsque le vide est établi, la pompe est isolée en fermant V1, le bain d'azote liquide retiré puis l'atmosphère de gaz sec est introduite si nécessaire. V2 doit être fermée avant le dégel de l'eau du réservoir. La pression de vapeur d'eau est régulée en trempant le réservoir d'eau au bain-marie (cf table 6.8). Pour éviter la condensation de l'eau sur les parois de l'enceinte, le cordon chauffant est régulé à une température d'eau moins 10 °C supérieure à la pression du bain-marie et enroulé sur les points froids de l'enceinte. En fin d'échange, l'eau marquée est récupérée en gelant le réservoir de quartz. Cette étape prend du temps car la surface de refroidissement du réservoir est limitée. A l'avenir, le réservoir devra être plus profond pour pouvoir condenser plus facilement l'eau.

Température (°C)	Pression de vapeur saturante (mbar)
-60	0,001
-40	0,13
-20	1,03
-10	2,6
0	6,1
5	10,72
10	12,3
15	17
20	23,4
25	31,7
30	42,4
40	73,8
50	123
60	199
100	1013

Tableau 6.8: Pression de vapeur saturante de l'eau.



**Annexe 3 : profils de diffusion de  
l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  en  
fonction de la température**



Annexe 3 : profils de diffusion de l'oxygène 18 dans  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  en fonction de la température

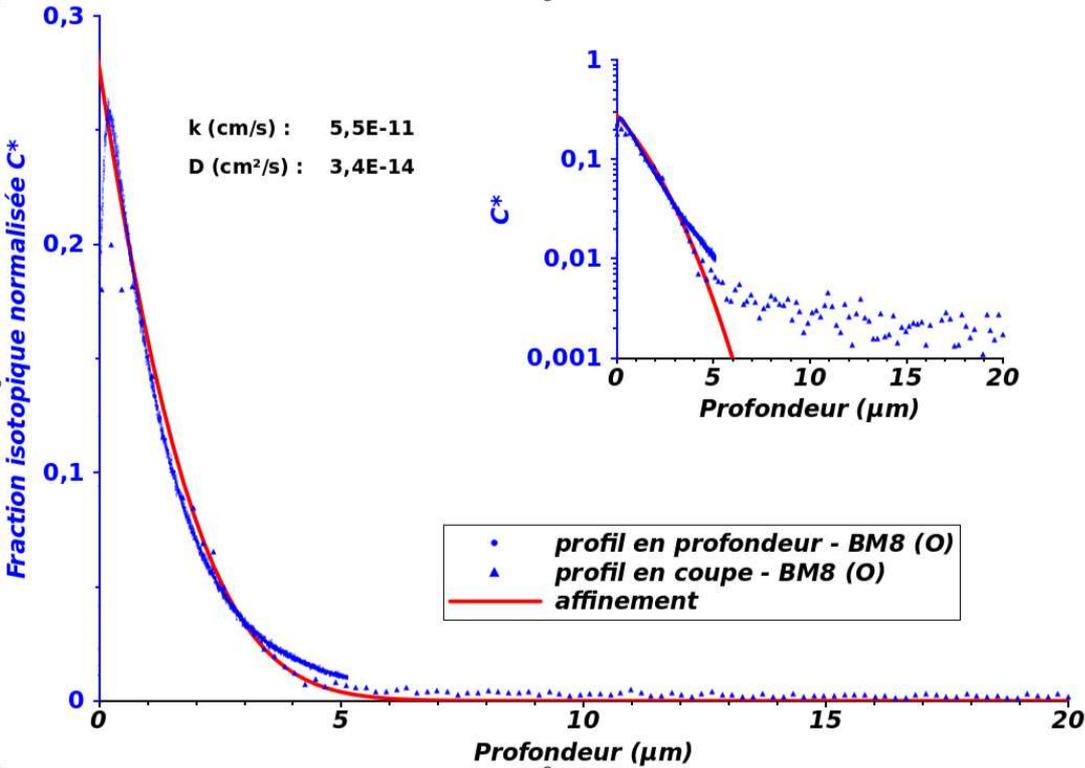
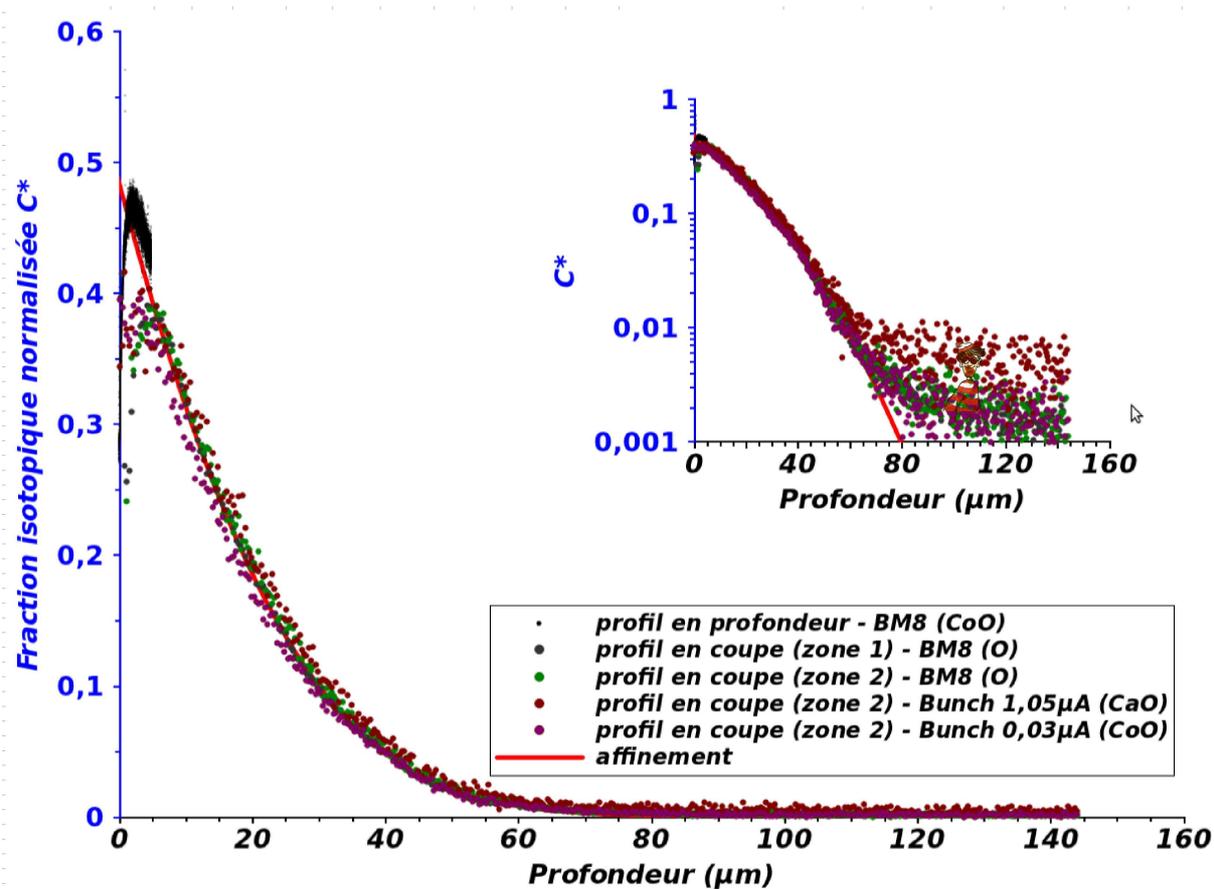


Figure 6.18: Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $500^\circ\text{C}$  sous 220 mbar de dioxygène.



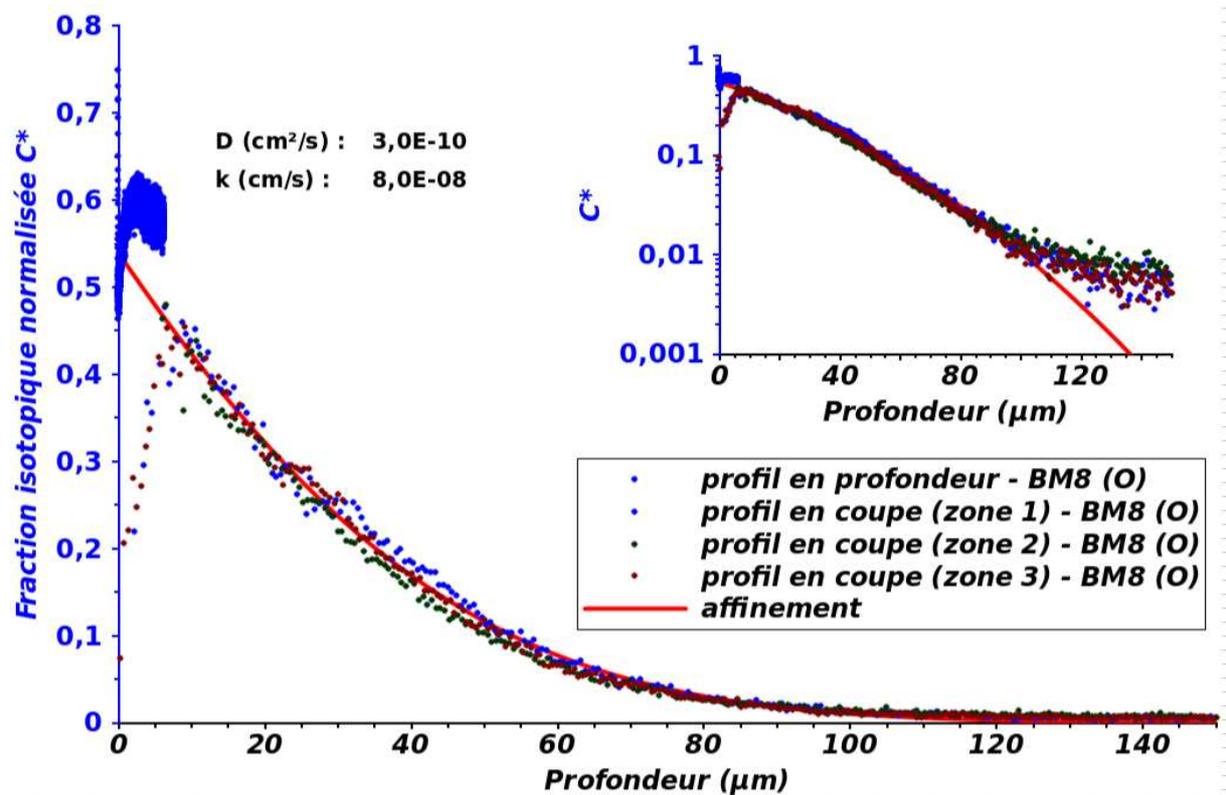


Figure 6.20: Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $650^\circ\text{C}$  sous 209 mbar de dioxygène.

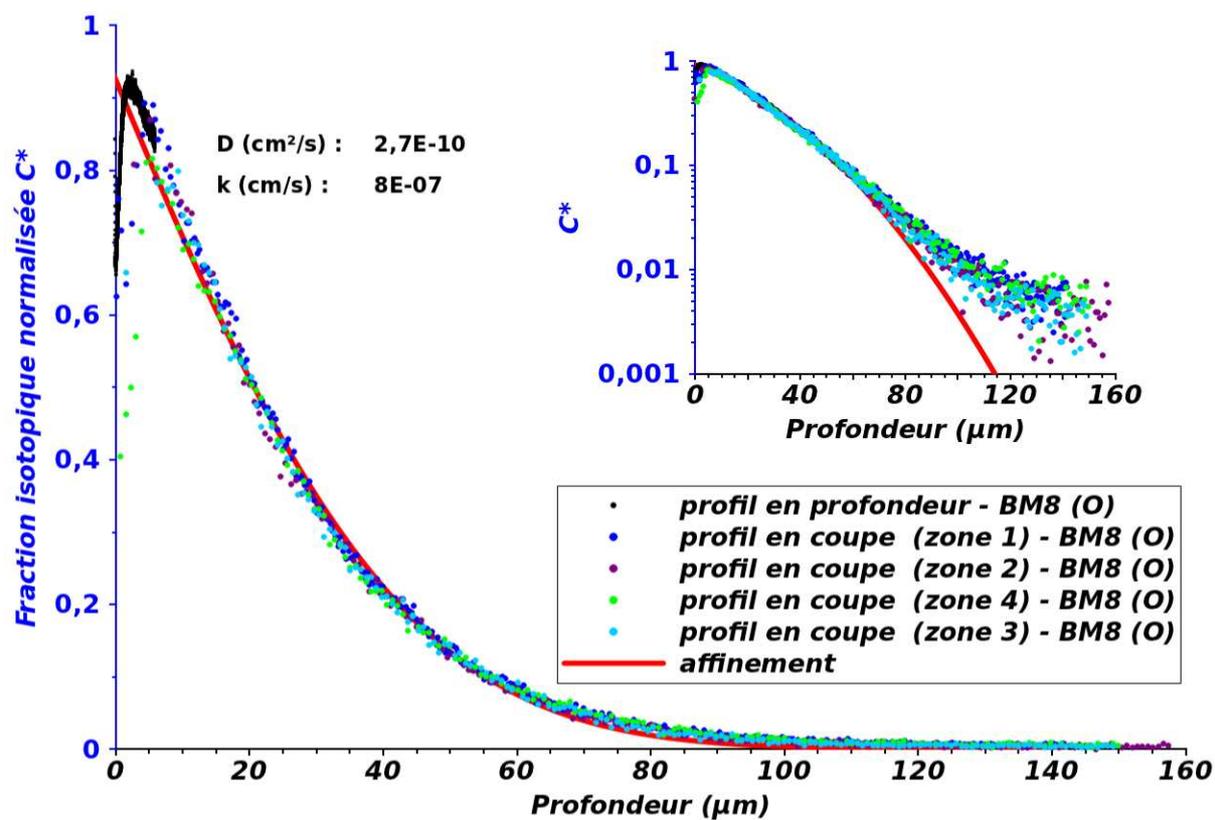


Figure 6.21: Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $700^\circ\text{C}$  sous 232 mbar de dioxygène.

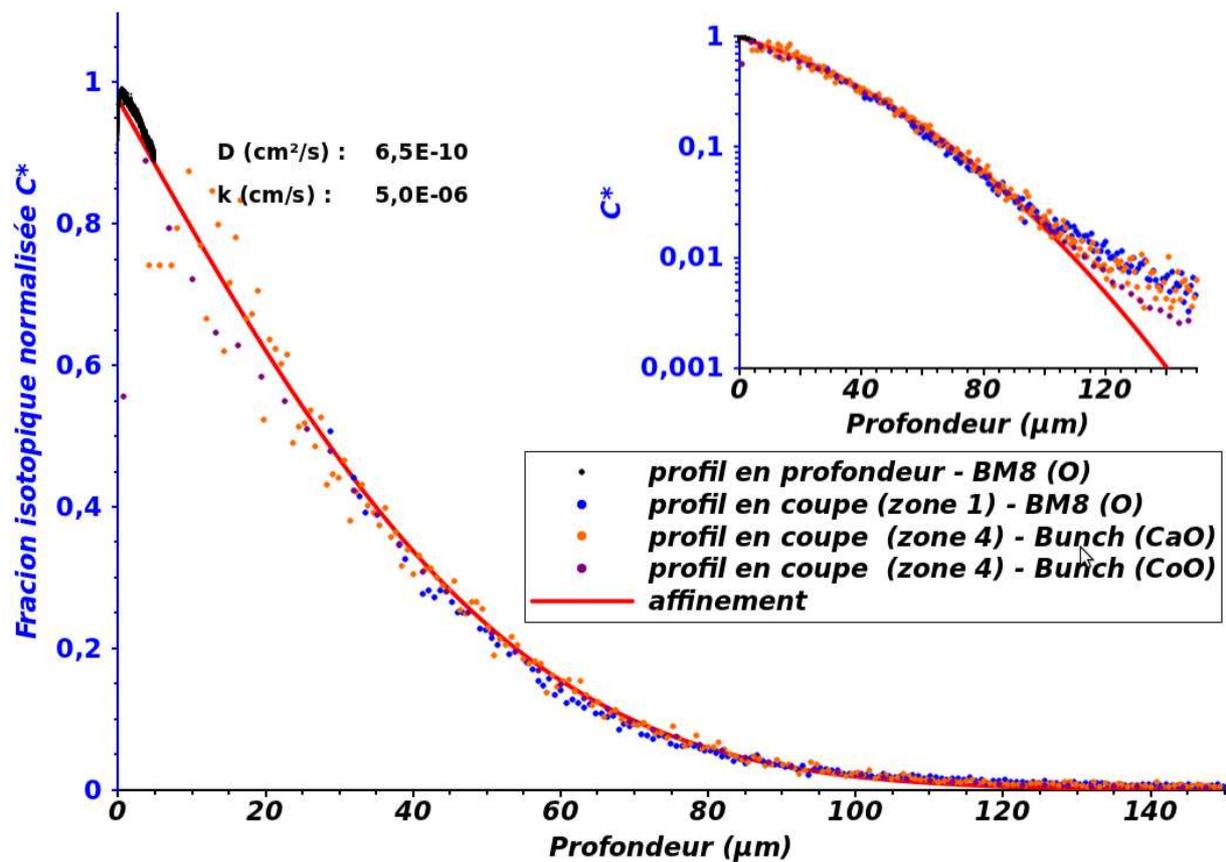


Figure 6.22: Profils de diffusion de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  à  $750^\circ\text{C}$  sous 232 mbar de dioxygène.



Document produit sous L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

Ce travail porte principalement sur la caractérisation des propriétés de transport de l'oxygène dans deux cobaltites,  $Ba_2Co_9O_{14}$  et  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ , matériaux prometteurs comme cathode de pile à combustible à oxyde solide ou anode d'électrolyseur haute-température. Une grosse partie du travail a concerné la mise en place de la mesure de profils de diffusion de l'oxygène par échange isotopique et analyse SIMS. L'étude a ainsi démontré que ces deux matériaux sont des conducteurs mixtes ionique/électronique. Alors que les paramètres de transport mesurés sur  $Ba_2Co_9O_{14}$  sont relativement faibles, les phases dérivées de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  présentent des coefficients d'échange en surface du même ordre de grandeur que ceux des matériaux de cathode les plus performants aujourd'hui. La structure de  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  est constituée de l'alternance de couches  $[Ca_2CoO_{3-\delta}]$  de type NaCl et de couches hexagonales  $[CoO_2]$ . L'étude de céramiques texturées a démontré une diffusion facilitée parallèlement aux couches, probablement au sein des couches de type NaCl, lacunaires en oxygène. Par ailleurs, les premières mesures par LEIS ont montré la présence préférentielle de calcium à l'extrême surface du matériau.

Mots clés : pile à combustible à oxyde solide, électrolyseur haute-température, transport de l'oxygène, cobaltite, cathode, conducteur mixte, IEDP, SIMS, LEIS

The main objective of this work was the characterization of the oxygen transport properties of oxygen in two cobaltite materials,  $Ba_2Co_9O_{14}$  and  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ , promising as SOFC cathode or SOEC anode. A significant part of this work was devoted to the set up of oxygen diffusion profiles measurement by combining isotopic exchange and SIMS analysis. It has been demonstrated that these ceramics are mixed ionic–electronic conducting (MIEC) materials. Even though  $Ba_2Co_9O_{14}$ 's oxygen transport coefficients are relatively low,  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  and derivatives show surface exchange coefficients close to those encountered in the today's most promising cathode materials.  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  is built upon the stacking of  $[Ca_2CoO_{3-\delta}]$  rock-salt layers and  $[CoO_2]$  hexagonal layers. The study of textured ceramics showed a preferential diffusion along the layers, probably inside the rock-salt layers which contain oxygen vacancies. In addition, first LEIS measurements showed that the uppermost atomic layer of the structure is mainly made up of calcium atoms.

Key words : SOFC, SOEC, oxygen transport, cobaltite, cathode, MIEC, IEDP, SIMS, LEIS