N°d'ordre NNT : 2023INSAL0074

THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON, membre de l'Université de Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Discipline : Matériaux

Soutenue publiquement le 19/10/2023, par :
Clément Cambier

Développement de revêtements et de la fonctionnalisation de surface des plaques bipolaires en titane

---

Devant le jury composé de :

Martin, Nicolas	Professeur - Université de ENSMN	Rapporteur
Roualdes, Stéphanie	Maitre de conférences - Université de Montpellier	Rapporteuse
Czerwiec, Thierry	Professeur - Université de Lorraine	Examinateur
Micoud, Fabrice	Ingénieur Chercheur - CEA Liten	Examinateur
Masenelli, Bruno	Professeur - INSA-Lyon	Examinateur
Normand, Bernard	Professeur - INSA-Lyon	Directeur de thèse
Marie-Alix, Leroy	Docteure - HEF Group	Co-encadrant
Ter-Ovanessian, Benoit	Maitre de conférences -INSA-Lyon	Co-encadrant

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **https://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	**M. Stéphane DANIELE** C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne **directeur@edchimie-lyon.fr**
E.E.A.	**ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **https://edeea.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	**M. Philippe DELACHARTRE** INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 **philippe.delachartre@insa-lyon.fr**
E2M2	**ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	**Mme Sandrine CHARLES** Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX **sandrine.charles@univ-lyon1.fr**
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ** **http://ediss.universite-lyon.fr** Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	**Mme Sylvie RICARD-BLUM** Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 **sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr**
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	**M. Hamamache KHEDDOUCI** Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 **hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr**
Matériaux	**MATÉRIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	**M. Stéphane BENAYOUN** Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 **stephane.benayoun@ec-lyon.fr**
MEGA	**MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	**M. Jocelyn BONJOUR** INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX **jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr**
ScSo	**ScSo*** **https://edsciencessociales.universite-lyon.fr** Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	**M. Bruno MILLY** Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 **bruno.milly@univ-lyon2.fr**

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude du film passif des plaques bipolaires et le développement d'un revêtement original remplissant les spécifications techniques d'une pile à combustible de type PEMFC. Le choix s'est porté sur le titane car son film passif (TiO_2) est stable chimiquement et est moins sensible à la transpassivation que l'oxyde de chrome des aciers inoxydables. Cependant, la faible conductivité électrique du film passif entraine une diminution des performances de la PEMFC.

Pour commencer, le recuit d'un revêtement de TiO_2 dopé tantale élaboré par dépôt PVD a permis d'activer les dopants et de garantir le caractère conducteur du matériau. Les propriétés semiconductrices dépendent de la teneur en Ta. En-dessous de 9 %at. de Ta, les dépôts cristallisent et deviennent conducteurs grâce l'apport d'électrons libres. Toutefois, ces dépôts ne permettent pas d'amorcer une diminution de la résistance de contact interfaciale (RCI). Cette décorrélation entre la résistivité du matériau et sa RCI est attribuée à une diode de Schottky à l'interface entre la couche de diffusion des gaz (GDL) métallique et le revêtement semiconducteur, amplifiée par les défauts de surface du TiO_2 et la solubilité du Ta insuffisante.

La deuxième voie proposée consiste à modifier le type de liaisons du revêtement. En ajoutant de l'azote dans le TiO_2, il est possible de contourner la problématique de la diode de Schottky en ayant un contact métal/métal. L'impact de l'oxygène dans les dépôts d'oxynitrure de titane a ainsi pu être mené. Un compromis a été trouvé entre les liaisons iono-covalentes qui apportent une meilleure stabilité chimique et les liaisons métalliques qui augmentent la conductivité du dépôt.

Ces travaux montrent l'importance de l'extrême surface du revêtement et de son effet sur la RCI. Le contrôle de la barrière de Schottky rendrait possible l'utilisation de matériaux jusqu'à présent écartés pour cette application.

Abstract

The objective of this work is to study the passive film of bipolar plates and develop an original coating that meets the technical specifications of a PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Titanium was chosen because its passive film (TiO_2) is chemically stable and is less subject to transpassivation than chromium oxide in stainless steels. However, the low electrical conductivity of the passive film leads to a decrease in PEMFC performance.

To begin with, annealing a tantalum-doped TiO_2 coating, prepared by PVD (Physical Vapor Deposition), activated the dopants and ensured the material's conductivity. The semiconducting properties depend on the tantalum content. Below 9 %at. of tantalum, coatings crystallize and become conductive due to the introduction of free electrons. However, these coatings do not initiate a decrease in interfacial contact resistance (ICR). This decoupling between the material's resistivity and its ICR is attributed to a Schottky diode at the interface between the metallic gas diffusion layer (GDL) and the semiconducting coating, amplified by the surface defects of TiO_2 and solubility of tantalum too low.

The second proposed approach is to modify the bonding type of the coating. By adding nitrogen to TiO_2, it is possible to overcome the Schottky diode issue and achieve a metal-to-metal contact. The impact of oxygen in titanium oxynitride deposits was investigated. A compromise was found between the ionic-covalent bonds, which provide better chemical stability, and the metallic bonds, which increase the conductivity of the coating.

These findings demonstrate the importance of the coating's extreme surface and its effect on ICR. Controlling the Schottky barrier would make it possible to use materials that have been previously excluded for this application.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je suis absolument ravi de pouvoir exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Sans leur aide, leur soutien et leurs encouragements, je n'aurais jamais pu franchir la ligne d'arrivée qui clos définitivement ma vie étudiante. Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers Bernard Normand, mon directeur sportif sans qui je ne serais tout simplement pas en train d'écrire ces lignes. Sa vision scientifique et ses conseils avisés ont été une source d'inspiration constante tout au long de cette épreuve.

Je veux également remercier les rapporteurs Nicolas Martin et Stéphanie Roualdes pour avoir accepté de consacrer de leur temps à l'évaluation de cette thèse. De façon générale, je suis reconnaissant de l'ensemble des membres du Jury d'avoir porté tant d'intérêt à mes travaux. Leur expertise et leurs commentaires constructifs durant la soutenance ont grandement contribué à l'amélioration et la mise en valeur de mon travail.

J'ai eu la chance d'avoir de formidables encadrants qui ont su m'aider à donner le meilleur de moi-même. Je pense à Benoit Ter-Ovanessian avec qui j'ai découvert Denver le temps d'une semaine (sans valise). Ses conseils et sa bonne humeur communicative font de lui la meilleure roue à suivre. Marie-Alix Leroy, équipière de luxe, est très rapidement devenue une seconde mère dans l'adversité. Sa bienveillance, sa patience et sa vivacité d'esprit ont été des atouts inestimables dans la poursuite de mes objectifs. Et enfin, Christophe Héau, le capitaine de route avec qui j'ai eu des échanges zététiques/scientifiques de qualité et avec qui j'ai pu affûter mes qualités d'expérimentateur.

Je tiens à remercier également toutes les personnes ayant contribués de près à la collection des données que je présente dans cette thèse et qui m'ont évité la fringale. Jules Galipaud qui par sa disponibilité m'a permis l'accès à l'analyse XPS. Matthieu Bugnet que je remercie encore de m'avoir mis à disposition ses compétences dans l'utilisation du MET. Bruno Masenelli qui a fait progresser la réflexion scientifique de mes travaux et dont les talents pédagogiques font l'unanimité. C'est en bonne partie grâce à eux que j'ai pu rester en selle.

Et comment pourrais-je ne pas remercier aussi toutes les personnes qui ont participé à rendre ces 3 années de thèse uniques : Les doctorants, post-docs et PFE de CorrIS qui m'ont permis de ne pas perdre les pédales ; L'équipe Pac[wo]men d'HEF, tous mes collègues d'IREIS avec qui j'aurais plaisir de continuer à collaborer (et manger des petits pains) et la team vélo dont le potentiel est indiscutable. Je ne souhaite pas me lancer dans une liste au risque d'oublier quelqu'un mais j'exprime ma reconnaissance envers chaque rencontre ayant contribuée de près ou de loin à cette aventure.

Pour terminer, à la base de tout il y a la famille qui ne participe pas forcément à la course mais dont les encouragements au bord de la route et sur la ligne d'arrivée poussent à se livrer totalement. Je remercie tout particulièrement mes parents que je sais toujours derrière moi à me soutenir dans mes choix. Enfin, j'ai eu la chance de rencontrer ma chérie qui a rendu la fin d'ascension bien plus agréable. Son écoute et sa détermination communicative m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même dans cette dernière ligne droite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

« La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre. »
Albert Einstein

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma d'une pile PEMFC. A gauche l'empilement de plusieurs centaines de cellules, en haut à droite une monocellule, en bas à droite le zoom sur l'AME [Xu20] *27*
Figure 1.2 : Les différentes pertes ayant lieu dans une pile à combustible (reproduction du schéma proposé par Bhosale et Rengaswamy [Bhos19]). En jaune, les pertes liées aux résistances de contact *28*
Figure 1.3 : Diagramme E/pH du titane dans H_2O [Mill12] *31*
Figure 1.4 : Mécanismes de dégradation de la membrane [Elfe21a, JoMo14] *32*
Figure 1.5 : Schéma de la dégradation de la PEMFC par le mécanisme de dégradation chimique de Fenton *35*
Figure 1.6 : Schéma de la formation du film passif par déprotonation de l'eau selon Okamoto a) Dissolution d'un cation métallique b) Répétition du processus c) Pontages entre sites voisins d) Film partiellement formé e) Consolidation du film par déprotonation et formation d'un pont conduisant à un film moins hydraté [Okam72] *37*
Figure 1.7 : Répartition des potentiels au niveau du film [Land93] *37*
Figure 1.8 : Structure de bande du graphite [Boeri07] *38*
Figure 1.9 : Schéma des diagrammes de bandes d'un métal et d'un semiconducteur dopé n *39*
Figure 1.10 : Diagramme de bande du contact GDL / TiO_2 stœchiométrique *40*
Figure 1.11 : Diagramme de bande du contact GDL / TiO_2 dopé n *41*
Figure 1.12 : Différents types de franchissement de la barrière de potentiel d'un contact avec ZCE pour un semiconducteur dopé n [Schr05a] *41*
Figure 1.13 : Répartition des 3 types de mécanismes en fonction de la concentration de dopage pour le silicium m^*_{tun} = 0,3m et T=300K [Schr05a] *42*
Figure 1.14 : Diagramme de bandes schématiques de l'interface métal/semiconducteur considérant les états d'interface [Jaou12] *43*
Figure 1.15 : Diagramme de phase du TiO_2 en fonction de la température et de la pression [Nie09] *44*
Figure 1.16 : Diagramme binaire du couple Ti - O [WaEr99] *45*
Figure 1.17 : a) Hauteur de la barrière de Schottky (SBH) entre le graphite et le TiO_2 dopé (101) b) Conductivité électrique des dopages ayant $\sigma > 100$ S cm^{-1} [Sun23] *46*
Figure 1.18 : Diagramme E/pH du tungstène à 25 °C, [WO_4^{2-}] 10^{-6} mol L^{-1} dans H_2O [ShJu20] *47*
Figure 1.19 : Diagramme E/pH du tantale dans H_2O [Mcca10] et du niobium [Asse07] *47*
Figure 1.20 : Diagramme ternaire du TiO_2, Ta_2O_5 et BaO [Vand03] *49*
Figure 1.21 : Diagramme ternaire du TiO_2, Nb_2O_5 et In_2O_3 [Su15] *50*
Figure 1.22 : Diffractogrammes DRX (a) des films de TiO_2 et TiO_2:Ta à 2 pressions d'O_2 différentes et après recuit [Mazz15] (b) des films de TiO_2:Ta à 4 régulations optiques différentes (P_{O2}(0,92)>P_{O2}(0,94)) [Neub13] *51*
Figure 1.23 : Diagramme de phase du Ti et N [Gusev01] *53*
Figure 1.24 : Diagramme ternaire du Ti – O – N [Gran80] *55*
Figure 1.25 : Spectres DRX de dépôt de TiON à différentes teneurs en oxygène [Rade11] *57*
Figure 1.26 : Courbes de polarisation pour du TA6V non revêtu, revêtu de TiN et de TiAlN/TiAlCrN dans 2M de HCl à 25°C [Oliv14] *58*
Figure 1.27 : Schéma résumant les effets du recuit sur les performances du revêtement TiN [Hong21] *59*
Figure 2.1 : Classification des procédés de dépôts de couches minces *74*
Figure 2.2 : Schéma de la distribution de potentiel entre l'anode et la cathode avec V_T le potentiel de la cible et V_P le potentiel du plasma *76*
Figure 2.3 : Schématisation d'une décharge magnétron (Adapté de [Shay18]) *77*
Figure 2.4 : Evolution de paramètres de dépôt en fonction de la pression [Russ75] *78*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 2.5 : Energie par atome condensé sur le film en croissance en fonction de la masse atomique de l'atome [ThLa84] 79
Figure 2.6 : Modèle de Movchan et Demchishin (1969) pour décrire la microstructure de couches minces [Kame15] 80
Figure 2.7 : Modèle de zone de microstructure selon Anders [Ande10] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, de la température du plasma, et de l'épaisseur totale du film 81
Figure 2.8 : Schéma des manques dans le revêtement provoqués par différents défauts de surface 82
Figure 2.9 : Simulation d'un dépôt sur une surface présentant un défaut de type rayure 83
Figure 2.10 : Inclusion de tungstène qui engendre 2 pinholes le long du dépôt 83
Figure 2.11 : 3 configurations différentes de cathode magnétron [Mich13] 84
Figure 2.12 : Schéma de la disposition des cibles par rapport au PS et photo de la TSD 400-16 en configuration co-pulvérisation 88
Figure 2.13 : Confrontation des simulations de vitesse de dépôt face aux données expérimentales 90
Figure 2.14 : Simulation des vitesses de dépôts : (a) Concentration atomique en Ta selon la position sur le PS, les deux points blancs indiquent la position des cibles. En haut le Ti et en bas le Ta. (b) Le zoom de la concentration atomique en Ta autour de la cible de Ti (c) La répartition en épaisseur normalisée du dépôt d'une cible. 90
Figure 2.15 : Détermination de la concentration atomique en Ta à partir des vitesses de dépôt expérimentales ..91
Figure 2.16 : Comparaison des teneurs en Ta à partir des vitesses de dépôt en mode métallique et de la simulation avec les valeurs mesurées en EDX sur les dépôts réalisés en mode empoisonné 91
Figure 2.17 : Spectres des raies d'émissions du Ti et du Ta dans un plasma d'argon. Zoom autour de 500 nm 93
Figure 2.18 : Courbes de la tension cathodique, de la lumière à 500 nm du plasma et de la pression du procédé en fonction du débit d'O_2 94
Figure 2.19 : Schéma de l'empilement permettant de mesurer la RCI 98
Figure 2.20 : Schéma de la réponse d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [Gabr94] 100
Figure 3.1 : Diffractogrammes au rayon X d'une lame de verre comme référence et d'un revêtement amorphe de dioxyde de titane après dépôt 109
Figure 3.2 : (a) Simulation des enthalpies de formation des défauts d'un TiO_2 dopé en fonction du niveau de Fermi (b) Simulation des concentrations en défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène [Osor08] 112
Figure 3.3 : Diffractogrammes X de deux oxydes de titane dopé tantale sur lame de verre (1,7 % et 9 %at.) 113
Figure 3.4 : Pic de l'anatase (101) en fonction de la quantité de Ta sur lame de verre 113
Figure 3.5 : Déconvolution du pic du Ti 2p par Biesinger [Bies10] 114
Figure 3.6 : Spectres du Ti 2p pour (a) un échantillon de TiO_2 stœchiométrique après recuit (b) un TiO_2:Ta (3 %at.) après recuit sur acier 316L 115
Figure 3.7 : Proportion de Ti (III) en fonction de la concentration atomique de Ta et taux d'activation résultant 115
Figure 3.8 : Spectres du Ti 2p, Ta 4f et O 1s de différents échantillons sur acier 316L en fonction de leur concentration en Ta mesurée par analyse EDX 116
Figure 3.9 : Semi-quantification (% de Ta en fonction du Ti) des dépôts de d'oxyde de titane dopé Ta sur acier 316L en fonction de la concentration en tantale mesurée par EDX 117
Figure 3.10 : Images AFM 20x20 µm (a) Surface d'une lame de verre nue (b) Dépôt de TiO_2 :Ta 5 %at. avant recuit (c) Dépôt de TiO_2 :Ta 5 %at. après recuit 118
Figure 3.11 : Clichés MEB de deux dépôts de TiO_2 :Ta après recuit sur verre (Gauche) 5 % et (Droite) 9 % de Ta 119
Figure 3.12 : Courbes de polarisation d'un revêtement de TiO_2:Ta 5 %at. élaboré sur 316L et de titane 120

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 3.13 : Densité de courant pendant un test potentiostatique à 0,8 V/ENH de TiO_2:Ta 5 %at. élaboré sur 316L et d'un Ti..... 121
Figure 3.14 : Résistivité électrique des dépôts élaborés sur lame de verre en fonction de la concentration en Ta après recuit..... 122
Figure 3.15 : Spectres IRTF de deux dépôts élaborés sur lame de verre avant et après recuit..... 123
Figure 3.16 : (a) Résultats de concentration en porteurs de charge obtenus lors des mesures par effet Hall et du taux d'activation des dopants en fonction de la concentration en tantale (b) Graphique schématisant le caractère isolant, semiconducteur ou métallique d'un matériau en fonction de sa concentration de porteurs..... 124
Figure 3.17 : Courbes Mott-Schottky d'un TiO_2:Ta (2,5 %at.) sur acier 316L après une OCV de 2h et après une LSV dans la solution test H_2SO_4..... 125
Figure 3.18 : RCI mesurée à 1,4 MPa en fonction de la résistivité électrique des dépôts..... 126
Figure 3.19 : Spectre EDX d'un dépôt après recuit sur plaquette d'acier M2 à 5 keV..... 128
Figure 3.20 : Spectres DRX des dépôts à différentes concentrations en Ta sur clinquant 316L..... 128
Figure 3.21 : Images MEB des fibres de la GDL..... 130
Figure 3.22 : Courbes de RCI en fonction de la pression exercée sur le contact Dépôt / GDL..... 130
Figure 3.23 : Images AFM à 5 µm de la surface d'un dépôt de TiO_2:Ta 5 % sur clinquant 316L avant et après recuit..... 131
Figure 3.24 : Caractéristique I(U) de l'empilement (a) Echelle linéaire (b) Echelle log..... 132
Figure 3.25 : Diagramme de bandes de l'interface GDL / TiO_2 :Ta après recuit..... 133
Figure 3.26 : Schéma de la mesure de RCI faite sur 3 échantillons : Le dépôt de TiO_2:Ta 3 %at. ; le TiO_2:Ta 3 %at. avec une couche de carbone déposé sous vide ; le TiO_2:Ta 3 %at. avec un décapage de sa surface avant de déposer le carbone..... 134
Figure 3.27 : Diagramme de bande schématique du contact GDL / SnO_2:Al..... 139
Figure 3.28 : Effet d'un plasma diode d'O_2 et de N_2 sur les RCI de deux TiO_2:Ta 1,7 %at.. 140
Figure 3.29 : Effet du recuit sur les RCI d'oxyde d'étain dopé aluminium..... 141
Figure 3.30 : Effet d'une réduction à -0,4 V/ENH du dépôt de TiO_2:Ta 1,7 %at. par voie électrochimique sur la RCI..... 142
Figure 3.31 : Analyses IRTF des dépôts de TiO_2:Ta,N élaborés sur lame de verre avant et après recuit par rapport à un dépôt de TiO_2:Ta..... 144
Figure 3.32 : Test potentiostatique sur un échantillon de TiO_2:Ta,N élaboré sur acier 316L à 1 V/ENH..... 145
Figure 4.1 : Spectre EDX du dépôt de TiN sur acier 316L à 10 keV..... 155
Figure 4.2 : Spectres EELS du pic Ti-$L_{2,3}$ (a) pour les dépôts de TiN, $TiN_{0,92}$, Ti_2N et Ti de Terada [Tera09] (b) Spectres expérimentaux obtenus pour le TiN et la sous-couche Ti..... 156
Figure 4.3 : Spectres EELS du pic N-K (a) expérimentaux (lignes pleines) et simulés pour du TiN, $TiN_{0.9}$ et $TiN_{0,8}$ d'après les travaux de Mirguet [Mirg06] (b) Spectres expérimentaux obtenus pour le TiN et la sous-couche Ti . 156
Figure 4.4 : Courbes de polarisation de dépôts de TiN à différentes conditions de bombardement ionique comparée à un substrat de Ti..... 158
*Figure 4.5 : Espace des couleurs L*a*b* et mesure de colorimétrie de l'or et des TiON élaboré sur lame de verre..... 161*
Figure 4.6 : Spectres EDX du TiN et du TiON 44 sur acier 316L..... 162
Figure 4.7 : Spectres DRX des dépôts de TiON sur lame de verre..... 163
Figure 4.8 : Paramètre de maille des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène et du type de substrat..... 164

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 4.9 : Dimension de la taille des cristallites des dépôts de TiON élaborés sur acier 316L en fonction de la teneur en oxygène *165*
Figure 4.10 : Rapport de l'intensité des plans (111) / (200) selon de la teneur en oxygène des dépôts de TiON .. *165*
Figure 4.11 : Analyse EELS d'une zone du dépôt ayant une concentration similaire au reste du TiON 44 ..... *167*
Figure 4.12 : Analyse EELS d'une zone du dépôt ayant une concentration plus faible en azote du TiON 44 ..... *167*
Figure 4.13 : Spectres XPS du Ti 2p des différents TiON *168*
Figure 4.14 : Spectres XPS de l'O 1s et du N 1s des différents TiON élaborés sur acier 316L *169*
Figure 4.15 : Quantification de la composition des liaisons des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène *170*
Figure 4.16 : Fractographie d'un dépôt de TiN sur silicium *171*
Figure 4.17 : Fractographie d'un TiON 22 sur silicium *171*
Figure 4.18 : Images MET d'une lame FIB d'un dépôt de TiN et d'un dépôt TiON 44 sur acier 316L *172*
Figure 4.19 : Images AFM 1x1 µm de dépôts de TiON élaborés sur lame de verre à différentes teneurs en oxygène *172*
Figure 4.20 : Largeur des colonnes et rugosité des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène *173*
Figure 4.21 : Courbes de polarisation de différents dépôts de TiON sur acier 316L *174*
Figure 4.22 : Tests de polarisation de 24 h à 1 V/ENH des différents dépôts de TiON élaborés sur acier 316L *175*
Figure 4.23 : Interface entre la zone oxydée durant le test et la zone masquée de la surface d'un TiON 44 ..... *176*
Figure 4.24 : Zone d'oxydation à la surface d'un TiN après le test *176*
Figure 4.25 : Manques dans un dépôt de TiN sur lame de verre *177*
Figure 4.26 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 2 h à l'OCP. (b) Diagrammes de Bode corrigés après 2 h à l'OCP *178*
Figure 4.27 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 24 h de polarisation (b) Diagrammes de Bode corrigés après 24 h à 1 V/ENH *179*
Figure 4.28 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 2 h de retour à l'OCP (b) Diagrammes de Bode après 2 h de retour à l'OCP *180*
Figure 4.29 : Mesure de la concentration de porteurs de charge des dépôts de TiON *181*
Figure 4.30 : Résistivité électrique en fonction de la teneur en oxygène des TiON *182*
Figure 4.31 : Valeurs de RCI des dépôts de TiON avant et après 24h de polarisation à 1 V/ENH *183*
Figure 4.32 : Composition en liaisons des échantillons de TiON en fonction de leur RCI à partir de la quantification XPS du Ti 2p *184*
Figure 4.33 : Semi-quantification de l'oxygène sur le titane en fonction de la RCI du revêtement *185*
Figure 4.34 : Semi-quantification de l'azote sur le titane en fonction de la RCI du revêtement *185*
Figure 0.1 : Courbes modifiées $(\alpha h\nu)12$ *de l'absorbance* α *en fonction de l'énergie du photon incident* $h\nu$*, des dépôts de* TiO_2 *:Ta à différentes concentrations en Ta, après dépôt et après recuit* *197*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Sommaire

Introduction générale 18

1. Chapitre 1 : PEMFC et fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires en titane 22

1.1 Introduction 24

1.2 Pile à combustible (PAC), PEMFC et plaques bipolaires 24

1.2.1 Les PAC 24

1.2.2 Présentation de la PEMFC 25

1.2.2.1 Principe de fonctionnement 25

1.2.2.2 La Résistance de Contact Interfaciale (RCI) 27

1.2.2.3 Choix des matériaux et objectifs 29

1.2.3 Mécanismes de dégradation des PEMFC et impact sur les performances 31

1.2.3.1 Dégradation des plaques métalliques 32

1.2.3.1.1 Le milieu environnant 32

1.2.3.1.2 Les conditions de fonctionnement dynamique 34

1.2.3.2 Dégradation de la membrane et mécanisme de Fenton 34

1.3 Fonctionnalisation du film passif des plaques bipolaires en titane 36

1.3.1 Passivation 36

1.3.1.1 Mécanismes de passivation 36

1.3.1.2 Effets de la passivation sur les interfaces 38

1.3.1.2.1 Interface métal / semiconducteur (Diode de Schottky) 38

1.3.1.2.2 Cas d'un semiconducteur intrinsèque 39

1.3.1.2.3 Cas d'un semiconducteur dopé 40

1.3.1.2.4 Franchissement de la barrière de potentiel 41

1.3.1.2.5 Contact réel (modèle de Bardeen et de Cowley-Sze) 42

1.3.2 Dopage cationique du film passif de TiO_2 44

1.3.2.1 L'oxyde de titane 44

1.3.2.2 Choix du dopant cationique 45

1.3.2.2.1 Règles de substitution 47

1.3.2.2.2 Solubilité 48

1.3.2.3 Dopage avec du tantale 50

1.3.3 Modification de la nature des liaisons avec de l'azote 52

1.3.3.1 Les nitrures de titane 52

1.3.3.1.1 Méthodes de dépôt et propriétés 53

1.3.3.2 Les oxynitrures de titane 54

1.3.3.2.1 Structure et phase cristallographique 54

1.3.3.2.2 Les procédés de dépôts 55

1.3.3.3 Propriétés des oxynitrures de titane 56

1.3.3.3.1 Microstructure 56

1.3.3.3.2 Propriétés électrochimiques et RCI 57

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.4 Conclusions 59

1.5 Références 61

2. Chapitre 2 : Procédés expérimentaux et méthodes de caractérisation 72

2.1 Introduction 74

2.2 La technologie de pulvérisation cathodique magnétron 74

2.2.1 Procédé de dépôt par voie physique (PVD) 75

2.2.2 La pulvérisation cathodique magnétron 76

2.2.2.1 Pulvérisation de la cible 78

2.2.3 Morphologie et croissance des dépôts 79

2.2.3.1 Microstructure du film 79

2.2.3.1.1 Modélisation théorique 79

2.2.3.1.2 Cas pratique (Rotation et effet d'ombrage) 81

2.2.3.1.3 La cathode magnétron 83

2.2.3.2 Contraintes résiduelles 84

2.3 Description des étapes du dépôt PVD 85

2.3.1 Les étapes du dépôt par pulvérisation magnétron 85

2.3.1.1 Nettoyage des substrats 85

2.3.1.2 Dégazage de l'enceinte sous vide 86

2.3.1.3 Décapage 87

2.3.1.4 Pré-pulvérisation 87

2.3.2 Pulvérisation réactive 88

2.3.2.1 Dépôt de TiO_2:Ta 88

2.3.2.1.1 Matériel utilisé 88

2.3.2.1.2 Simulation des vitesses de dépôt en mode métallique 89

2.3.2.1.3 La pulvérisation réactive et la régulation optique 92

2.3.2.2 Dépôt d'oxynitrure de titane 94

2.3.2.2.1 Matériel utilisé 94

2.4 Méthodes de caractérisation 95

2.4.1 Analyse de la composition chimique 95

2.4.2 Analyse de la morphologie et de la microstructure 96

2.4.3 Mesures optoélectroniques 97

2.4.4 Mesures électriques 97

2.4.4.1 Mesure de la résistance de contact interfaciale (RCI) 98

2.4.5 Mesures électrochimiques 99

2.4.5.1 Mesures stationnaires 99

2.4.5.1.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert 99

2.4.5.1.2 Courbe de polarisation par voltampérométrie linéaire 99

2.4.5.1.3 Chronoampérométrie 100

2.4.5.2 Mesures transitoires 100

2.4.5.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique 100

2.4.5.2.2 Mesures de Mott-Schottky 101

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

2.5 Conclusions 102

2.6 Références 103

3. Chapitre 3 : Fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires de titane : Dopage du TiO_2 par du tantale 106

3.1 Introduction 108

3.2 Recuit des dépôts de TiO_2 108

3.2.1 Le TiO_2:Ta après dépôt 108

3.2.2 Détermination des conditions de recuit 110

3.2.2.1 Détermination de la température de recuit 110

3.2.2.2 Effet de l'atmosphère de recuit 111

3.3 Revêtement de TiO_2 dopé tantale 112

3.3.1 Structure cristalline et composition chimique 112

3.3.1.1 DRX 112

3.3.1.2 XPS 114

3.3.2 Topographie des dépôts 117

3.3.3 Caractérisations électrochimiques 119

3.3.3.1 Courbes de polarisation 119

3.3.3.2 Tests potentiostatiques 120

3.3.4 Propriétés électriques en fonction du dopage 121

3.3.4.1 Résistivité électrique 121

3.3.4.2 Quantité de porteurs de charge 122

3.3.4.2.1 Spectres IRTF 122

3.3.4.2.2 Effet Hall 123

3.3.4.2.3 Analyse Mott-Schottky 125

3.3.4.3 Mesure de la RCI 126

3.4 Discussions sur la RCI élevée 127

3.4.1 Origines physiques 127

3.4.1.1 Effet du substrat 127

3.4.1.2 Faible surface de contact 129

3.4.2 Origines électroniques 131

3.4.2.1 Présence d'une diode Schottky 131

3.4.2.2 Illustration avec le diagramme de bandes du contact 133

3.4.2.3 Ajout d'une couche de carbone sur l'oxyde dopé 134

3.4.2.4 Cas d'autres oxydes 136

3.4.3 Proposition de voie d'amélioration de la RCI 139

3.4.3.1 Post-traitements 139

3.4.3.1.1 Plasma 139

3.4.3.1.2 Recuit 140

3.4.3.1.3 Electrochimie 141

3.4.3.2 Ajout de liaisons métalliques : TiO_2:Ta,N 142

3.4.3.2.1 Propriétés électriques 142

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.4.3.2.2 Propriétés électrochimiques 145

3.5 Conclusions 146

3.6 Références 148

1. Chapitre 4 : Fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires de titane : Couches minces et revêtements de TiO_xN_y 152

4.1 Introduction 154

4.2 Dépôt de TiN 154

4.2.1 Stœchiométrie du TiN 154

4.2.1.1 Analyses EDX 154

4.2.1.2 Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) 155

4.2.2 Effet du bombardement ionique 157

4.2.2.1 Sur la réactivité électrochimique 157

4.2.2.2 Sur la résistivité électrique et la RCI 158

4.3 Dépôt de TiON 159

4.3.1 Caractérisation de la composition chimique 160

4.3.1.1 Colorimétrie 160

4.3.1.2 EDX 161

4.3.1.3 DRX 162

4.3.1.4 Analyse EELS 166

4.3.1.5 XPS 167

4.3.2 Microstructure et topographie 170

4.3.2.1 Microstructure (MEB et MET) 170

4.3.2.2 Topographie (AFM) 172

4.3.3 Comportement électrochimique 173

4.3.3.1 Courbes de polarisation 173

4.3.3.2 Mesures chronoampérométriques 174

4.3.3.3 Mesures d'impédance électrochimique 177

4.3.4 Propriétés électriques et RCI 181

4.3.4.1 Effet Hall 181

4.3.4.2 Résistivité électrique 182

4.3.4.3 RCI 182

4.3.4.3.1 Corrélation entre RCI et chimie de surface 183

4.4 Conclusions 186

4.5 Références 188

Conclusions générales et perspectives 194

Annexe 1 : Mesure du gap optique 196

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Les enjeux climatiques sont devenus centraux dans nos sociétés depuis quelques dizaines d'années. La raréfaction des ressources fossiles et notre dépendance à leur égard sont au cœur des enjeux sociétaux. Afin de limiter le réchauffement climatique et de respecter les accords de Paris signés par les états lors de la COP 21 [Cop21], il est nécessaire d'interroger le mode de fonctionnement de nos sociétés et de mettre en place de nouvelles politiques énergétiques [Vine19]. Cela doit se traduire par une réduction d'émission de gaz à effet de serre d'origine anthropique, une amélioration de la qualité de l'air dans les centres urbains et une mutation des sources d'approvisionnement en énergie.

Pour atteindre ces objectifs, le développement des énergies renouvelables doit permettre de réduire la part des énergies fossiles dans le mix énergétique des nations. Le point faible des énergies renouvelables comme l'éolien et le solaire est leur fonctionnement intermittent. De plus, le déploiement des énergies renouvelables à grande échelle rend crucial le stockage des surplus de production journaliers et saisonniers. Pour cela, trois moyens sont disponibles : les barrages hydroélectriques, les batteries et la production d'hydrogène. L'électrolyse de l'eau permet de convertir le surplus d'électricité en hydrogène qui peut être ensuite utilisé dans une pile à combustible pour fournir de l'électricité. Cette façon de stocker l'électricité est plus flexible que les barrages et plus économique que le stockage proposé par les batteries. L'hydrogène produit à partir d'électricité d'origine renouvelable ou nucléaire peut être un vecteur de décarbonation du secteur des transports.

Les piles à combustible sont particulièrement bien adaptées pour la mobilité lourde (Transport en commun, Fret …) en fournissant l'électricité au moteur électrique dans une large gamme de puissance et silencieusement [Plan17]. Parmi les différentes technologies existantes, ce sont les PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), du fait de leur polyvalence, qui ont été choisies par la plupart des acteurs de l'automobile, ainsi que pour des applications stationnaires et portables. Les recherches menées dans ce domaine ont pour objectif d'optimiser les performances de la technologie, en termes de rendement, de masse et de durabilité tout en réduisant les coûts associés à sa mise en œuvre. Les progrès dans ces domaines sont essentiels pour permettre l'adoption de la pile à combustible à grande échelle.

Parmi les composants de la PEMFC, les plaques bipolaires et l'ensemble membrane-électrodes représentent l'essentiel du coût de la pile et sont cruciaux pour son fonctionnement. Le rendement de conversion de la pile repose en grande partie sur l'ensemble membrane-électrodes et les plaques bipolaires représentent la majorité de la masse de la pile [Xu20]. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur l'étude des plaques bipolaires, qui doivent avoir une conductivité minimale de 100 S/cm, tout en étant imperméables aux gaz. De plus, elles doivent

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

être inertes chimiquement vis-à-vis des fluides circulant dans la pile, tels que l'eau, l'hydrogène et l'oxygène. Les plaques bipolaires sont généralement fabriquées en graphite et sont disponibles commercialement à des coûts très élevés à cause de leur mise en forme délicate, ce qui limite les développements industriels dans ce domaine.

Ces dernières années, des recherches ont été menées pour remplacer les plaques bipolaires en graphite par des composites ou des plaques métalliques dans le but de concevoir des plaques bipolaires plus compactes, plus légères et moins coûteuses. Les métaux sont particulièrement intéressants en raison de leur combinaison de propriétés, notamment leur conductivité électrique, leur résistance mécanique, leur étanchéité, leur assemblage et mise en forme. Cependant, la principale préoccupation liée à l'utilisation de ces matériaux réside dans leur stabilité vis-à-vis de l'environnement de la pile, agressif de par son acidité et sa température. En effet, l'utilisation d'aciers pour les plaques bipolaires peut entraîner une corrosion qui pourrait polluer la membrane échangeuse de protons, ce qui constitue un point négatif majeur de cette catégorie de matériaux.

Afin de remédier à cette problématique, deux types de plaques métalliques sont envisagés : les matériaux métalliques protégés par un revêtement, et les matériaux métalliques non revêtus pouvant se passiver. Parmi eux, les aciers à caractère inoxydable sont principalement étudiés pour leur capacité à former un film d'oxyde protecteur de quelques dizaines d'angströms qui limite le relâchement de cations métalliques dans le milieu environnant. Toutefois, la présence de ce film est susceptible de réduire le rendement électrique des piles en raison de sa faible conductivité. En effet, ces films d'oxydes présentent des propriétés électroniques semblables aux semiconducteurs. Par ailleurs, cette nature semiconductrice de la surface rend possible leur dopage pour les rendre plus conducteurs. Ainsi, l'ajout d'éléments d'alliage précis aux aciers existants et la définition de nouvelles nuances de matériaux métalliques pourraient modifier ces propriétés physiques, améliorant notamment leur conductivité électrique.

Cependant, des recherches ont montré que les conditions de fonctionnement des PEMFC peuvent engendrer des phénomènes de surtension provoquant une transpassivation de l'oxyde de chrome au-dessus de +0,8 V/ENH [Yu12]. Cette observation motive le choix du titane comme matériau d'étude pour les plaques bipolaires. De manière similaire, le titane se passive en surface avec un film d'oxyde qui protège le métal contre la corrosion. La faible conductivité de ce film engendre une baisse de rendement de la pile qu'il est possible d'améliorer par l'incorporation d'éléments d'alliage bien choisis.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration fertile entre IREIS, la filiale R&D du groupe HEF, spécialiste industriel de renom des traitements de surface et le laboratoire

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

universitaire MATEIS UMR5510 CNRS de l'INSA de Lyon qui travaille depuis 2005 à la fonctionnalisation du film passif, notamment par l'ajout d'azote, pour le développement de la pile à combustible. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude de la fonctionnalisation de surface des plaques bipolaires métalliques. Notre souhait est de doper un oxyde qui est susceptible d'exister sur un matériau passivable. Pour cela, le dépôt PVD permet de simuler des matériaux dont les caractéristiques physico-chimiques ont été conceptualisées en amont. Ce travail de conceptualisation a conduit à la réalisation de dépôts de dioxyde de titane dopé tantale (TiO_2:Ta) pour finalement déboucher sur la réalisation d'oxynitrure de titane (TiON) ayant des performances encourageantes.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres s'articulant autour d'un chapitre de mise en contexte des travaux de recherche, d'un chapitre décrivant les procédés expérimentaux et de deux chapitres consacrés aux caractérisations des résultats et à leurs discussions.

Le premier chapitre de la thèse rappelle le principe de fonctionnement de la pile à combustible, ainsi que les matériaux qui la constituent, tout en s'intéressant à l'environnement et aux mécanismes de dégradation susceptibles de détériorer leur performance. Ce chapitre est également consacré aux méthodes présentes dans la littérature pour doper l'oxyde de titane et en particulier aux effets de la passivation sur les propriétés électriques de la surface.

Le deuxième chapitre présente les dispositifs expérimentaux et méthodes utilisés dans cette étude pour réaliser les dépôts et les caractériser. Ce chapitre constitue un point d'entrée pour comprendre le fonctionnement et les spécificités du dépôt PVD par pulvérisation cathodique magnétron.

Les deux chapitres suivants sont orientés vers la présentation de la démarche de dopage de l'oxyde de titane et les résultats obtenus. Le chapitre 3 présente une caractérisation des propriétés physico-chimiques des dépôts de type dioxyde de titane dopé tantale. Ces revêtements ont permis l'identification de phénomènes spécifiques au système de la PEMFC et gouvernant la conductivité de surface.

A partir des conclusions issues du chapitre 3, une nouvelle approche basée sur la modification du film passif formé sur du titane est proposée dans le dernier chapitre. L'objectif est d'étudier l'évolution des propriétés de conduction de surface et de résistance à la corrosion de l'oxyde de titane qui résulte de l'ajout d'azote.

Au terme de ce chapitre, il a été possible de proposer une composition particulière d'oxynitrure de titane ayant un compromis idéal en termes de liaisons chimiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[Cop21] *COP21 de Paris : le résumé des enjeux et des engagements pris par les Etats*. URL https://selectra.info/energie/guides/environnement/cop21. - abgerufen am 2022-11-28. — Selectra

[Plan17] *Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique* (Rapport pour le ministère de la transition écologique et solidaire) : CEA, 2017

[Vine19] VINE, EDWARD: Building a sustainable organizational energy evaluation system in the Asia Pacific. In: *Global Energy Interconnection* vol. 2 (2019), Nr. 5, p. 378-385

[Xu20] XU, ZHUTIAN ; QIU, DIANKAI ; YI, PEIYUN ; PENG, LINFA ; LAI, XINMIN: Towards mass applications: A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC. In: *Progress in Natural Science: Materials International* vol. 30 (2020), Nr. 6, p. 815-824

[Yu12] YU, YI ; LI, HUI ; WANG, HAIJIANG ; YUAN, XIAO-ZI ; WANG, GUANGJIN ; PAN, MU: A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies. In: *Journal of Power Sources* vol. 205 (2012), p. 10-23

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 1 : PEMFC et fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires en titane

1.1 Introduction 24

1.2 Pile à combustible (PAC), PEMFC et plaques bipolaires 24

1.2.1 Les PAC 24

1.2.2 Présentation de la PEMFC 25

1.2.2.1 Principe de fonctionnement 25

1.2.2.2 La Résistance de Contact Interfaciale (RCI) 27

1.2.2.3 Choix des matériaux et objectifs 29

1.2.3 Mécanismes de dégradation des PEMFC et impact sur les performances 31

1.2.3.1 Dégradation des plaques métalliques 32

1.2.3.1.1 Le milieu environnant 32

1.2.3.1.2 Les conditions de fonctionnement dynamique 34

1.2.3.2 Dégradation de la membrane et mécanisme de Fenton 34

1.3 Fonctionnalisation du film passif des plaques bipolaires en titane 36

1.3.1 Passivation 36

1.3.1.1 Mécanismes de passivation 36

1.3.1.2 Effets de la passivation sur les interfaces 38

1.3.1.2.1 Interface métal / semiconducteur (Diode de Schottky) 38

1.3.1.2.2 Cas d'un semiconducteur intrinsèque 39

1.3.1.2.3 Cas d'un semiconducteur dopé 40

1.3.1.2.4 Franchissement de la barrière de potentiel 41

1.3.1.2.5 Contact réel (modèle de Bardeen et de Cowley-Sze 42

1.3.2 Dopage cationique du film passif de TiO_2 44

1.3.2.1 L'oxyde de titane 44

1.3.2.2 Choix du dopant cationique 45

1.3.2.2.1 Règles de substitution 47

1.3.2.2.2 Solubilité 48

1.3.2.3 Dopage avec du tantale 50

1.3.3 Modification de la nature des liaisons avec de l'azote 52

1.3.3.1 Les nitrures de titane 52

1.3.3.1.1 Méthodes de dépôt et propriétés 53

1.3.3.3 Les oxynitrures de titane 54

1.3.3.3.1 Structure et phase cristallographique 54

1.3.3.3.2 Les procédés de dépôts 55

1.3.3.4 Propriétés des oxynitrures de titane 56

1.3.3.4.1 Microstructure 56

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3.3.4.2 Propriétés électrochimiques et RCI 57

1.4 Conclusions..... 59

1.5 Références..... 61

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de contextualiser le sujet de la thèse en rappelant d'abord le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, ses composants et les sources de dégradation de ceux-ci. L'importance de la résistance de contact interfaciale (RCI) pour la pile est soulignée et permet d'introduire la problématique de ce travail. La seconde partie concerne la fonctionnalisation des plaques bipolaires en titane. Tout d'abord, un éclairage sur la passivation et ses effets sur la conductivité électrique des interfaces est réalisé. Puis, la présentation de la littérature existante sur la fonctionnalisation du TiO_2 conclut ce chapitre.

1.2 Pile à combustible (PAC), PEMFC et plaques bipolaires

1.2.1 Les PAC

La pile à combustible (PAC) utilise l'électricité générée par les réactions d'oxydoréduction de l'hydrogène et l'oxygène pour alimenter les moteurs de différents types de véhicules. La PAC est sujette à de nombreuses recherches depuis plusieurs dizaines d'années et différentes technologies de pile à combustible ont été proposées :

- PEMFC à membrane échangeuse de protons
- SOFC à oxyde solide
- PAFC à acide phosphorique
- MCFC à carbonate fondu
- AFC alcaline

Il est possible de dénombrer 2 types d'applications : embarquées dans des véhicules et stationnaires. Les piles à combustible embarquées sont actuellement majoritairement utilisées dans le transport lourd. Ainsi, de nombreuses villes dans le monde s'équipent de bus à hydrogène. En 2018, c'est ALSTOM qui a inauguré son premier train à hydrogène en Allemagne [Usin22]. Les territoires, notamment la région Auvergne-Rhône-Alpes, s'équipent de stations de recharge pour fournir les véhicules légers, les flottes de taxis ou encore les autobus [Grun20]. Parmi les voitures individuelles, la Toyota Mirai est le premier modèle de série propulsé par l'hydrogène à avoir été proposé au grand public. Les piles à combustibles peuvent être utilisées pour des applications stationnaires sur une large gamme de puissances allant jusqu'au mégawatt. Ce sont les PEMFC qui sont les plus utilisées pour ce type d'application, bien que d'autres systèmes sont aussi utilisés [Wilb16]. Tandis que les piles à faible température de fonctionnement (PEMFC, AFC et PAFC) sont en général plus rapides à démarrer et arrêter, les systèmes à haute température (MCFC, SOFC) produisent de la chaleur qui peut être récupérée pour d'autres utilisations comme le chauffage des résidences [Kund16].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est la technologie préférentiellement choisie pour une utilisation domestique. Elle équipe aussi des chariots élévateurs [Metz22]. Cependant, la commercialisation des piles à combustible reste limitée technologiquement à cause de leur faible durabilité et des coûts de fabrication encore élevés [Staf19, Whit16]. En 2016, la durabilité moyenne dépassait 5000 h de fonctionnement alors que l'objectif visé pour fournir le secteur automobile est supérieur à 8000 h. Le coût pour équiper un véhicule d'un système délivrant 80 kW est d'environ 45 $ par kW ce qui est toujours 10 $ au-dessus de l'objectif fixé par l'US Department of Energy [Doe17]. L'origine de ces difficultés se situe au niveau du catalyseur, de la membrane et des plaques bipolaires. De nombreux travaux de recherches s'attèlent à développer des solutions pour réduire les coûts et améliorer la durabilité des PAC [Cheng07, Xu20, Yu12].

Connaitre le principe de fonctionnement de la pile à combustible est important car il permet de conceptualiser les matériaux constitutifs des plaques bipolaires, en d'autres termes identifier les verrous fonctionnels à contourner pour contribuer pleinement au développement de la pile à combustible.

1.2.2 Présentation de la PEMFC

1.2.2.1 Principe de fonctionnement

La pile à combustible produit de l'électricité à partir de la réaction d'oxydoréduction entre le dihydrogène et le dioxygène. Comme il est possible de le voir dans l'équation 1.1, la réaction globale donne lieu à la formation d'eau et d'un dégagement exothermique :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + chaleur \qquad (1.1)$$

La cellule d'une pile à combustible est le siège des deux demi-réactions d'oxydation et de réduction qui interviennent respectivement dans les compartiments anodique et cathodique. Ces deux compartiments sont séparés par un électrolyte solide appelé membrane. Suivant la température de fonctionnement choisie, pouvant s'étendre de 70 à 1000°C, la nature des composants de la pile change. La PEMFC fonctionne à des températures inférieures à 100°C pour éviter que la membrane ne sèche par évaporation de l'eau. Le compartiment anodique est alimenté en dihydrogène (combustible) qui est oxydé, fournissant deux protons et deux électrons selon l'équation 1.2.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (1.2)$$

Les deux électrons sont récupérés via un circuit extérieur et participent au courant électrique, tandis que les deux protons traversent la membrane échangeuse de protons pour réagir à la cathode.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La cathode est alimentée par le dioxygène (comburant) provenant de l'air. Elle est le lieu de la réaction de réduction. Le dioxygène réagit avec les protons ayant traversé la membrane et les électrons arrivant à la cathode pour former de l'eau selon l'équation 1.3.

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (1.3)$$

Le rendement électrique théorique de cette réaction d'oxydo-réduction est de 83 % et chute à 45-50 % dans la pratique pour les PEMFC actuelles. Cette valeur peut être plus élevée si la chaleur produite durant la réaction est utilisée [Badw14]. L'ensemble de la chaine énergétique, intégrant l'électrolyse de l'eau et la restitution de l'électricité via la réaction précédente dans une PEMFC a un rendement d'environ 25% [SaBo20].

Pour disposer d'une puissance suffisante, une PEMFC nécessite un empilement de plusieurs centaines de cellules comme sur la partie gauche de la Figure 1.1. Le schéma de la cellule est présenté à droite de la Figure 1.1. Chaque cellule est composée en son cœur d'un assemblage membrane-électrodes (AME). Cette dernière est composée de la membrane échangeuse de protons (MEP) en Nafion^{TM} déjà évoquée précédemment (en vert sur la Figure 1.1), qui assure la séparation entre le compartiment cathodique et anodique. De chaque côté de la MEP se trouve une zone catalytique où les réactions d'oxydoréduction interviennent (en rose). Elles sont composées d'un support carboné sur lequel sont présentes des particules de platine nanométriques, qui catalysent la réaction. Ce dispositif d'AME est optimisé pour maximiser les zones de triple contact : zone de coexistence entre le platine (catalyseur), le carbone (conduisant les électrons), le ionomère (transport des protons) et le gaz. La quantité et la stabilité du système Pt/carbone/ionomère sont des points clés pour garder des performances élevées pendant le fonctionnement de la pile. Les gaz diffusent vers la zone catalytique en traversant une couche de diffusion des gaz (GDL : Gas Diffusion Layer) dont le rôle est de répartir de façon homogène les gaz sur la surface catalytique (en gris). Enfin, l'ensemble est inséré entre deux plaques bipolaires (en rouge et bleu). Les gaz sont dirigés vers les zones catalytiques (à travers les GDL) à l'aide de canaux dessinés sur les plaques bipolaires. Ces canaux permettent aussi d'évacuer l'eau produite par la réaction pour éviter de noyer le compartiment cathodique. Enfin, un liquide refroidisseur caloporteur circule entre deux plaques bipolaires pour gérer la thermique et évacuer les calories produites durant le fonctionnement de la pile.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

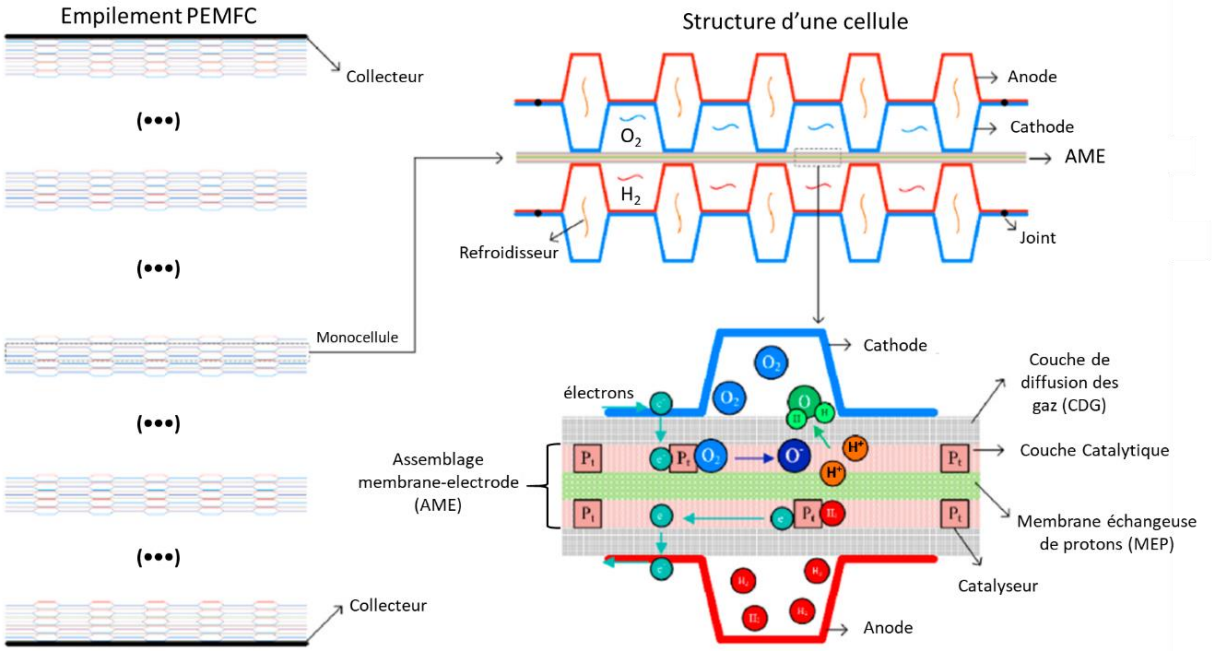

Figure 1.1 : Schéma d'une pile PEMFC. A gauche l'empilement de plusieurs centaines de cellules, en haut à droite une monocellule, en bas à droite le zoom sur l'AME [Xu20]

1.2.2.2 La Résistance de Contact Interfaciale (RCI)

Les performances de la pile en termes de rendement et de production d'énergie peuvent être mesurées par une courbe U = f(I) (Figure 1.2).

Ce graphique représente la tension en fonction de la densité de courant générée. Pour avoir une densité de puissance élevée, il faut générer une densité de courant la plus importante possible à une tension la plus haute possible. Différentes pertes entrainent une diminution de la tension maximale théorique correspondant au potentiel thermoneutre de la réaction entre le dihydrogène et le dioxygène (a). Le schéma distingue des pertes dites irréversibles dues à des considérations thermodynamiques qui ne peuvent pas être éliminées (1) et réversibles qui résultent des matériaux, de la conception de la pile et des méthodes de fabrication utilisées (2). Les premières comprennent des pertes entropiques et des pertes liées à l'écart aux conditions standards de température et de pression (b). Les pertes réversibles sont causées par la perméation d'H_2 à travers la membrane (c), le régime d'activation aux faibles courants provenant de l'énergie perdue pour activer les cinétiques de réaction (d), le rendement de la membrane gouverné par sa résistivité, son épaisseur et son aire de contact (e), les pertes liées aux résistances de contact interfaciale (RCI) des composants du système (f). Enfin, pour les densités de courant élevées, des pertes proviennent de la limitation du transfert de masse (g). En général, le produit courant-tension est maximal pour des tensions autour de 0,6 V. Parmi toutes les pertes répertoriées, la RCI introduit des pertes importantes dont il est nécessaire de réduire la contribution [Bhos19].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Les pertes liées à la résistance de contact interfaciale correspondent à la résistance que les électrons rencontrent à chaque interface de la cellule. Une pile à combustible étant un empilement de très nombreuses interfaces, il est primordial de réduire cette contribution en choisissant des matériaux ayant une faible RCI qui reste stable malgré les conditions oxydantes du milieu de la pile.

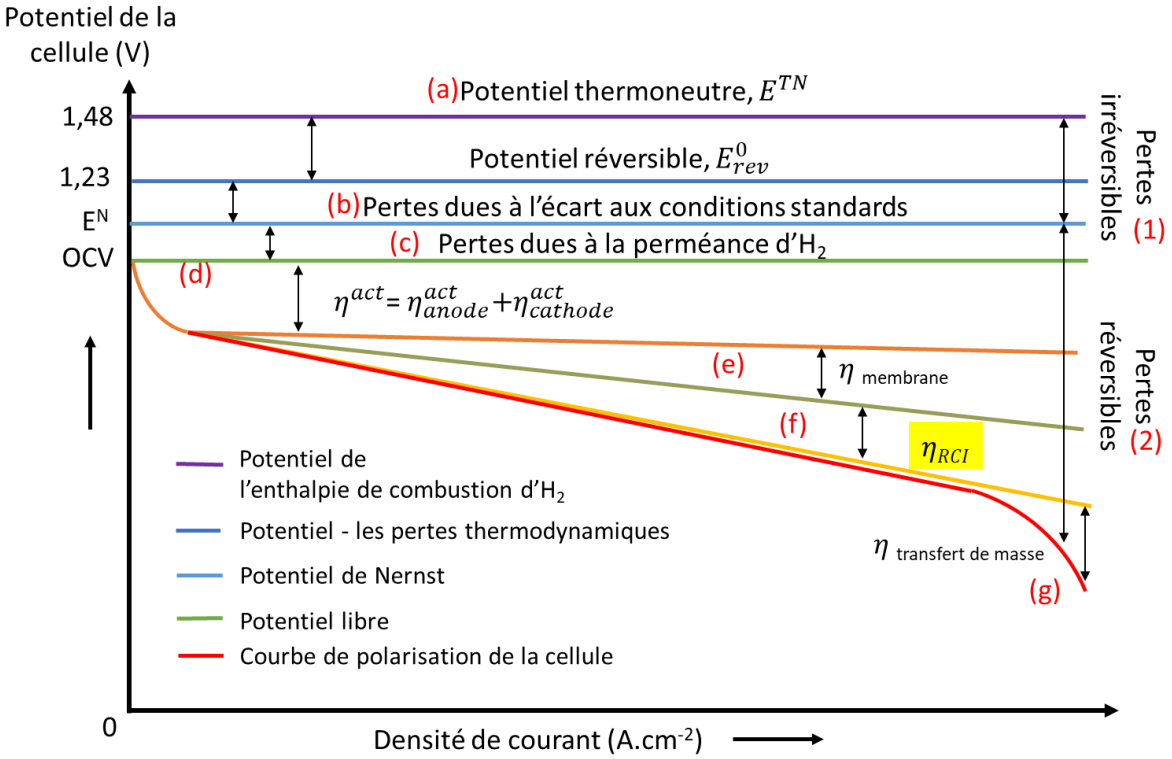

Figure 1.2 : Les différentes pertes ayant lieu dans une pile à combustible (reproduction du schéma proposé par Bhosale et Rengaswamy [Bhos19]). En jaune, les pertes liées aux résistances de contact

La RCI est exprimée en Ω.cm² et dépend de plusieurs facteurs. Le premier de ces facteurs est la surface de contact réelle entre deux surfaces qui doit être la plus importante possible pour réduire la RCI. En diminuant la rugosité des deux surfaces en contact, il est possible d'accroitre cette surface de contact. Par exemple, l'utilisation d'une couche microporeuse sur la GDL a un impact positif en augmentant le nombre de point de contact avec la surface catalytique [Lee22, Zhou18]. Les propriétés mécaniques des deux surfaces en contact jouent aussi un rôle. Un matériau avec une limite élastique élevée, un module de Young élevé et offrant peu de déformation plastique a tendance à avoir une résistance de contact plus élevée qu'un matériau plus ductile et/ou à module d'élasticité plus bas, pouvant se déformer et augmenter l'aire de contact réelle lors de la mise en pression. En fonction de la rugosité, la contrainte peut être localement très élevée et engendrer une déformation plastique irréversible sur le sommet des rugosités. Dans le cas du contact qui nous intéresse, du fait de sa porosité et de sa déformabilité, la GDL se déforme à une échelle macroscopique augmentant

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

très rapidement la surface de contact lorsque la pression augmente. Pour la plaque bipolaire, il faut privilégier des surfaces avec de faibles rugosités ou une rugosité ayant un faible rapport d'aspect pour augmenter la surface de contact.

Enfin, il faut considérer les propriétés de conduction de surface des matériaux en contact. Il semble évident au premier abord que pour réduire la RCI, les matériaux en contact doivent avoir une haute conductivité électrique de surface [Li22]. Cependant, un matériau peut avoir une haute conductivité électrique mais se passiver en surface en formant un oxyde peu conducteur qui engendre alors une RCI très élevée. Il est donc important d'avoir un matériau conducteur et inerte chimiquement dans le milieu de la pile ou un matériau dont le film passif a une conductivité de surface élevée compatible avec son effet barrière vis-à-vis de la corrosion [Xuan21].

1.2.2.3 Choix des matériaux et objectifs

Les plaques bipolaires participent donc à l'assemblage mécanique de la pile, la collection du courant électrique, la gestion de la thermique et la distribution des gaz dans la cellule. Les plaques bipolaires dédiées à la mobilité sont pour la plupart en acier inoxydable austénitique qui présente l'avantage d'être emboutissable et dispose de propriétés mécaniques intéressantes pour l'application (limite élastique 220 MPa et module de Young : 200 GPa). Ces aciers présentent un caractère inoxydable du fait de la formation d'un film passif sur leur surface. S'il est intéressant pour la résistance vis-à-vis de la corrosion, ce film passif présente un comportement semiconducteur préjudiciable au respect des valeurs de résistance de contact interfaciale. Il en résulte des pertes ohmiques significatives qui diminuent le rendement de la pile. La formation du film passif s'accompagne d'une dissolution sélective du fer. Un phénomène qui peut intervenir aussi lors de la cicatrisation de ce film passif après rayure ou amorçage de piqûre. Ce relâchement de cation ferreux (Fe^{2+}) ou ferrique (Fe^{3+}) peut conduire à la détérioration de la membrane. Ils participent d'une part au mécanisme de Fenton que nous allons présenter plus loin, et d'autre part, ils occupent les sites d'échange ioniques de la membrane réduisant le transport des protons dans celle-ci [Elfe21b].

Bien que plus coûteux, le titane est aussi utilisé pour réaliser des plaques bipolaires. Sa résistance mécanique rapportée à sa densité est du même ordre de grandeur que l'acier inoxydable. Le titane se passive aussi dans l'environnement de la PEMFC. Le film passif est composé de TiO_2 particulièrement dense et dont la faible proportion de cations métalliques relâchés est moins nocive que ceux de l'acier inoxydable. Il est isolant et conduit aussi à une RCI significative [Asri17, Xu20].

Pour cette raison (c'est-à-dire pas de relâchement de fer nuisible à la membrane), l'objectif de ce travail fut de maitriser les valeurs de cette RCI en suivant une stratégie double :

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

- En fonctionnalisant le film passif, en suivant la démarche éprouvée par MATEIS [Lavi10]
- En développant un revêtement stable dans le milieu, en suivant l'expertise d'IREIS.

La combinaison de ces deux approches a été possible grâce au recours d'une procédure de screening des compositions les plus appropriées par élaboration de revêtements par la technique PVD sur des substrats inertes, développée dans [Norm95].

Fonctionnaliser le film passif consiste à introduire un élément d'addition pour le rendre conducteur électrique et diminuer la RCI. Lors de sa dissolution, cet élément prend part à la formation et l'entretien du film passif en permettant d'atteindre une conduction de surface suffisante pour les performances de la pile.

Le choix a été fait de se concentrer sur les plaques bipolaires en titane plutôt que celles en acier inoxydable. Ces dernières ont déjà fait l'objet de nombreuses études afin d'améliorer leur conductivité que ce soit grâce à un revêtement ou par fonctionnalisation du film passif [Lavi12, Lavi10]. Le choix de s'intéresser aux plaques en titane est motivé par les limites inhérentes au film passif de l'acier inoxydable. En effet, le domaine de passivation de l'acier inoxydable est limité par la transpassivation du chrome, et il peut s'avérer insuffisant pour résister aux surtensions pouvant survenir durant les cycles de fonctionnement de la pile. De plus, la formation du film passif s'accompagne d'un relâchement de cations métalliques pouvant participer à l'endommagement de la membrane.

Le diagramme E/pH (Figure 1.3) illustre, en première intention, le fait qu'un film passif de TiO_2 se forme à la surface du titane dans les conditions de fonctionnement normal de la pile. Le titane est un candidat intéressant pour l'application des PEMFC car il présente une résistance à la corrosion et une stabilité chimique, meilleures que l'acier inoxydable. La transpassivation du film d'oxyde intervient à un potentiel plus élevé (+1,8 V/ENH) que l'oxyde de chrome. Il est cependant nécessaire d'améliorer ses propriétés de conduction électrique de surface pour le rendre compatible avec l'application visée [Asri17]. L'objectif est donc d'étudier le dopage du dioxyde de titane qui est très peu évoqué dans la littérature dans le cadre des PEMFC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

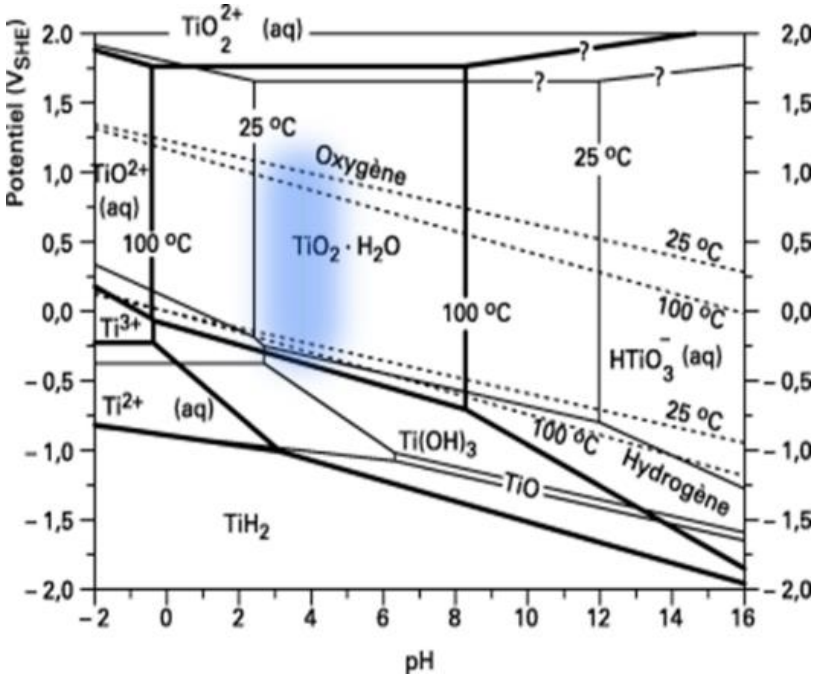

Figure 1.3 : Diagramme E/pH du titane dans H_2O [Mill12]

La technique d'élaboration de revêtements par voies physiques en phase vapeur (PVD) a été utilisée pour fonctionnaliser la surface des plaques bipolaires. Ce procédé PVD donne accès à une large gamme de matériaux ayant des compositions chimiques précises et hors équilibre thermodynamique. L'utilisation de la technique PVD est l'opportunité d'élaborer des revêtements susceptibles de simuler les films passifs des plaques bipolaires métalliques. C'est aussi un moyen de développer un revêtement en surface du métal dans l'optique d'une industrialisation par HEF.

1.2.3 Mécanismes de dégradation des PEMFC et impact sur les performances

Différents mécanismes de dégradation engendrent un vieillissement de la pile à combustible et diminuent ainsi son rendement et sa puissance. Les dégradations des matériaux des plaques bipolaires sont exacerbées par les conditions de fonctionnement de la pile. Il est important de les identifier pour les empêcher ou les atténuer. Cette partie est dédiée à la description des conditions de fonctionnement de la pile et les mécanismes relatifs à l'endommagement des plaques bipolaires.

La Figure 1.4 résume les principaux mécanismes de dégradation prenant place dans la PEMFC. Deux grandes parties seront discutées ici : les dégradations des plaques bipolaires liées au milieu environnant de la pile et ses conditions de fonctionnement ; les dégradations de la membrane qui provoquent une perméance des gaz exacerbée par le mécanisme de Fenton. La Figure 1.4 illustre l'imbrication de ces mécanismes les uns avec les autres rendant le système complexe à étudier. La partie (a) concerne la corrosion des plaques bipolaires par les

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

phénomènes de surtension. Le (b) illustre les effets de l'endommagement de la membrane et le (c) schématise les effets du cycle de dégradation du polymère de la membrane et des plaques par le mécanisme de Fenton.

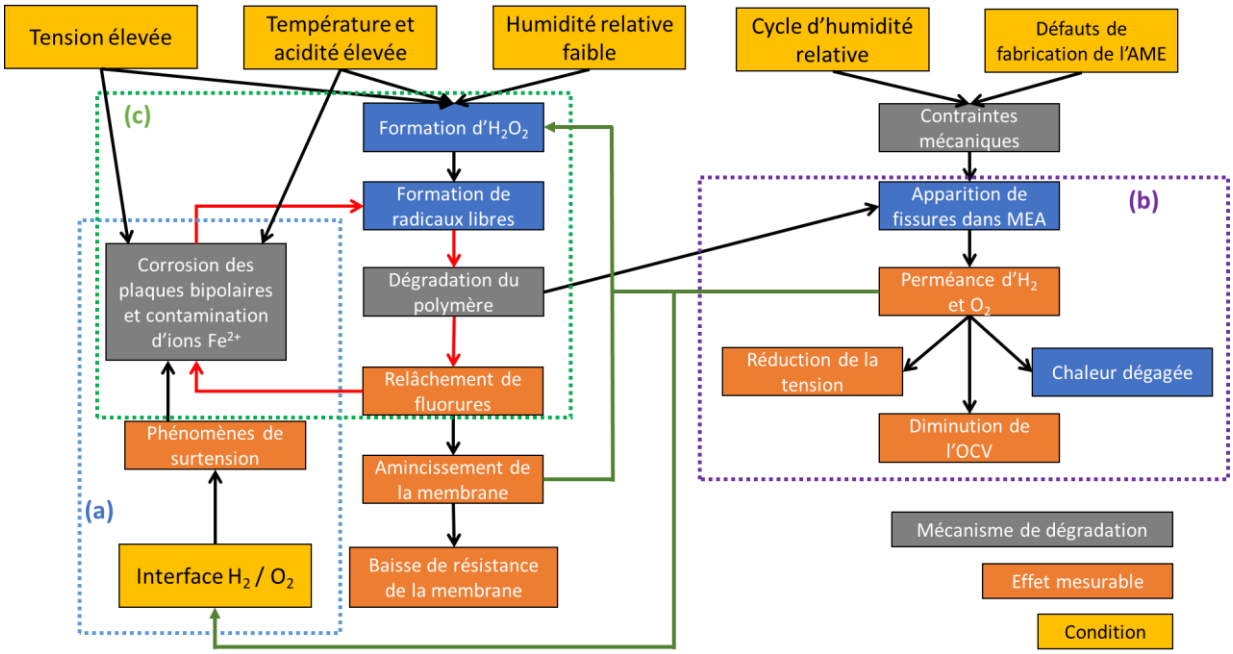

Figure 1.4 : Mécanismes de dégradation de la membrane [Elfe21a, JoMo14]

1.2.3.1 Dégradation des plaques métalliques

1.2.3.1.1 Le milieu environnant

Le milieu de la pile à combustible favorise l'oxydation des plaques bipolaires. Le pH est faible (pH 3), la température élevée (80 °C) et des ions fluorures provenant de la membrane en Nafion™ peuvent endommager le film passif formé sur les plaques métalliques. Pour guider le secteur industriel travaillant sur le développement des PEMFC, le *Department of Energy US* (DOE) propose un document explicitant les objectifs de performances des PAC sur la durée avec un coût compatible avec le marché [Doe17]. Ce document contient des objectifs sur les performances à atteindre, les coûts et des recommandations sur les conditions de tests pour les plaques bipolaires. Des conditions de tests *ex-situ* sont décrites afin d'approcher les conditions de fonctionnement de la pile et d'uniformiser les tests électrochimiques notamment chez les industriels. Pour les tests à l'anode, le milieu proposé est une solution acide de pH3, comprenant 0,1 ppm de HF et à 80°C. Un test potentiodynamique à 0,1 mV/s entre -0,2 et +0,4 V/ENH, dans un milieu désaéré, ne doit pas présenter de pic d'activité et la densité de courant doit rester sous 1 µA/cm². Pour ce qui est du test représentatif de la cathode, la même solution est utilisée sur un test potentiostatique de 24h à +1 V/ENH dans une solution aérée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 1.1 : Objectifs techniques pour les plaques bipolaires (extraits de l'US Department of Energy) [Doe17]

Caractéristiques	**Unité**	**Statut actuel**	**Objectifs 2025**
Coût de la plaque (ligne directrice)	$/kW	5,40	2
Masse de la plaque (ligne directrice)	Kg/kW	<0,4	0,18
Corrosion de l'anode[1]	µA/cm²	Pas de pic d'activité	<1 et pas de pic d'activité
Corrosion de la cathode[2]	µA/cm²	<0,1	<1
Conductivité électrique	S/cm	>100	>100
RCI	mΩ.cm²	6	<10

Néanmoins, les recommandations de la DOE n'apportent pas de spécifications sur l'acide et aucune compréhension des mécanismes de dégradation en jeu. Des recherches ont permis de préciser les conditions physicochimiques régnant dans la pile. D'après les travaux de Hinds [Hind15], l'acidité de la PEMFC est comprise entre un pH 3,4 et 5 à la cathode, et entre 5 et 7 à l'anode, ces niveaux de pH peuvent déjà être source de corrosion. Ensuite, la PEMFC contient des ions fluorures qui, même s'ils sont en petites quantités, peuvent provoquer de la corrosion par piqûre sur les plaques bipolaires en acier inoxydable [Li01, Recl98]. Ces ions sont relargués par la membrane en Nafion^{TM}. Enfin, la température de fonctionnement de la pile est autour de 80°C et peut accélérer les cinétiques de corrosion pour les réactions thermiquement activées.

Hinds suggère qu'une corrosion galvanique peut se produire entre la plaque bipolaire et la couche de diffusion des gaz (GDL) [Hind15]. Suivant la nature du matériau en contact avec la GDL, la différence de potentiel de corrosion entre les deux peut impliquer des cellules de corrosion localisées à l'interface la plaque et la GDL. Il ajoute que les cycles de mouillage et séchage des composants de la pile et notamment de la GDL peuvent entrainer une augmentation de la concentration en espèces agressives du fait de l'évaporation. Ainsi, l'acidité de la pile et la force ionique peuvent augmenter par ce phénomène et accélérer la dégradation de la pile.

[1] Avec un test potentiodynamique à 0,1 mV/s entre -0,2 et +0,4 V/ENH
[2] Avec un test chronoampérométrique à +1,0 V/ENH >24h

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Enfin, l'oxydation des matériaux en carbone de la PEMFC (GDL, support carboné de l'AME…) peut entrainer une acidification du milieu du fait de la succession de réactions décrites ci-dessous [Hind00, JoMo14, Zhao21] :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \ (0{,}207\ V_{RHE}, 25°C) \quad (1.4)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^- \ (0{,}518\ V_{RHE}, 25°C) \quad (1.5)$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (1.6)$$

1.2.3.1.2 Les conditions de fonctionnement dynamique

Les conditions nominales de fonctionnement de la PEMFC sont autour de +0,8 V/ENH en régime stationnaire à la cathode et 0 V/ENH à l'anode. Néanmoins, les PEMFC sont soumises à des conditions dynamiques qui impliquent des cycles de puissance élevée, des charges variables, des ralentissements et des démarrages/arrêts. Les cycles démarrage/arrêt, lorsque la pile se remplit ou se vide en hydrogène, sont particulièrement susceptibles de provoquer une forte détérioration [Yu12]. Au démarrage, l'anode se remplit de dihydrogène et remplace l'air présent. Lorsque la pile à combustible s'arrête, l'air du côté cathodique peut diffuser à travers la membrane et arriver dans l'anode. Dans les deux cas, une interface dihydrogène/air ou dihydrogène/dioxygène se forme et conduit à une augmentation de potentiel jusqu'à +1,75 V/ENH [Tang06]. Les résultats *in-situ* montrent que les démarrages/arrêts affectent de manière significative la durée de vie de la PEMFC [Yu12]. Néanmoins, certains fabricants et chercheurs sur les PEMFC travaillent sur la diminution de la surtension due à ces phénomènes transitoires. Il semble donc possible de partiellement limiter la valeur de la surtension. D'après les travaux de Castanheira [Cast19], la surtension pourrait être limitée à +1 V/ENH. En effet, l'eau dans la PEMFC est très peu conductrice et cela diminue significativement le potentiel que subissent les plaques bipolaires par rapport à la couche catalytique. Quoiqu'il en soit, le phénomène de surtension est une réalité qui peut aussi affecter les autres composants de la pile (catalyseur, support carboné de l'électrode) et il est nécessaire de tester les matériaux et le système dans des conditions plus représentatives pour reproduire les mêmes mécanismes de dégradation et, par voie de conséquence, améliorer la durabilité des piles à combustible. Ces conditions dynamiques et leur impact sont mentionnés en (a) sur la Figure 1.4.

1.2.3.2 Dégradation de la membrane et mécanisme de Fenton

L'étanchéité au gaz est une propriété importante de la membrane polymère dont le rôle est uniquement de conduire les protons H^+ du compartiment anodique au compartiment cathodique. Le (b) de la Figure 1.4 présente l'impact des défauts de fabrication de la membrane sur les dégradations de la PEMFC. Les cycles d'humidification et de séchage de la pile peuvent fragiliser la membrane et les contraintes mécaniques liées à la pression d'assemblage de la pile peuvent provoquer des fissures dans celle-ci. La membrane ne joue plus aussi bien son rôle de

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

barrière aux gaz et la perméance d'H_2 et O_2 entraine une baisse de performance globale de la pile avec des réactions d'oxydoréduction qui ne se produisent plus dans leur compartiment respectif [Elfe21a]. La perméance des gaz ajoute de nouvelles interfaces H_2 / O_2 et donc des surtensions qui accélèrent le vieillissement localement. De plus, ce phénomène alimente le mécanisme de Fenton par la formation de peroxyde d'hydrogène.

Le mécanisme de dégradation chimique de Fenton (Figure 1.5) consiste en la formation de radicaux hydroxyles $OH^{\cdot}$ suite à la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et des ions métalliques de type Fe^{2+} qui catalysent la décomposition de H_2O_2 (Eq. 1.7) [Coll06].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + H_2O \qquad (1.7)$$

L'origine du peroxyde d'hydrogène est encore débattue mais il pourrait provenir de la réaction incomplète de réduction du dioxygène à bas potentiel [Zhu20]. De plus, des études ont montré que la production du peroxyde d'hydrogène est plus importante quand la membrane est plus fine signifiant que la diffusion des gaz à travers la membrane aggrave ce phénomène [Fruh20]. Les radicaux $OH^{\cdot}$ sont nocifs pour la membrane. Ils accélèrent sa détérioration par coupure des chaines carbonées du polymère relâchant alors des ions fluorures dans le milieu. Ces derniers fragilisent le film passif des plaques bipolaires métalliques. C'est le début d'une réaction en chaine : les ions fluorures engendrent une corrosion des plaques bipolaires métalliques, qui entraine une dissolution d'ions métalliques qui à leur tour catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux qui détériorent la membrane relâchant alors des fluorures [Elfe21a] (Figure 1.5). La dégradation de la membrane engendre un amincissement de celle-ci qui contribue à augmenter la perméance des gaz réactifs entre les compartiments anodique et cathodique [Ren20].

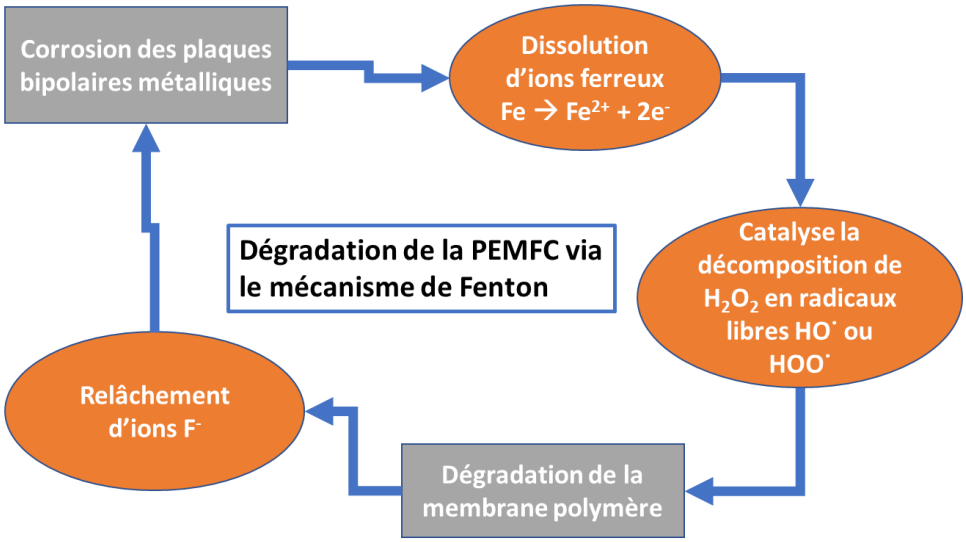

Figure 1.5 : Schéma de la dégradation de la PEMFC par le mécanisme de dégradation chimique de Fenton

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3 Fonctionnalisation du film passif des plaques bipolaires en titane

La résistance vis-à-vis de la corrosion et une faible RCI sont les propriétés essentielles que les plaques bipolaires doivent avoir pour assurer des performances optimales de la pile à combustible. Plusieurs techniques sont envisageables pour atteindre ces objectifs. La première consiste à élaborer un revêtement sur la surface de la plaque bipolaire pour la protéger de la corrosion et l'oxydation. Le revêtement choisi doit lui-même être stable dans le milieu de la pile et avoir une faible RCI. La deuxième solution consiste à fonctionnaliser le film passif de la plaque bipolaire en ajoutant un élément d'addition dans celui-ci pour le rendre plus conducteur électrique. La stratégie développée au laboratoire consiste à doper le film passif de TiO_2 du titane pour le rendre conducteur et permettre une diminution de sa RCI.

1.3.1 Passivation

1.3.1.1 Mécanismes de passivation

La passivation est le phénomène à l'origine de la résistance à la corrosion des métaux. Il consiste en la formation d'un film très mince (1 à 20 nm) en surface de l'alliage métallique qui fait chuter significativement les cinétiques de corrosion. Le film est constitué d'oxy-hydroxydes qui forment une barrière au transport des cations en solution. La passivation en milieu aqueux est le résultat d'une succession de réactions électrochimiques. La première étape consiste en la dissolution anodique d'ions métalliques (Eq. 1.8) :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \tag{1.8}$$

Avec n la valence de l'ion le plus stable dans les conditions de la dissolution.

Dans le même temps, une réaction cathodique consomme les électrons formés (Eq. 1.9) :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ et/ou}$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{1.9}$$

C'est principalement l'intensité de la réaction anodique qui gouverne la formation du film passif. Elle dépend de la différence de potentiel entre le métal et la solution ainsi que du pH.

Le mécanisme de formation du film passif a été établi par Okamoto dont une représentation schématique est décrite sur la Figure 1.6 [Okam72]. Tout d'abord, un film de molécules d'eau s'adsorbe à la surface du métal. Les cations métalliques provenant de la dissolution se combinent à cette molécule pour former un hydroxyde (a), tandis que l'eau se déprotonise pour maintenir l'équilibre électrique (b). Une succession de déprotonation entraine la croissance du film jusqu'à son état stationnaire (c, d, e). Une couche d'oxyde se forme dans la partie interne du film, tandis que la partie externe du film est constituée d'une couche

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

d'hydroxydes au contact de la solution aqueuse (e). Ce film d'oxy-hydroxyde contient de l'eau liée et des anions OH^- et O^{2-}.

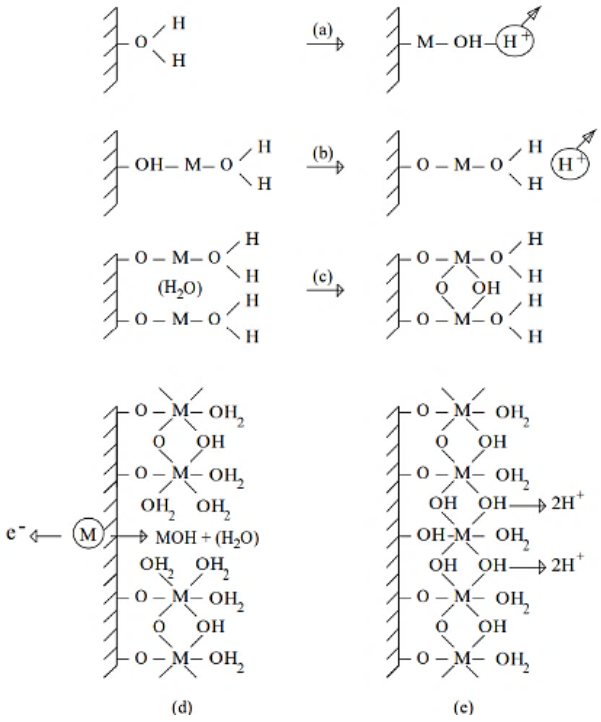

Figure 1.6 : Schéma de la formation du film passif par déprotonation de l'eau selon Okamoto a) Dissolution d'un cation métallique b) Répétition du processus c) Pontages entre sites voisins d) Film partiellement formé e) Consolidation du film par déprotonation et formation d'un pont conduisant à un film moins hydraté [Okam72]

Au fur et à mesure de la croissance du film, la différence de potentiel augmente au sein du film passif et s'ajoute aux différences de potentiel d'interfaces $E_{métal/film}$ ou $E_{film/solution}$ [Land93]. La Figure 1.7 présente ces différences de potentiels entre : le métal et le film E_{mf}, le film et la solution E_{sf} et au sein du film E_f. La chute de potentiel dans le film est souvent considérée comme linéaire dans l'épaisseur du film mais certains modèles plus réalistes proposent un profil non linéaire dans la couche [Bata10, ScLo00].

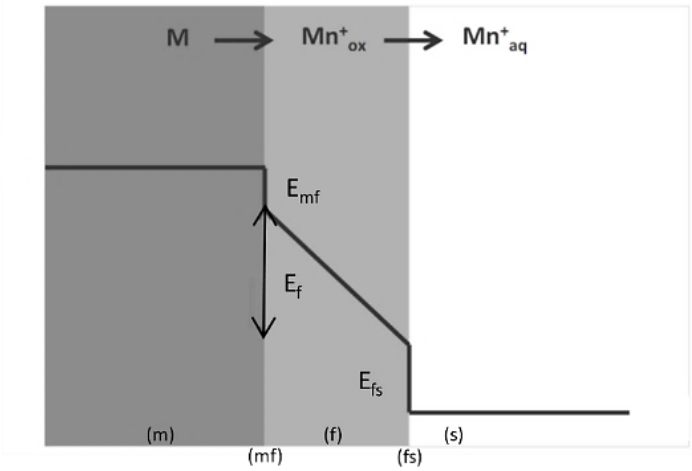

Figure 1.7 : Répartition des potentiels au niveau du film [Land93]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3.1.2 Effets de la passivation sur les interfaces

La passivation des surfaces métalliques implique la formation d'un film d'oxy-hydroxyde ayant très souvent un caractère semiconducteur. Or, la présence d'un matériau semiconducteur dans une interface peut avoir des conséquences sur la conductivité électrique. Dans le cas d'une plaque bipolaire, le film passif se trouve en contact avec une GDL à caractère métallique. Le carbone de cette dernière a une forte proportion de liaisons sp^2 et est assimilable à un semi-métal car la partie supérieure de sa bande de valence (en vert sur la Figure 1.8) et la partie inférieure de sa bande de conduction (en orange) se recouvrent très légèrement dans la première zone de Brillouin [Burn85]. Cette partie conceptualise l'interface plaque bipolaire / GDL pour appréhender les difficultés liées à la présence d'un semiconducteur à l'interface.

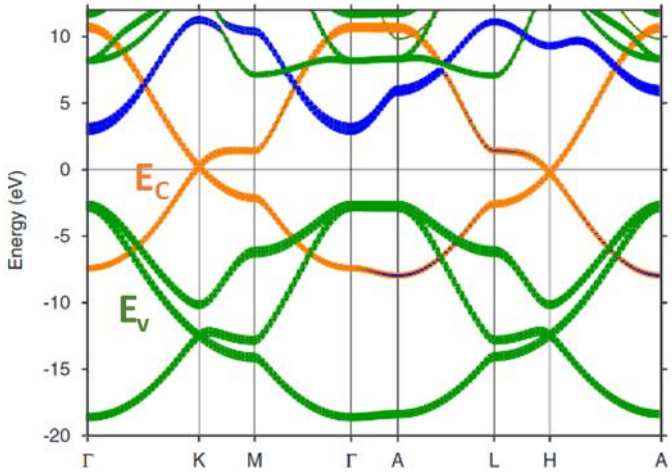

Figure 1.8 : Structure de bande du graphite [Boeri07]

1.3.1.2.1 Interface métal / semiconducteur (Diode de Schottky)

La mise en contact d'un métal avec un semiconducteur entraine la formation d'une diode de Schottky [Letu01]. Suivant les caractéristiques du semiconducteur (film passif) et de la GDL, différents scénarii sont envisageables pour définir le contact. L'une des configurations qu'il faut éviter est la formation d'une zone de charge d'espace (ZCE) isolante dans le semiconducteur qui conduirait à l'ajout d'une barrière de potentiel faisant obstacle au mouvement des électrons et une augmentation de la RCI.

Il est possible d'anticiper cela à l'aide des diagrammes de bandes illustrant ce contact. La Figure 1.9 présente les diagrammes de bandes d'un métal et d'un semiconducteur avec les différentes variables importantes pour le définir. Les niveaux de Fermi E_{Fm} et E_{Fs} représentent le niveau d'énergie des électrons respectivement du métal et du semiconducteur. Pour dessiner le diagramme de bande du contact métal / semiconducteur, il faut connaitre le travail de sortie du métal ($q\emptyset_m$) qui correspond à l'énergie nécessaire pour prendre un électron du niveau de Fermi du métal et l'extraire du métal au niveau d'énergie du vide. Il faut aussi

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

connaitre le gap du semiconducteur, c'est-à-dire la différence entre l'énergie de la bande de conduction E_C et la bande de valence E_V, ainsi que son travail de sortie (ou fonction de travail $q\emptyset_S$) qui est la différence d'énergie entre le niveau du vide (E_0) et E_{Fs}.

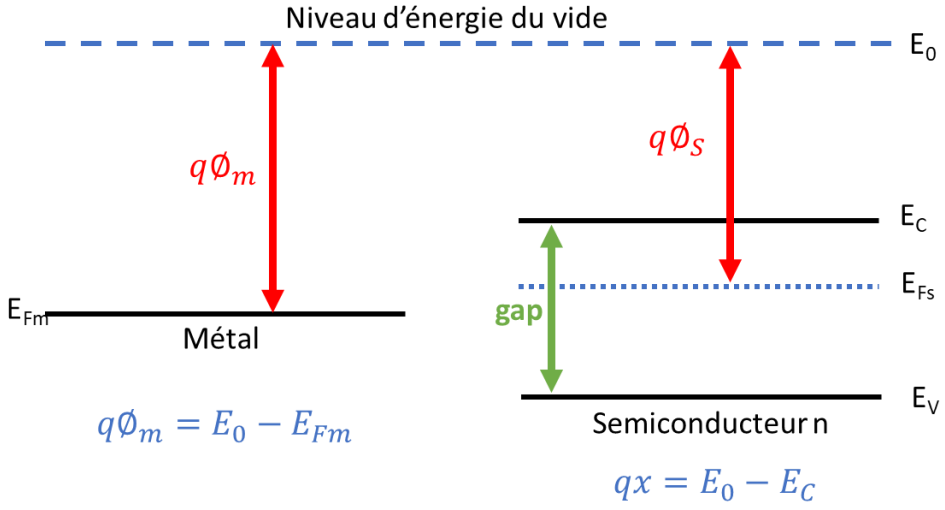

Figure 1.9 : Schéma des diagrammes de bandes d'un métal et d'un semiconducteur dopé n

Dans la suite, différents exemples ont été envisagés concernant l'interface entre la GDL en carbone et la surface TiO_2 de la plaque bipolaire en titane. Le plus difficile pour schématiser les diagrammes de bandes est de déterminer les travaux de sortie des deux matériaux. Bien que des données existent dans la littérature, ceux-ci peuvent être assez différents en fonction des conditions de préparation du matériau ou de leur nature. Par exemple, Greiner montre que le niveau d'oxydation des espèces au sein d'un oxyde modifie sa fonction de travail. Une augmentation des lacunes d'oxygène entraine une diminution de la fonction de travail [Grei12]. L'idéal serait de déterminer expérimentalement la fonction de travail des deux matériaux par exemple avec de la spectroscopie photoélectronique UV (UPS) ou de la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) mais la mesure est très sensible à la pollution extérieure. Pour la suite, les valeurs de travail de sortie du carbone majoritairement hybridé sp^2 (4,8 eV) [HaHa01, Henn13, Shir01a] et du TiO_2 (4,5 eV) [Kash18, Payne17] sont issues de la littérature. La bande de gap du TiO_2 dans sa phase anatase est fixée à 3,3 eV d'après la littérature et des mesures du gap optique effectuées en interne [Henn13, Rahi16].

1.3.1.2.2 Cas d'un semiconducteur intrinsèque

Le premier exemple (Figure 1.10) considère un TiO_2 ayant son niveau de Fermi au centre de la bande interdite du fait de son absence de lacune d'oxygène (TiO_2 stœchiométrique). C'est un cas théorique car en réalité le TiO_2 a plutôt tendance à être légèrement dopé n, c'est-à-dire avec des électrons comme porteurs de charges majoritaires, du fait des lacunes d'oxygène dans les conditions standards de température et de pression. La fonction de travail de l'oxyde (4,5 eV) est inférieure à celle du carbone (4,8 eV) donc une partie des électrons du semiconducteur

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

se déversent dans la GDL laissant une zone de charge d'espace (ZCE ou zone de déplétion) à la surface du semiconducteur. Il existe alors un potentiel à franchir pour que les électrons puissent passer du substrat au dépôt et inversement, de l'ordre de 0,3 eV. De plus, comme le semiconducteur n'est pas dopé, il faut apporter 1,65 eV pour élever l'énergie d'un électron du niveau de Fermi à la bande de conduction. Ainsi, en prenant en compte ces deux aspects, il faut 1,95 eV pour faire circuler un courant à travers ce contact dont la barrière de potentiel s'oppose au passage du courant [Schr05a].

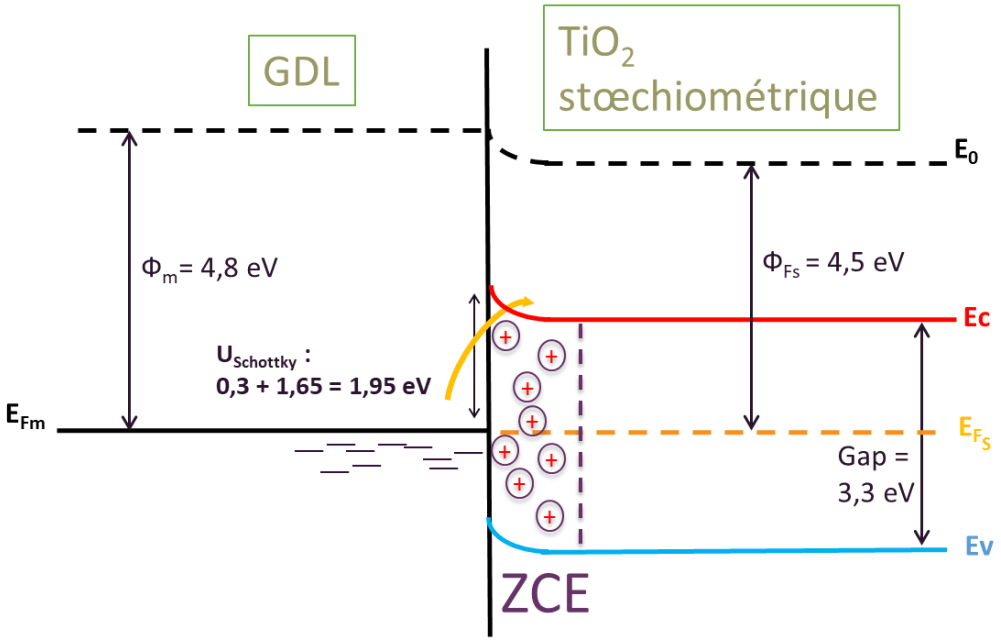

Figure 1.10 : Diagramme de bande du contact GDL / TiO_2 stœchiométrique

1.3.1.2.3 Cas d'un semiconducteur dopé

Le deuxième cas (Figure 1.11) démontre que les propriétés de l'interface sont dépendantes du niveau de dopage de l'oxyde. Un TiO_2 dopé n ($\approx 10^{20}$ cm^{-3}) donne lieu à une différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (Ec) négligeable. Dans ce cas, un appauvrissement en électron a toujours lieu au niveau du contact (ZCE) mais le niveau de Fermi étant plus élevé, la barrière de potentiel est plus faible. Dans ces conditions, l'énergie à fournir est de 0,3 eV pour permettre aux électrons de franchir le seuil, ce qui correspond à la différence entre l'affinité électronique de l'oxyde et la fonction de travail du carbone [Schr05a].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

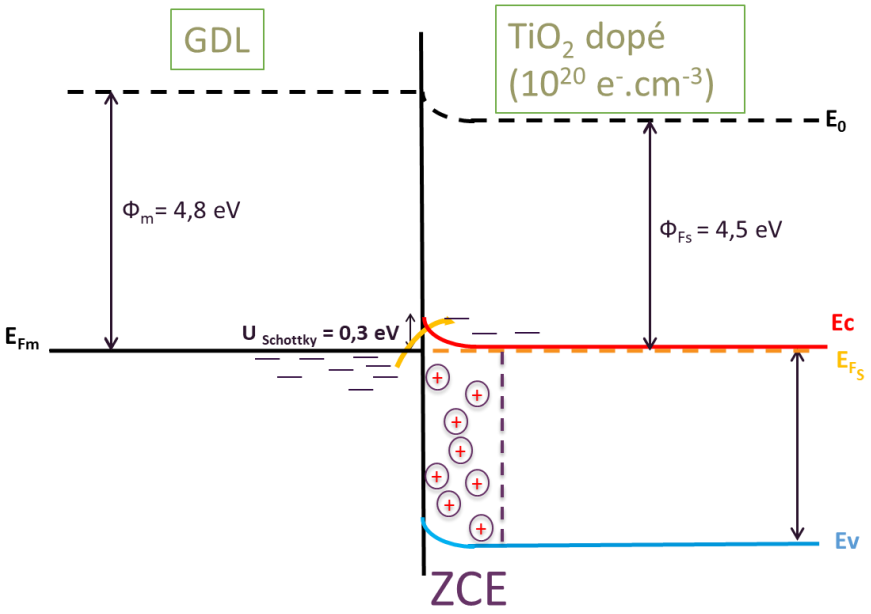

Figure 1.11 : Diagramme de bande du contact GDL / TiO_2 dopé n

1.3.1.2.4 Franchissement de la barrière de potentiel

Lorsque le contact s'appauvrit en électrons et forme une ZCE, trois possibilités permettent de décrire le passage des électrons à travers la ZCE (Figure 1.12). Quand le semiconducteur est faiblement dopé, seuls les électrons ayant une énergie thermique supérieure à la barrière peuvent la franchir (émission thermoïonique ET). Lorsque le semiconducteur est très dopé, l'électron peut franchir la barrière à proximité de la bande de conduction par émission de champ (EC ou effet tunnel). C'est la configuration demandant le moins d'énergie aux électrons pour franchir l'interface. Enfin, pour des cas de dopage intermédiaire, le mécanisme de franchissement de la barrière de potentiel est un mélange entre effet tunnel et ET. C'est-à-dire qu'à partir d'une certaine énergie thermique, l'électron peut franchir la barrière de potentiel par effet tunnel [Schr05a].

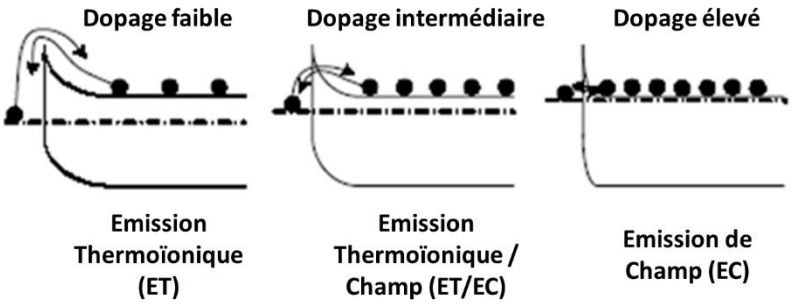

Figure 1.12 : Différents types de franchissement de la barrière de potentiel d'un contact avec ZCE pour un semiconducteur dopé n [Schr05a]

La Figure 1.13 présente les domaines de prépondérance des trois régimes en fonction du dopage d'un silicium. Ainsi, l'effet tunnel devient prépondérant pour des dopages supérieurs à 10^{20} cm^{-3}. Tandis que le ET l'est pour des faibles dopages inférieurs à 3.10^{17} cm^{-3}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

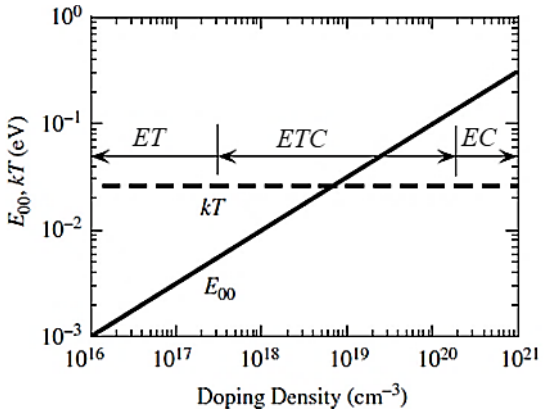

Figure 1.13 : Répartition des 3 types de mécanismes en fonction de la concentration de dopage pour le silicium m^*_{tun} = 0,3m et T=300K [Schr05a]

A partir de l'équation 1.10, il est possible d'estimer la largeur (W) de la ZCE. La concentration en porteurs de charge étant nettement plus importante dans les métaux (≈10^{23} cm^{-3}), la ZCE du côté du métal est négligeable par rapport à celle du côté du semiconducteur. En considérant un dopage de N_D ≈ 10^{19} cm^{-3}, valeur classique pour un semiconducteur, une constante diélectrique ε_S de 45 pour le TiO_2 et une barrière de potentiel à l'interface V_{bi} de 0,3 V, la largeur de la ZCE est de l'ordre de 4 nm. La ZCE est donc dépendante du niveau de dopage et elle s'élargit si le dopage est plus faible.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S V_{bi}}{qN_D}} \tag{1.10}$$

1.3.1.2.5 Contact réel (modèle de Bardeen et de Cowley-Sze)

Les exemples présentés précédemment correspondent à des contacts idéaux. Or, dans un contact métal/semiconducteur réel, l'interface n'est pas parfaite. Bardeen explique que la présence d'états d'interface chargés introduit un dipôle supplémentaire à l'interface métal/semiconducteur et donne lieu à la modification de la hauteur de barrière de Schottky. Ces états d'interface ont des niveaux d'énergies distribués uniformément dans la bande interdite du semiconducteur. Avant la mise en contact des deux matériaux, ces états sont occupés jusqu'à un niveau ϕ_0 (Figure 1.14) assurant ainsi la neutralité de la surface du semiconducteur. Les niveaux situés sous ϕ_0 sont donneurs (chargés positivement lorsqu'ils sont vides) alors que les niveaux situés au-dessus de ϕ_0 sont accepteurs (chargés négativement lorsqu'ils sont remplis). Ainsi, lorsque le niveau de Fermi du métal ne coïncide pas avec le niveau ϕ_0, il y a existence d'une charge nette à l'interface. Par exemple, si ϕ_0 se situe au-dessus de E_F, les électrons remplissant les niveaux de surface se déversent dans le métal chargeant positivement la surface du semiconducteur. Le potentiel à l'interface diminue, ce qui conduit à une augmentation de la hauteur de barrière Schottky [Bard47].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Le métal échange des électrons préférentiellement avec les états de surface qui proviennent de défauts dans la maille cristalline, d'atomes ayant un faible nombre de coordination ou de groupements se liant à la surface (Ex : OH) [Will82]. Les états de surface sont donc à l'origine d'une barrière de Bardeen qui écrante le métal et l'oxyde. Le modèle de Schottky décrit un contact idéal sans défaut, tandis que le modèle de Bardeen rend compte d'un contact dont la barrière de potentiel est entièrement gouvernée par les défauts de surface. Entre ces deux cas limites, le modèle de Cowley et Sze permet de décrire des cas intermédiaires [Jaou12].

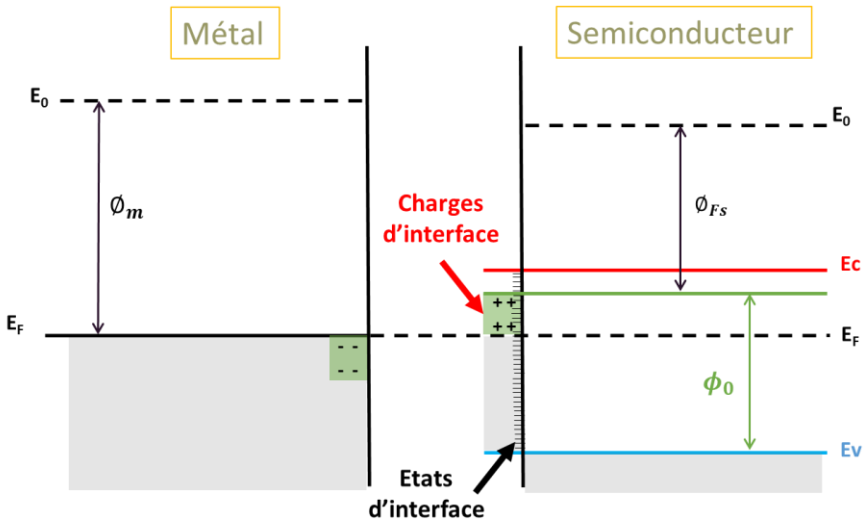

Figure 1.14 : Diagramme de bandes schématiques de l'interface métal/semiconducteur considérant les états d'interface [Jaou12]

Pour conclure, le phénomène de diode de Schottky est une manière d'appréhender l'augmentation de RCI lorsqu'un métal subit une oxydation ou lorsqu'un revêtement d'oxyde est élaboré sur une plaque bipolaire. Les exemples de diagrammes de bandes illustrent le contact entre la surface d'une plaque et celle de la GDL. D'après les propriétés du carbone graphitique et de l'oxyde de titane, en l'absence de dopage, la hauteur de la barrière de potentiel est conséquente et les pertes ohmiques importantes. Doper l'oxyde devrait permettre de réduire la hauteur de potentiel à franchir pour les électrons. Le contact suit le modèle de Schottky : en dopant significativement l'oxyde, un appauvrissement se produit au contact avec une barrière de potentiel à franchir. Cela n'est pas forcément préjudiciable pour la RCI si la barrière peut être franchie par effet tunnel. Pour cela, le dopage doit être suffisant pour que la ZCE soit la plus fine possible (Eq. 1.10). Enfin avec un dopage encore plus important, le semiconducteur peut devenir dégénéré et avoir un comportement similaire à celui d'un métal. En conclusion la diminution de la RCI de l'oxyde de titane peut passer par le dopage de ce dernier pour réduire la barrière de potentiel à l'interface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3.2 Dopage cationique du film passif de TiO_2

En tant que film passif du titane, les propriétés de protection contre la corrosion du TiO_2 dans le milieu de la PAC sont reconnues. Cependant, il est nécessaire d'améliorer ses propriétés de conduction électrique, ainsi que d'empêcher la formation d'une ZCE à sa surface lorsqu'il est en contact avec un métal. Pour répondre à ces attentes, le dopage du TiO_2 est nécessaire.

Les données présentées dans cette partie sont déterminées à l'état massif et à l'équilibre thermodynamique du matériau considéré. Cette remarque est importante car les techniques de dépôt sous vide mises en œuvre permettent de réaliser des revêtements hors équilibre thermodynamique. Ainsi, les données ci-dessous doivent être considérées à titre indicatif ou dans le cadre de la mise en œuvre d'un post-traitement thermique.

1.3.2.1 L'oxyde de titane

L'oxyde de titane existe sous deux formes cristallographiques principales dans des conditions de pression standard : le rutile et l'anatase. L'anatase est stable à basse température, tandis que le rutile devient la phase thermodynamiquement favorisée à partir de 600°C à pression atmosphérique (Figure 1.15). Cette valeur théorique de 600°C peut néanmoins être très variable en fonction des conditions de réalisation de l'oxyde de titane. Différentes équipes rapportent des températures de transition pouvant atteindre 900°C [Gura20, Poui97]. Parmi les deux phases considérées, l'anatase est potentiellement la plus intéressante en vue d'avoir la meilleure conductivité électrique possible. En effet, comme le rapporte Ranjan [Ranj17], la masse effective des électrons[3] dans l'anatase est plus faible que dans le rutile. Cela signifie que la mobilité des potentiels électrons libres est plus élevée dans l'anatase et donc, toute chose égale par ailleurs, la conductivité électrique y est meilleure que dans le rutile.

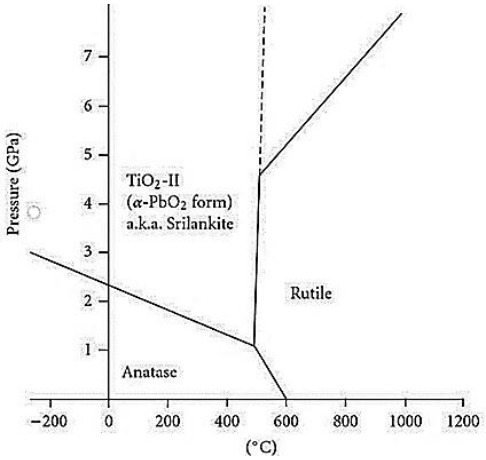

Figure 1.15 : Diagramme de phase du TiO_2 en fonction de la température et de la pression [Nie09]

[3] Masse apparente d'un électron dans un matériau spécifique par opposition à sa masse dans le vide. La masse effective de l'électron est définie comme une fraction de sa masse dans le vide

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La Figure 1.16 présente le diagramme de phase du couple Ti – O pour une fraction d'oxygène comprise entre 0,58 et 0,68. Une particularité des oxydes de titane est d'avoir une grande famille de sous-oxydes stables pour différentes concentrations d'oxygène. Le dioxyde de titane accepte donc une grande concentration de lacunes d'oxygène qui ont un effet sur ses propriétés électriques. Les sous-oxydes de formule Ti_nO_{2n-1} sont nommés phases de Magnéli qui ont la particularité d'avoir une faible résistivité électrique jusqu'à 1 mΩ.cm [Smith98].

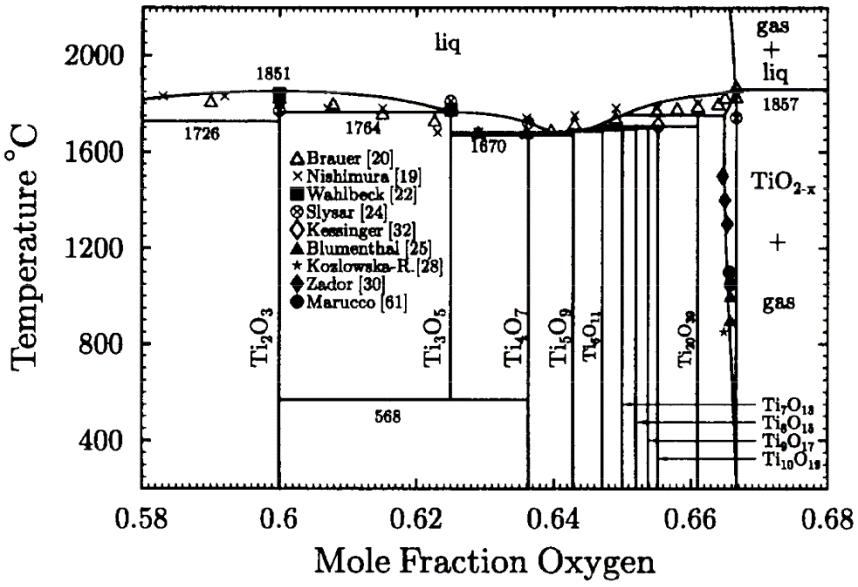

Figure 1.16 : Diagramme binaire du couple Ti - O [WaEr99]

1.3.2.2 Choix du dopant cationique

Beaucoup d'options existent pour doper électriquement le TiO_2. Les recherches sur le sujet sont principalement menées dans le domaine de l'optoélectronique et la photocatalyse, et s'intéressent au TiO_2 pour son caractère transparent. La transparence dans le visible n'est évidemment pas utile pour l'application des plaques bipolaires mais elle est remplacée par la nécessité d'avoir un oxyde stable dans les conditions de fonctionnement de la PAC. C'est pourquoi l'élément choisi pour doper l'oxyde doit lui-même être stable et ne pas subir de dissolution sélective de l'élément dopant.

Le dopage de l'oxyde peut être réalisé par l'ajout d'un cation qui apporte des porteurs de charge conférant un caractère semiconducteur au TiO_2. De nombreux dopants peuvent ainsi être envisagés : Ca, Sr et Ba [Alsa00], V [Gu08], Ta et Nb [AnhH12, Fall14, Hito10], Fe [Zhu06], Cr [LiFu13], Ru [Wang18a], Mo [Jeon00], Sn [Rang15] ou encore W [Kuba09, Wang21b]. L'objectif de ces dopages est principalement de modifier la largeur de la bande interdite. Kubacka a étudié 4 dopages différents (V, Mo, Nb, W) pour améliorer la photocatalyse du TiO_2 en diminuant la largeur de la bande interdite. Avec la méthode de microémulsion employée, il détermine que seulement le V et W permettent de diminuer le gap. Les gains offerts par le V

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

sont néanmoins moins importants que pour le W à cause de la solubilité limitée du V dans ses conditions de préparation [Kuba09]. Cependant, les réductions obtenues du gap optique restent limitées, passant de 3,3 à 2,4 eV dans la meilleure des configurations. De plus, modifier le gap de l'oxyde n'est pas un paramètre suffisant, ni nécessaire pour améliorer sa conductivité.

Des études comparatives ont été menées dans le cadre de la recherche sur les TCO (Transparent Conductive Oxide). Raghav montre par simulation DFT+U que le Nb, Ta et W sont les dopants permettant la meilleure transparence de l'anatase [Ragh22] et leur niveau de Fermi se situant dans la bande de conduction indique une meilleure conductivité électrique. Le dopage par ces 3 atomes est de type n avec le Ta et le Nb qui sont de valence +V et le W de valence +VI. Une fois en substitution du Ti de valence +IV, ils apportent respectivement 1 et 2 électrons libres dans le réseau cristallin par atome substitué.

Pour éclairer comment améliorer la conductivité des alliages de titane dans le cadre des PEMFC, des simulations s'appuyant sur la théorie du transport de Boltzmann et la théorie de Schottky-Mott ont été réalisées. Elles portent sur trente-sept éléments dopants différents [Sun23]. Sun et son équipe en concluent que ce sont le Nb, Ta, Sb et Zr qui offrent à la fois la plus haute conductivité et la plus basse barrière de Schottky. Le Sb et le Zr agissent en diminuant la force de la liaison ionique Ti – O qui est à l'origine du gap élevé et de la faible conductivité de l'anatase. Le Ta et Nb apportent quant à eux des impuretés avec une valence plus élevée que les atomes de titane. La Figure 1.17 compare une partie des résultats obtenus par l'étude. En (a) sont présentés les valeurs de barrière Schottky simulées entre le graphite et le TiO_2 dopé et en (b) la conductivité électrique des meilleurs dopages.

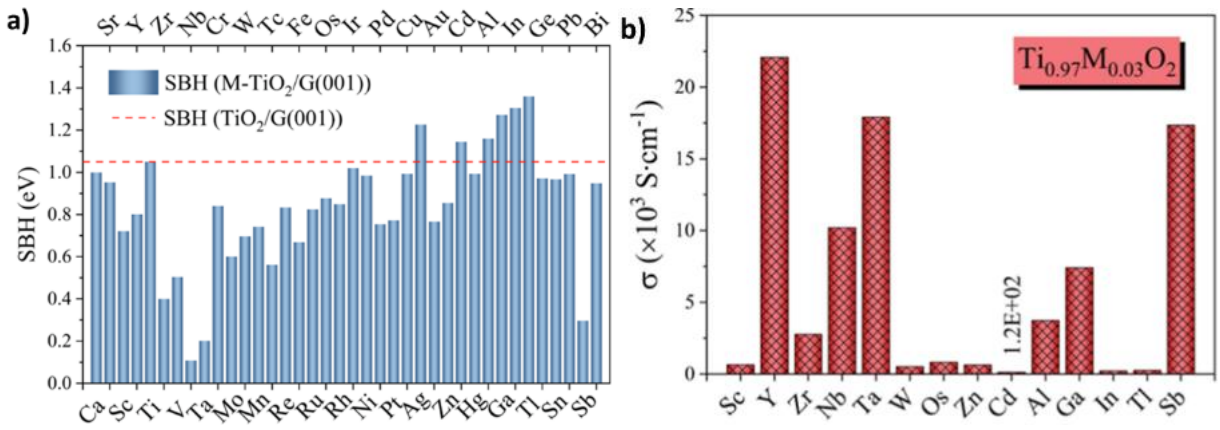

Figure 1.17 : a) Hauteur de la barrière de Schottky (SBH) entre le graphite et le TiO_2 dopé (101) b) Conductivité électrique des dopages ayant $\sigma > 100$ S cm^{-1}[Sun23]

A ce stade, le Ta, Nb et W semblent être les principaux dopants pouvant apporter la meilleure conductivité électrique et ayant le plus de références bibliographiques. Pour déterminer lequel de ces 3 dopants est le plus intéressant pour le dopage du TiO_2 dans une pile à combustible, il faut s'intéresser à leur capacité à se passiver dans le milieu d'étude afin

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

d'éviter une dissolution sélective des dopants une fois placée dans ce milieu. Le niobium et le tantale forment tous les deux un pentoxyde qui passive la surface dans les conditions de la pile (Figure 1.19). En revanche, le tungstène se dissout sous forme de WO_4^{2-} au-dessus de pH 4, ce qui rend son utilisation dans un milieu pouvant monter jusqu'à un pH 5 plus incertain (Figure 1.18). Certes ces diagrammes sont à prendre à titre de tendance car les phénomènes physicochimiques sont très variables aux interfaces, mais ils permettent à ce stade une première sélection. Ainsi, malgré les faibles résistivités atteignables avec le W, il semble préférable d'écarter cette possibilité et de se concentrer sur le Ta ou le Nb qui promettent une meilleure stabilité chimique.

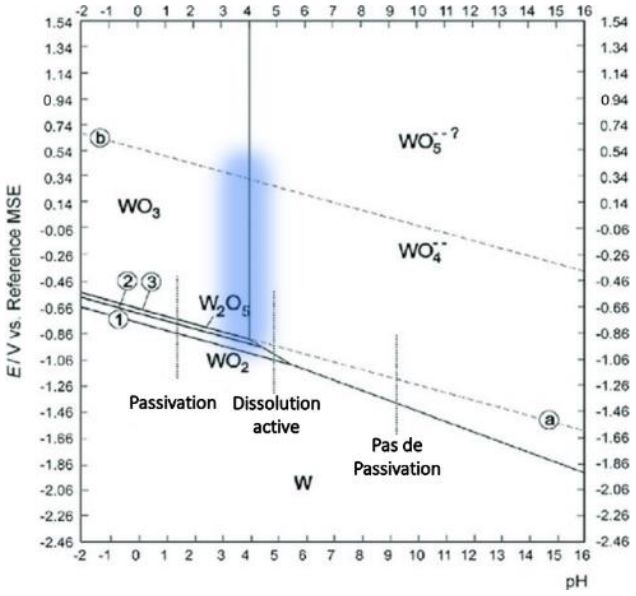

Figure 1.18 : Diagramme E/pH du tungstène à 25 °C, [WO_4^{2-}] 10^{-6} mol L^{-1} dans H_2O [ShJu20]

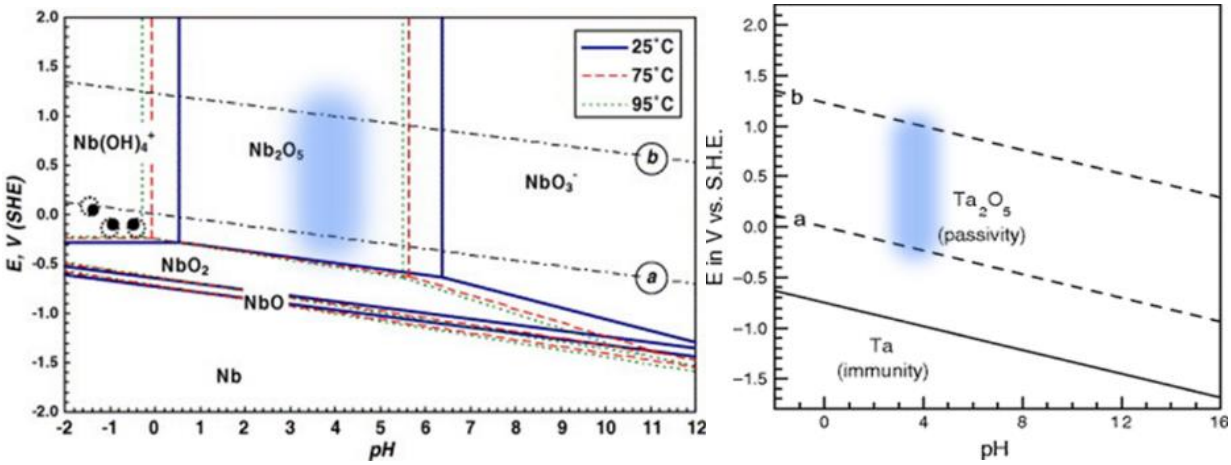

Figure 1.19 : Diagramme E/pH du tantale dans H_2O [Mcca10] et du niobium [Asse07]

1.3.2.2.1 Règles de substitution

Les règles de Goldschmidt, à l'instar des règles de Hume-Rothery pour déterminer les conditions d'obtention d'une solution solide pour les métaux, sont des règles empiriques qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

permettent de déterminer si un atome au sein d'un oxyde peut se substituer à un autre dans un cristal. Elles ont été mises en application dans cette partie afin de déterminer si le tantale et le niobium peuvent se substituer au titane dans la maille cristalline de TiO_2 :

1. Les rayons ioniques des deux atomes ne doivent pas différer de plus de 15%. Entre 15 et 30%, la substitution ne se fait que de façon partielle. Cette règle a pour origine la déformation des paramètres de maille qui doit rester limitée.

Le tableau suivant indique les rayons ioniques des atomes du titane, du tantale et du niobium [Shan76]. Les écarts relatifs entre les rayons des ions Ti^{+3} et Ta^{+5} ou Nb^{+5} sont inférieurs à 15%. Par conséquent, la substitution des atomes du titane par ces atomes de valence supérieure est possible et n'engendrera pas d'atomes en position interstitielle ou n'empêchera pas la cristallisation du dépôt. Ces défauts dans la maille peuvent diminuer la mobilité des électrons et être des sites accepteurs d'électrons qui réduisent la conductivité électrique.

Tableau 1.2 : Comparaison des rayons ioniques des possibles substituants du titane [Shan76]

Ions	**Ti^{+3}**	**Ti^{+4}**	**Ta^{+5}**	**Nb^{+5}**	**Ecart relatif** (%)
Rayon ionique (pm)	81,0	74,5	78,0	78,0	3,9

2. La substitution devient difficile si la différence de charge entre l'élément dopant et celui substitué est supérieure à 1. Cette règle s'explique par le fait que le cristal doit conserver sa neutralité électronique.

Dans le cas d'un dopage n de l'oxyde, l'élément d'alliage doit avoir une valence supérieure à +4 (Ex : +5 pour le tantale). Pour conserver la neutralité électronique, une fraction des ions Ti^{+4} est forcée dans un état Ti^{+3}. La circulation du courant résulte du saut des électrons du Ti^{+3} au Ti^{+4} [Aukl04].

3. La substitution peut s'avérer difficile si les ions ont des électronégativités trop différentes, engendrant des liaisons avec un caractère ionique différent.

Dans le cas du titane, du niobium et du tantale, leur électronégativité est très proche, respectivement de 1,54, 1,60 et 1,50.

1.3.2.2.2 Solubilité

Pour finir de comparer le tantale avec le niobium, leur solubilité dans l'oxyde de titane est un point déterminant qu'il faut considérer. Pour obtenir le dopage désiré du TiO_2, il faut que le dépôt cristallise sous forme de solution solide, que ce soit pendant le dépôt ou après, à l'aide d'un recuit. L'oxyde de tantale ou de niobium doit donc être soluble dans le TiO_2 pour que le dopage soit possible et uniforme sur l'ensemble du dépôt. De plus, il faut que cette solubilité

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

soit la plus élevée possible pour maximiser la quantité de porteurs de charge disponible dans le dépôt.

Ci-dessous, sont présentés le diagramme de phases ternaire du BaO, TiO_2 et Ta_2O_5 provenant de l'article de Vanderah (Figure 1.20) et celui du TiO_2, Nb_2O_5 et In_2O_3 [Su15, Vand03] (Figure 1.21). La partie inférieure de ces deux diagrammes renseigne sur la capacité du pentoxyde à se dissoudre dans le TiO_2. Ainsi, le TiO_2 peut dissoudre environ 10 % molaire de Ta_2O_5, soit 20 %at. de Ta, alors que la solubilité du Nb atteint environ 12 %at. Il semble donc qu'il soit possible de doper plus fortement l'oxyde de titane avec du Ta que du Nb. C'est aussi ce que montre les travaux d'Anh Huy où il calcule les structures électroniques de ces deux dopants pour déterminer lequel peut être le meilleur dopant [AnhH12]. Les résultats montrent que l'énergie de formation est 0,5 eV plus faible avec du Ta qu'avec du Nb, indiquant une solubilité plus importante à de faibles températures avec du Ta. De plus, il apparait que la solubilité de ces dopants est meilleure dans un environnement réducteur pauvre en oxygène. C'est aussi ce qu'obtient comme résultat Osorio-Guillén à partir de calculs de la structure électronique, de simulations thermodynamiques et de la théorie de percolation. Il trouve que le Ta peut atteindre une solubilité de 4.10^{21} cm^{-3}, 2 fois plus importante que le Nb, dans des conditions riches en Ti et pauvre en oxygène [Osor08]. En s'intéressant aux résistivités électriques atteintes expérimentalement dans la littérature, il est possible de trouver des dépôts de TiO_2 dopé descendants sous 10^{-3} Ω.cm. Ainsi, les meilleurs dépôts de TiO_2:Ta réalisés par pulvérisation magnétron puis recuit sous vide atteignent $5{,}5.10^{-4}$ Ω.cm [Mazz15]. A la lumière de ces informations, le choix a été fait de se concentrer sur le dopage au tantale plutôt que sur le niobium.

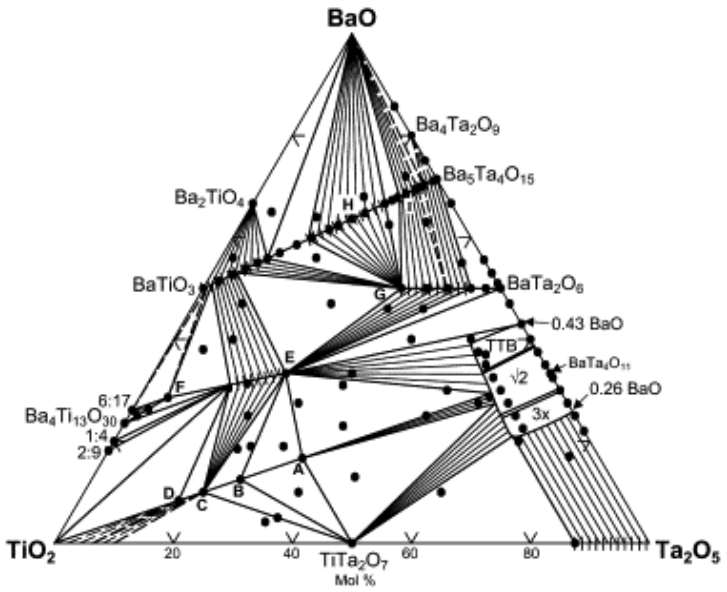

Figure 1.20 : Diagramme ternaire du TiO_2, Ta_2O_5 et BaO [Vand03]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

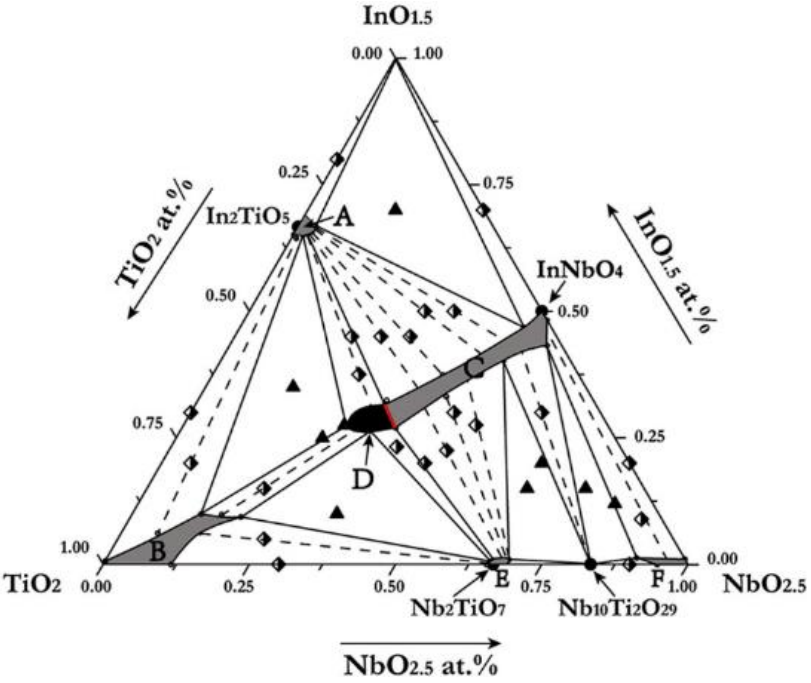

Figure 1.21 : Diagramme ternaire du TiO_2, Nb_2O_5 et In_2O_3 [Su15]

1.3.2.3 Dopage avec du tantale

Cette partie est dédiée à la littérature sur le TiO_2:Ta et rapporte les méthodes expérimentales utilisées pour les élaborer et les résultats de conductivité électrique obtenus. Parmi les études s'intéressant au TiO_2:Ta, une part d'entre elles synthétise le matériau en voie liquide [Wang21a]. Une autre partie a utilisé des procédés en dépôts sous vide comme la PLD (Pulsed Laser Deposition)[Krys17, Mazz15, Qi13, Roy12, Rusy12]. Le point clé pour obtenir des dépôts de dioxyde de titane dopé tantale réside dans l'apport d'énergie thermique pour cristalliser le dépôt et placer le Ta en substitution du Ti. En effet, sans apport d'énergie, les techniques de PVD utilisées ne permettent pas d'obtenir un dépôt de TiO_2 cristallisé. Ainsi, les différentes études présentées ici proposent un recuit après le dépôt ou bien réalisent le dépôt en chauffant les substrats.

Le Tableau 1.3 récapitule les publications sur la réalisation de dépôts de TiO_2:Ta par voie PVD et indique les paramètres principaux à retenir. Les différentes équipes utilisent des cibles d'oxydes dont la composition chimique est celle souhaitée pour le dépôt. Pour éviter que les dépôts ne soient pas trop sous-stœchiométriques en oxygène, ils sont réalisés dans une atmosphère d'oxygène car une part de l'oxygène de la cible ne parvient pas au dépôt (pompage, repulvérisation). Les dépôts sont réalisés entre 500 et 800°C ou bien un recuit sous vide secondaire (ou sous air) est effectué.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 1.3 : Récapitulatif des travaux cités pour les dépôts de TiO_2:Ta par PVD

Etude	**Technologie**	**Cible**	**T°C**	**Pres. d'O_2 (mbar)**	**Recuit**
[Mazz15]	PLD	$Ti_{0,95}Ta_{0,05}O_2$	RT	9.10^{-3} – $2,25.10^{-2}$	1h à 550°C et 4.10^{-7} mbar
[Krys17]	PLD	$Ti_{0,95}Ta_{0,05}O_2$ & $Ti_{0,9}Ta_{0,1}O_2$	RT	1 – 2.10^{-2}	1h à 550°C et 4.10^{-7} mbar
[Neub13]	MS-DC[4]	$Ti_{0,98}Ta_{0,02}O_2$	RT	1 – 2.10^{-2} + RO[5] [89-100%]	1h à 425°C et 3.10^{-7} mbar
[Qi13]	PLD	$Ti_{0,9}Ta_{0,1}O_2$	600-700°C	$1,3.10^{-5}$	/
[Rusy12]	PLD	$Ti_{0,9}Ta_{0,1}O_2$	500-800°C	$1,3.10^{-5}$	/
[Roy12]	PLD	$Ti_{1-x}Ta_xO_2$ x=[0-0,08]	500-700°C	$1,3\ 10^{-5}$ à $1,3\ 10^{-3}$	/

En général, le dioxyde de titane cristallise dans une phase anatase pour des recuits en-dessous de 550°C [Mazz15]. De plus, la pression d'O_2 pendant le dépôt semble influencer le taux de cristallinité après recuit. En effet, comme le montre les spectres DRX de la Figure 1.22 (a), le film réalisé à 1,25 Pa présente un pic caractéristique de l'orientation cristallographique (101) plus intense que le film réalisé à une pression de 2 Pa. Neubert constate que lorsque la pression d'oxygène augmente, l'anatase est favorisée alors qu'à pression d'O_2 plus faible, il y a coexistence entre anatase et rutile (Figure 1.22 b) [Neub13]. De plus, réaliser le dépôt à une pression totale plus élevée (2 Pa au lieu de 1 Pa) permet d'élargir la fenêtre de température dans laquelle l'anatase est formée après recuit. Ranjan indique que l'ajout de Ta dans le TiO_2 favorise la phase anatase [Ranj17].

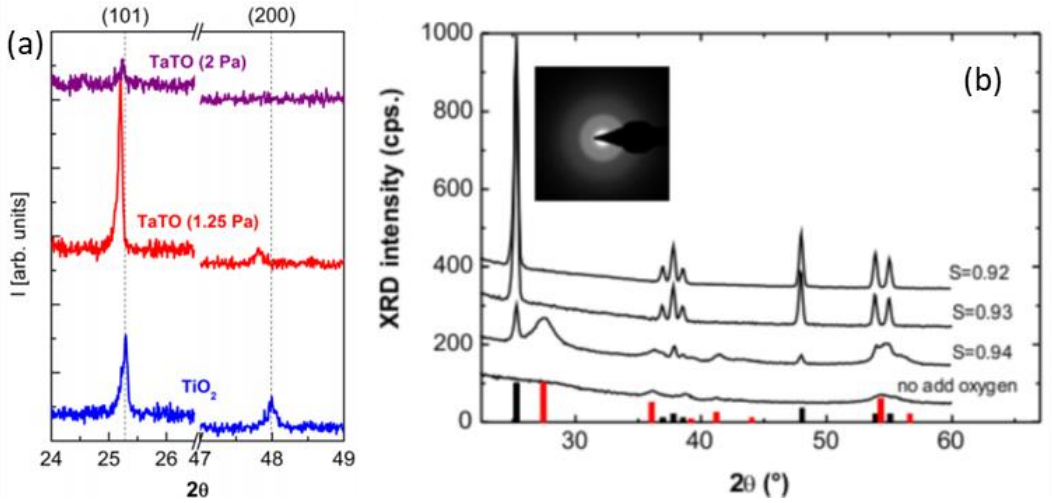

Figure 1.22 : Diffractogrammes DRX (a) des films de TiO_2 et TiO_2:Ta à 2 pressions d'O_2 différentes et après recuit [Mazz15] (b) des films de TiO_2:Ta à 4 régulations optiques différentes ($P_{O2}(0,92)>P_{O2}(0,94)$) [Neub13]

[4] Magnetron Sputtering – Direct Current
[5] Régulation Optique

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Mazzolini rapporte que la résistivité électrique des dépôts recuit sous air est beaucoup plus élevée que celle des dépôts recuits sous vide [Mazz15]. La résistivité électrique étant trop élevée, elle n'a pas pu être mesurée par effet Hall. Elle est donc supérieure à 10 Ω.cm. En comparaison, un dépôt recuit sous vide a une résistivité électrique de 5,73 × 10^{-4} Ω.cm. Cela peut s'expliquer en partie par la captation d'O_2 dans le dépôt lorsque le recuit est réalisé sous air. Les lacunes d'oxygène, qui augmentent le nombre d'électrons disponibles, sont comblées et le nombre de porteurs de charge diminue. Cependant, cette explication n'est pas suffisante car la concentration en porteurs de charge apportée par les lacunes d'oxygène est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}, alors que le dopage en Ta apporte un nombre de sites donneurs d'électrons de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} et que la solubilité du tantale dans l'oxyde de titane peut atteindre 4 x 10^{21} cm^{-3} [Neub13]. L'interprétation avancée par Yamada & al explique que l'origine de la mauvaise conductivité électrique des dépôts recuits sous air provient de l'introduction de titane et/ou d'oxygène en position interstitielle qui sont des sites accepteurs d'électrons apparaissant sous atmosphère riche en oxygène [Yama09].

1.3.3 Modification de la nature des liaisons avec de l'azote

Dans cette partie, une autre stratégie est explorée afin d'améliorer la conductivité du film passif de TiO_2. L'ajout de tantale permet d'ajouter des impuretés dans la bande interdite et d'apporter des électrons libres dans le TiO_2 tout en gardant sa cristallographie et sans toucher à la nature des liaisons iono-covalentes. Une autre approche pour réduire la diode de Schottky est de jouer sur le type de liaisons et modifier la structure de bande du matériau pour réduire voire supprimer la bande interdite. L'ajout d'azote dans l'oxyde permet d'incorporer des liaisons métalliques dans le dépôt et ainsi de se rapprocher d'une interface métal/métal entre le revêtement et la GDL. Les liaisons iono-covalentes subsistent, avec introduction de liaisons métalliques.

1.3.3.1 Les nitrures de titane

L'objectif est donc de moduler le type de liaisons présentes dans l'oxyde de titane. Il y a 2 conditions limites : Le TiO_2 qui a déjà été présenté est constitué de liaisons Ti-O très ioniques et qui confèrent à l'oxyde ses propriétés diélectriques avec une bande interdite proche de 3,3 eV. Le TiN est l'autre condition limite composée uniquement de liaisons métalliques Ti-N et n'a pas de gap.

Le TiN est un nitrure connu pour sa dureté élevée (~2500 Vickers) utilisé par exemple pour améliorer la durabilité des outils de coupe. C'est aussi un revêtement utilisé pour des applications de décoration en raison de sa couleur dorée, proche de l'or. Il peut aussi être utilisé pour protéger de la corrosion des pièces ou bien pour limiter l'usure de pièce. Le TiN possède

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

une structure cubique faces centrées de type NaCl. Chaque atome de titane forme des liaisons avec 6 atomes d'azote (paramètre de maille de 0,424 nm). La température de fusion du TiN est 2950°C. Sa stœchiométrie est de 1:1 mais son domaine de stabilité se situe dans une fourchette comprise entre de 0,6 et 1,2 comme le montre le diagramme de phase du titane et de l'azote (Figure 1.23)[Gusev01].

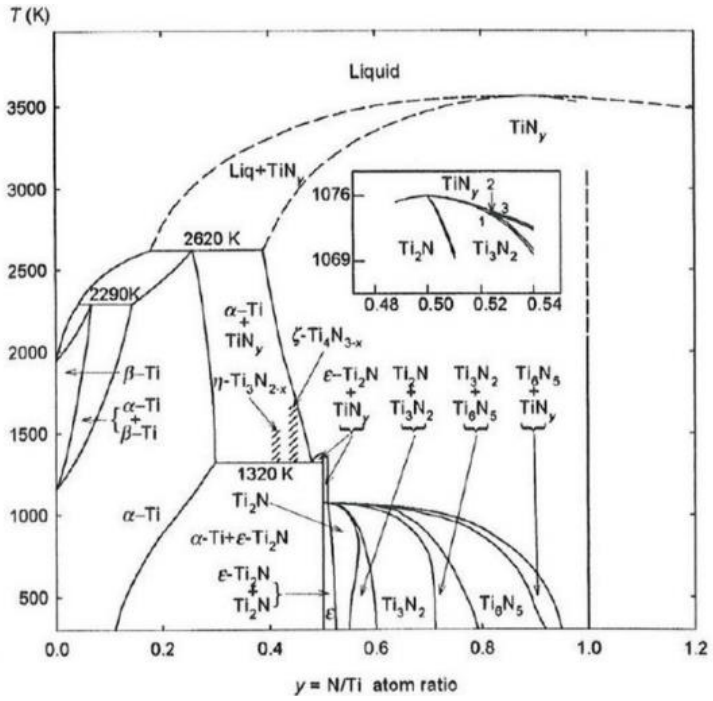

Figure 1.23 : Diagramme de phase du Ti et N [Gusev01]

1.3.3.1.1 Méthodes de dépôt et propriétés

Les nitrures de métaux de transition tels que le TiN, TaN ou ZrN stœchiométrique ont une conduction électrique élevée et sont stables chimiquement. Cela fait de ces matériaux de bons candidats pour le traitement de plaques bipolaires de piles à combustible [Bi21, Wang18b].

De nombreuses techniques de dépôts permettent de réaliser des couches minces de TiN. Zhang et Li [Li21, Zhang11] utilise le procédé de dépôt PVD par arc dans une atmosphère d'azote. Il s'agit d'évaporer une cible de titane à l'aide d'un arc électrique qui se déplace librement sur la cible. Massiani a étudié les dépôts de TiN obtenus par pulvérisation magnétron réactive PVD et en particulier leur comportement électrochimique [Mass92, Mass90]. Il constate que le TiN est un matériau noble. Par conséquent, il est nécessaire de limiter les défauts du revêtement ou de l'utiliser sur un substrat ayant des propriétés de passivation et de résistance à la piqure. Les valeurs de résistance de polarisation et le courant de corrosion indiquent que le TiN a une grande inertie chimique. De plus, le diagramme de Nyquist obtenu dans le domaine anodique dans H_2SO_4 montre une résistance au transfert de charge d'environ 130 kΩ.cm², caractérisant une dissolution très lente.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Plusieurs études ont déjà montré les performances du TiN comme revêtement pour plaques bipolaires. Par exemple, Zhang réalise des revêtements de TiN sur des substrats de titane par évaporation par arc [Zhang11]. Les densités de courants lors d'essais potentiostatiques sont 10 fois plus faibles sur un TiN que sur un substrat de Ti à 0,6 V/ECS. La RCI à 140N/cm² passe de 50 mΩ.cm² pour le substrat de titane à environ 5 mΩ.cm² pour le TiN. Plus récemment, Li et son équipe ont aussi réalisé des dépôts en PVD de TiN pour l'application des PEMFC [Li21]. Dans leur configuration de dépôt, ils déterminent des conditions de dépôt permettant d'avoir une RCI de 3 mΩ.cm² à 140 N/cm² et une densité de courant de corrosion I_{corr} de 0,87 µA/cm² dans 0,5 M de H_2SO_4.

Cependant, les TiN ont comme défaut principal de voir leur RCI augmenter significativement après un essai de corrosion. Hong rapporte que la RCI d'un dépôt de nitrure de titane passe de 6,7 à 29,1 mΩ.cm² [Hong21]. Jin constate le même comportement avec une augmentation de la RCI de 5,1 à 30,2 mΩ.cm² tous deux après polarisation de 10 h à 0,6 V vs. Ag/AgCl [Jin20]. Après avoir subi une anodisation, la surface d'un TiN a des propriétés semiconductrices similaires à celle d'un oxyde métallique. Durant l'anodisation, il y a une transformation du TiN en une couche oxydée de TiO_xN_y. Les mesures de capacitance montrent une forte diminution de la valeur de capacité après l'oxydation. Ce comportement indique qu'il y a une transformation d'une interface métal-électrolyte vers une interface semiconducteur-électrolyte. En effet, dans ce dernier cas la diminution de la capacité d'interface est due au rôle plus important que prend la capacité de charge d'espace par rapport à la capacité de double couche d'Helmoltz [Mass90].

1.3.3.2 Les oxynitrures de titane

1.3.3.2.1 Structure et phase cristallographique

Alors que les TiN sont très connus, les oxynitrures de titane ont longtemps été simplement considérés comme une oxydation du TiN. Cependant, les études récentes qui se sont intéressées à ces TiON montrent que ces composés sont plus complexes qu'il n'y parait. L'oxynitrure de titane TiO_xN_y appartient à un grand groupe de systèmes ternaires de métaux de transition qui ont de nombreuses applications en électronique. Les recherches sur ces matériaux montrent que les TiO_xN_y peuvent être considérés comme un mélange de TiN et TiO avec un large domaine de stabilité (Figure 1.24) [Gran80]. Les électrons des atomes d'oxygène ou d'azote peuvent être transférés vers les liaisons Ti – Ti. Cette situation de délocalisation électronique est un facteur de stabilité pour le système. Cependant, ce transfert est moins important pour l'oxygène car il est plus électronégatif que l'azote, entraînant une diminution de la stabilité de la phase lorsque sa teneur en oxygène augmente trop. Ce déséquilibre peut être compensé par la création de lacunes. Leur présence stabilise la phase si l'effet entropique associé est plus important que l'enthalpie de formation de ces lacunes [Gran82]. Le réseau

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

cristallin des TiO_xN_y peut donc avoir un grand nombre de lacunes tout en conservant la même cristallographie. Alors que les nitrures ne présentent généralement que des lacunes dans leur réseau anionique [Wu90], des lacunes cationiques peuvent également exister pour les oxydes et les oxynitrures [Porte83].

Dans le cas de TiO_xN_y avec une haute teneur en oxygène, il semblerait que la phase cubique de type NaCl soit complétée par du TiO_2 amorphe [Guil00]. Néanmoins peu d'informations permettent de déterminer la distribution de ces deux phases dans les dépôts de couches minces.

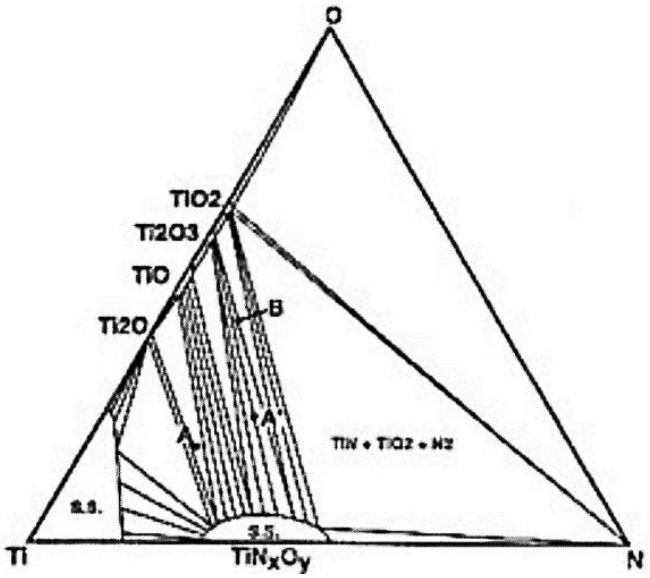

Figure 1.24 : Diagramme ternaire du Ti – O – N [Gran80]

1.3.3.2.2 Les procédés de dépôts

Diverses méthodes de dépôts permettent de réaliser des revêtements de TiON dont la composition est plus ou moins bien maitrisée. Néanmoins la méthode principale est d'utiliser la pulvérisation cathodique magnétron dans une atmosphère contrôlée d'argon, d'azote et d'oxygène. Ainsi, ce sont les débits d'O_2 et de N_2 qui sont fixés afin d'obtenir les différents dépôts. Dans le cas des travaux de Hong, les films de TiON sont obtenus à partir de dépôts de TiN qui sont recuits sous air à différentes températures pendant 3 h [Hong21]. Il est aussi possible de faire des films de TiON en dépôt cathodique par arc [Mano17].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 1.4 : Récapitulatif des travaux cités pour les dépôts de TiN et TiON

Etude	**Technologie**	**T°C**	**Atmosphère**	**Spécificité**
[Hong21]	r-MS[6]	RT	$5{,}3.10^{-3}$ mbar Ar+N_2 20 sccm Ar / 2 sccm N_2	Recuit 3h 200-450°C
[Jin20]	CFUMSIP[7]	RT	40 sccm Ar 30 sccm N_2 / 0-7 sccm O_2	/
[Kim09]	Pulvérisation assistée ICP[8]	400°C	$1{,}3.10^{-2}$ mbar Ar+N_2+O_2 0-0,8 sccm O_2	/
[Mano17]	Arc ion plating	200°C	5.10^{-2} mbar (N_2 + O_2 + Ar) 54-65 sccm (N_2 + O_2) et $N_2/O_2 < 2{,}2$	/
[Tren09]	r-MS	250°C	1 Pa et 8 sccm Ar 0,3-1,3 sccm N_2 / 0-1,65 sccm O_2	/
[Chap06]	r-MS	RT	4.10^{-3} mbar Ar 1.10^{-3} mbar N_2 / ≈2.10^{-4} mbar H_2O	/
[Chap06]	r-MS	RT	4.10^{-3} mbar Ar 1.10^{-3} mbar N_2 / O_2 pulsé	/
[Vaz03]	r-MS	300°C	4.10^{-3} mbar Ar 2.10^{-4} à 4.10^{-4} mbar N_2 + O_2	/
[Bai20]	Arc ion plating	380°C	$1{,}5\ 10^{-2}$ mbar (N_2 + O_2 + Ar)	Traitement hydrothermal (100-250°C)

1.3.3.3 Propriétés des oxynitrures de titane

1.3.3.3.1 Microstructure

Le TiN et le TiO cristallisant dans une phase de type NaCl, les diffractogrammes de ces deux composés sont très semblables. Il est donc assez difficile de déterminer lequel de ces deux composés est présent. L'oxygène ayant un rayon ionique plus petit que l'azote (respectivement 140 et 146 pm), le paramètre de maille du TiO est en théorie plus petit que celui du TiN. Sur la Figure 1.25, un seul pic semble ressortir du spectre, ce qui laisse penser qu'il n'y a qu'une seule phase composée d'un mélange homogène de TiO et de TiN [Rade11].

[6] Reactive Magnetron Sputtering
[7] Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating
[8] Inductively Coupled Plasma

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

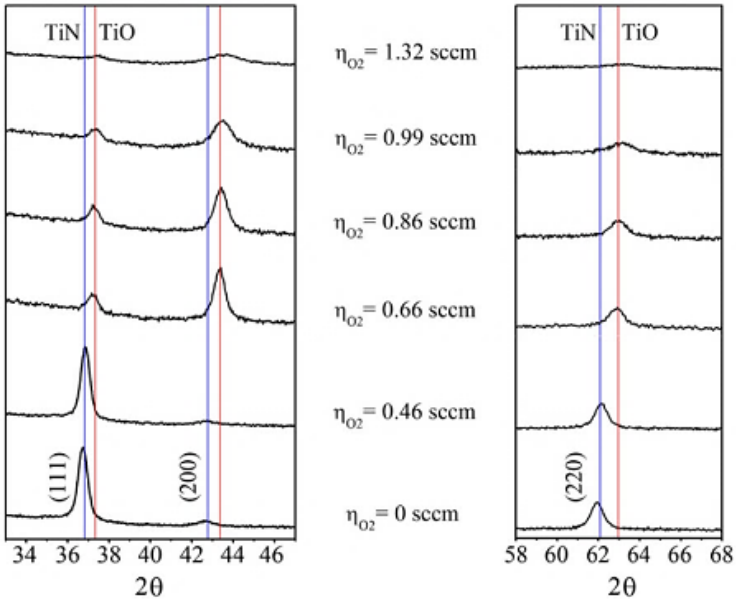

Figure 1.25 : Spectres DRX de dépôt de TiON à différentes teneurs en oxygène [Rade11]

Les dépôts de couche mince ont souvent une texture liée à l'orientation préférentielle de croissance des cristallites. Ainsi pour les dépôts de TiN l'orientation (111) est privilégiée par rapport à (200) [Rade11]. Les rapports d'intensité changent et s'inversent lorsque la concentration en oxygène augmente. C'est l'orientation (200) qui devient prédominante jusqu'à ce que le dépôt devienne de plus en plus amorphe à mesure que la concentration d'oxygène augmente. Les dépôts de TiON s'amorphisent lorsque la concentration d'oxygène augmente beaucoup. A partir d'une certaine concentration d'oxygène, une phase de TiO_2 amorphe peut faire son apparition et former un système biphasé [Guil00, Tren09].

1.3.3.3.2 Propriétés électrochimiques et RCI

Les courbes de polarisation de la Figure 1.26 mettent en évidence deux domaines de passivation pour le TiN [Oliv14]. En effet, la courbe de polarisation du TiN montre un premier domaine de passivation (1) puis un second (2) après 0,25 V/ECS. Ces résultats ont été obtenus dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 M. Ces deux plateaux de passivation s'appuient sur les réactions ci-dessous décrivant l'oxydation du nitrure de titane. La première étape consiste en la formation d'oxynitrure de titane (Eq. 1.11). Ensuite, le TiON s'oxyde pour former du TiO_2 selon les équations 1.12 et 1.13 :

$$2TiN + 2yH_2O \rightarrow 2TiN_XO_y + (1-x)N_2 + 4yH^+ + 4ye^- \quad (1.11)$$

$$2TiN_XO_y + 2H_2O \rightarrow 2Ti^{3+} + (y+1)O_2 + xN_2 + 4H^+ + 10e^- \quad (1.12)$$

$$Ti^{3+} + xH_2O \rightarrow TiO_x + 2xH^+ + (2x-3)e^- \quad (1.13)$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

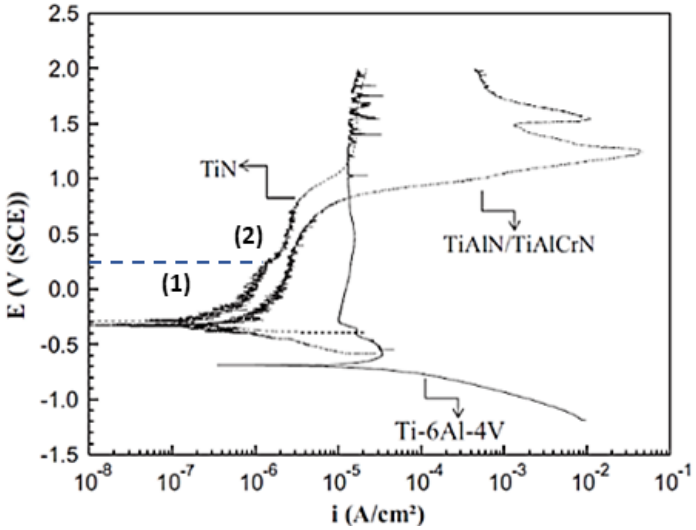

Figure 1.26 : Courbes de polarisation pour du TA6V non revêtu, revêtu de TiN et de TiAlN/TiAlCrN dans 2M de HCl à 25°C [Oliv14]

Les dépôts de TiN élaborés par PVD présentent déjà une fraction d'oxygène en leur sein (7 %at.) [Chap06]. Cette présence d'oxygène sans ajout d'une pression partielle d'oxygène dans l'enceinte provient du dégazage résiduel de l'enceinte et de la forte affinité du titane avec l'oxygène [Guil02]. La pression partielle d'oxygène dans l'enceinte peut être réduite mais est inévitable.

L'ajout d'oxygène dans les dépôts de TiN entraine une amélioration de la stabilité chimique dans une solution d'acide [Hong21]. Cependant, un excès d'oxygène augmente l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface et est nocif pour la RCI qui augmente de manière importante. Hong détermine qu'un traitement thermique à 300°C semble apporter un compromis entre la résistance à la corrosion et le maintien d'une RCI faible. La Figure 1.27 résume les conclusions obtenues à partir des oxynitrures. Le TiN après dépôt a peu de TiO_2 en surface entrainant une RCI plus faible que pour des oxynitrures. Avec une concentration intermédiaire en oxygène dans le TiON, la surface est plus oxydée mais n'engendre pas autant de produits de corrosion qu'un dépôt de TiN. Ainsi la RCI n'augmente pas autant. Néanmoins, ce phénomène a des limites puisqu'avec une oxydation du dépôt plus importante, le caractère conducteur du TiN est perdu et la RCI du revêtement augmente.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

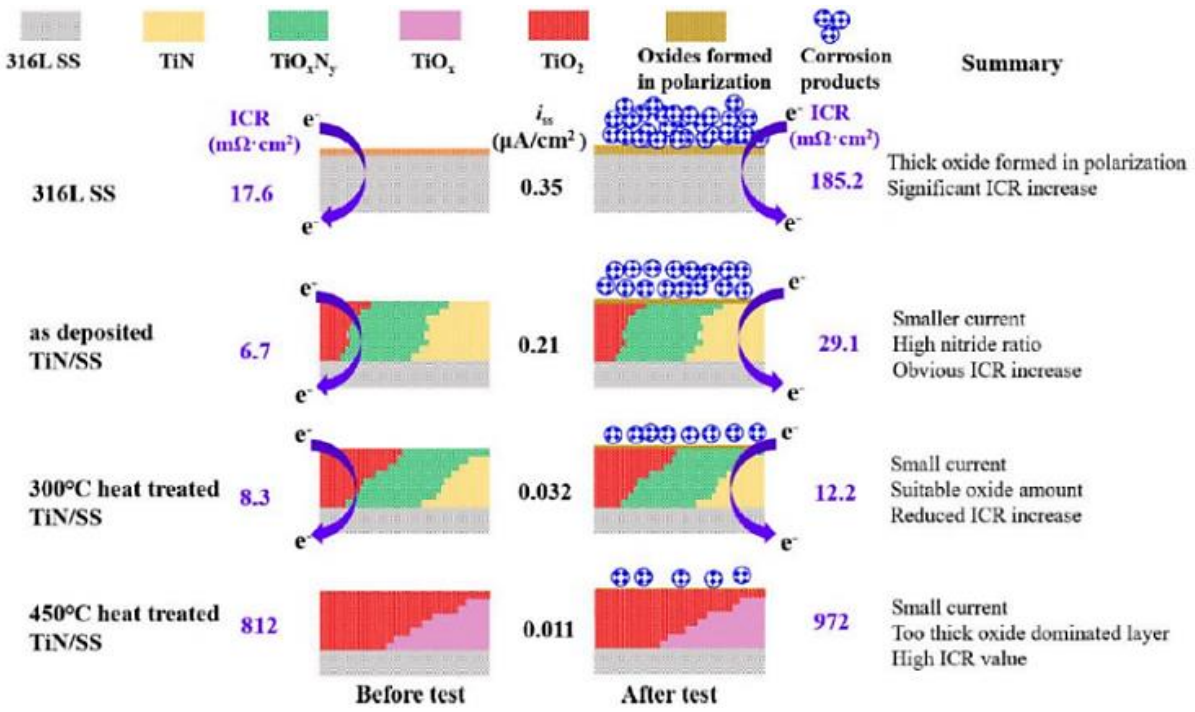

Figure 1.27 : Schéma résumant les effets du recuit sur les performances du revêtement TiN [Hong21]

1.4 Conclusions

La pile à combustible de type PEMFC peut être une réponse aux enjeux énergétiques actuels. La PEMFC peut ainsi être un vecteur de l'électrification du secteur des transports mais il faut pour cela réussir à faire progresser cette technologie notamment au niveau de sa durabilité. Ce chapitre bibliographique a permis la présentation du sujet de la thèse et la contextualisation de la problématique liée à la fonctionnalisation du film passif de TiO_2 pour l'application des plaques bipolaires.

Les plaques bipolaires des PEMFC sont soumises à un environnement oxydant qui induit le relâchement par le matériau de produits de corrosion entraînant une dégradation accrue de la membrane échangeuse de protons et une réduction de la conduction de surface des plaques bipolaires. Ces deux formes de dégradation provoquent à minima une baisse de rendement de la pile. Les principales causes de dégradation sont :

- L'acidité du milieu ayant un pH compris entre 3,4 et 5
- Le mécanisme de Fenton : oxydation des plaques bipolaires qui accélère la dégradation de l'AME
- Les cycles de démarrage / arrêt de la pile qui entrainent des surtensions dans la pile et des dégradations accélérées des composants

Afin de limiter l'impact de ces phénomènes sur les plaques bipolaires métalliques, la fonctionnalisation du film passif des plaques métalliques est une solution envisagée qui doit

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

permettre de protéger la plaque tout en améliorant la conductivité de surface. Les premières recherches ont été concentrées sur les plaques en acier inoxydable. Le film passif de ces matériaux composé majoritairement d'oxyde de chrome est bien connu pour sa capacité à protéger l'acier de la corrosion. Cependant, les surtensions que subissent les plaques bipolaires entrainent une transpassivation du chrome qui entraine la dissolution du film passif. La recherche s'oriente donc plutôt vers des plaques bipolaires en titane plus stable à haut potentiel.

Il est connu que le titane forme un film passif à sa surface qui est particulièrement stable chimiquement, le TiO_2. Pour que cet oxyde ait des performances suffisantes pour l'application visée, il est nécessaire d'améliorer sa conductivité électrique et sa RCI avec la GDL. Pour cela, deux approches sont étudiées :

- La première consiste à doper l'oxyde avec un élément ayant une valence supérieure au titane afin d'augmenter la concentration en porteurs de charge. L'objectif est de garder l'aspect passif du TiO_2 et de le doper à l'instar d'un semiconducteur. Dans ce sens, le tantale apparait comme un bon candidat grâce à sa stabilité chimique dans le milieu de la pile et sa capacité à apporter des électrons libres.
- La seconde stratégie est de chercher à modifier la structure de bande et de diminuer la valeur du gap de l'oxyde. Cela peut se faire en ajoutant de l'azote qui augmente la proportion de liaisons métalliques et permet de se rapprocher de la structure d'un nitrure de titane.

Les différents films passifs étant simulés par un revêtement, il est aussi envisagé d'avoir recours à ce revêtement pour permettre de couvrir des substrats différents, qui permettent de satisfaire les exigences de la plaque bipolaire.

Le chapitre suivant est dédié au procédé PVD qui est mis en œuvre pour réaliser les dépôts. La technique est décrite dans son ensemble et étape par étape afin de maitriser l'ensemble du procédé permettant de réaliser des revêtements reproductibles et performants. Enfin, les méthodes et outils de caractérisation sont décrits à la fin du chapitre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

1.5 Références

[AnhH12] ANH HUY, HUYNH ; ARADI, BÁLINT ; FRAUENHEIM, THOMAS ; DEÁK, PETER: Comparison of Nb- and Ta-doping of anatase TiO $_2$ for transparent conductor applications. In: *Journal of Applied Physics* vol. 112 (2012), Nr. 1, p. 016103

[Alsa00] AL-SALIM, N. I. ; BAGSHAW, S. A. ; BITTAR, A. ; KEMMITT, T. ; MCQUILLAN, A. M. ; RYAN, M. J.: Characterisation and Activity of Sol-Gel-Prepared TiO2 Photocatalysts Modified with Ca, Sr or Ba Ion Additives. In: *Journal of Materails Chemistry* vol. 10 (2000), p. 2358-2363

[Aukl04] AUKLAND, NEIL ; BOUDINA, ABDELLAH ; EDDY, DAVID S. ; MANTESE, JOSEPH V. ; THOMPSON, MARGARITA P. ; WANG, SIMON S.: Alloys that form conductive and passivating oxides for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates. In: *Journal of Materials Research* vol. 19 (2004), Nr. 6, p. 1723-1729

[Asri17] ASRI, NUR FAWWAZ ; HUSAINI, TEUKU ; SULONG, ABU BAKAR ; MAJLAN, EDY HERIANTO ; DAUD, WAN RAMLI WAN: Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 42 (2017), Nr. 14, p. 9135-9148

[Asse07] ASSELIN, EDOUARD ; AHMED, TAWFIK M. ; ALFANTAZI, AKRAM: Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. In: *Corrosion Science* vol. 49 (2007), Nr. 2, p. 694-710

[Bard47] BARDEEN, JOHN: Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. In: *Physical Review* vol. 71 (1947), Nr. 10, p. 717-727

[Bata10] BATAILLON, C. ; BOUCHON, F. ; CHAINAIS-HILLAIRET, C. ; DESGRANGES, C. ; HOARAU, E. ; ET AL.: Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository. In: *Electrochimica Acta* vol. 55 (2010), Nr. 15, p. 4451-4467

[Boeri07] BOERI, LILIA ; BACHELET, GIOVANNI B. ; GIANTOMASSI, MATTEO ; ANDERSEN, OLE K.: Electron-phonon interaction in graphite intercalation compounds. In: *Physical Review B* vol. 76 (2007), Nr. 6, p. 064510

[Badw14] BADWAL, SUKHVINDER P. S. ; GIDDEY, SARBJIT S. ; MUNNINGS, CHRISTOPHER ; BHATT, ANAND I. ; HOLLENKAMP, ANTHONY F.: Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. In: *Frontiers in Chemistry* vol. 2 (2014)

[Bhos19] BHOSALE, AMIT C. ; RENGASWAMY, RAGHUNATHAN: Interfacial contact resistance in polymer electrolyte membrane fuel cells: Recent developments and challenges. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 115 (2019), p. 109351

[Bai20] BAI, XUEHAN ; SHI, XINGLING ; XU, LINGLI ; HUANG, FEI ; ZHENG, CHUANBO ; XU, LIN ; LI, BOXUAN ; WANG, QINGLIANG: Effects of hydrothermal treatment on physicochemical and anticorrosion properties of titanium nitride coating on pure titanium. In: *Applied Surface Science* vol. 507 (2020), p. 145030

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Burn85] BURNS, GERALD: Solid State Physics. In: *Solid State Physics*. Academic Press., 1985 — ISBN 978-0-12-146070-9, p. 339-40

[Bi21] BI, JUN ; YANG, JINMENG ; LIU, XIAOXIANG ; WANG, DONGDONG ; YANG, ZHAOYI ; LIU, GAOYANG ; WANG, XINDONG: Development and evaluation of nitride coated titanium bipolar plates for PEM fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 (2021), Nr. 1, p. 1144-1154

[Cast19] CASTANHEIRA, L. ; BEDOUET, M. ; KUCERNAK, A. ; HINDS, G.: Influence of microporous layer on corrosion of metallic bipolar plates in fuel cells. In: *Journal of Power Sources* vol. 418 (2019), p. 147-151

[Chap06] CHAPPE, J. M. ; MARTIN, N. ; LINTYMER, J. ; GAVOILLE, J. ; TAKADOUM, J. ; STHAL, F.: Propriétés colorimétriques de couches minces d'oxynitrures de titane élaborées par pulvérisation cathodique réactive. In: *Matériaux & Techniques* vol. 94, EDP Sciences (2006), Nr. 1, p. 31-37

[Cheng07] CHENG, XUAN ; SHI, ZHENG ; GLASS, NANCY ; ZHANG, LU ; ZHANG, JIUJUN ; ET AL.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. In: *Journal of Power Sources* vol. 165 (2007), Nr. 2, p. 739-756

[Coll06] COLLIER, A ; WANG, H ; ZIYUAN, X ; ZHANG, J ; WILKINSON, D: Degradation of polymer electrolyte membranes. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 31 (2006), Nr. 13, p. 1838-1854

[Doe17] DOE, US: *Fuel Cell Technical Team Roadmap* : US Department of Energy, 2017

[Elfe21a] ELFERJANI, IMEN: *De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane: Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible*, INSA Lyon, Doctorat, 2021

[Elfe21b] ELFERJANI, I. ; SERRE, G. ; TER-OVANESSIAN, B. ; NORMAND, B.: A coupling approach between metallic bipolar plates corrosion and membrane chemical degradation in the proton exchange membrane fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 (2021), Nr. 63, p. 32226-32241

[Fruh20] FRÜHWIRT, PHILIPP ; KREGAR, AMBROŽ ; TÖRRING, JENS T. ; KATRAŠNIK, TOMAŽ ; GESCHEIDT, GEORG: Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* vol. 22 (2020), Nr. 10, p. 5647-5666

[Fall14] FALLAH, MILAD ; ZAMANI-MEYMIAN, MOHAMMAD-REZA ; RAHIMI, RAHMATOLLAH ; RABBANI, MAHBOUBEH: Effect of annealing treatment on electrical and optical properties of Nb doped TiO 2 thin films as a TCO prepared by sol–gel spin coating method. In: *Applied Surface Science* vol. 316 (2014), p. 456-462

[Grei12] GREINER, MARK T. ; CHAI, LILY ; HELANDER, MICHAEL G. ; TANG, WING-MAN ; LU, ZHENG-HONG: Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

State and Oxygen Vacancies. In: *Advanced Functional Materials* vol. 22 (2012), Nr. 21, p. 4557-4568

[Guil02] GUILLOT, J. ; JOUAITI, A. ; IMHOFF, L. ; DOMENICHINI, B. ; HEINTZ, O. ; ZERKOUT, S. ; MOSSER, A. ; BOURGEOIS, S.: Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiNxOy sputtered films. In: *Surface and Interface Analysis* vol. 33 (2002), Nr. 7, p. 577-582

[Gura20] GÜRAKAR, SIBEL ; OT, HAKAN ; HORZUM, SEYDA ; SERIN, TÜLAY: Variation of structural and optical properties of TiO2 films prepared by DC magnetron sputtering method with annealing temperature. In: *Materials Science and Engineering: B* vol. 262 (2020), p. 114782

[Gran80] GRANIER, BERNARD: Le diagramme de phase ternaire Ti-ON: Etude de la solution solide cubique TiO-TiN. In: *Rev. Int. Des Hautes Températures Des Réfractaires Française Vol 17* (1980)

[Gran82] GRANIER, B. ; CHATILLON, C. ; ALLIBERT, M.: Thermodynamic Activities in the Cubic Phase Ti-O-N by High-Temperature Mass Spectrometry. In: *Journal of the American Ceramic Society* vol. 65 (1982), Nr. 10, p. 465-469

[Grun20] GRUNBERG, FRANÇOIS: *Ces taxis qui roulent à l'hydrogène*. URL https://www.paris.fr/pages/ces-taxis-qui-roulent-a-l-hydrogene-7115. - abgerufen am 2022-11-29

[Guil00] GUILLOT, JEROME: *Couches minces d'oxynitrure de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique*

[Gusev01] GUSEV, ALEXANDR I ; REMPEL, ANDREJ A ; MAGERL, ANDREAS J: *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds*. Springer., 2001

[Gu08] GU, DE-EN ; YANG, BANG-CHAO ; HU, YONG-DA: V and N co-doped nanocrystal anatase TiO2 photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. In: *Catalysis Communications* vol. 9 (2008), Nr. 6, p. 1472-1476

[HaHa01] HANSEN, WILFORD N ; HANSEN, GALEN J: Standard reference surfaces for work function measurements in air. In: *Surface Science* vol. 481 (2001), Nr. 1-3, p. 172-184

[Henn13] HENNING, ALEX ; GÜNZBURGER, GINO ; JÖHR, RES ; ROSENWAKS, YOSSI ; BOZIC-WEBER, BILJANA ; ET AL.: Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline TiO_2 photoelectrodes. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* vol. 4 (2013), p. 418-428

[Hind15] HINDS, G. ; BRIGHTMAN, E.: Towards more representative test methods for corrosion resistance of PEMFC metallic bipolar plates. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 40 (2015), Nr. 6, p. 2785-2791

[Hind00] HINDS, DR GARETH: Corrosion of metallic bipolar plates for PEMFCs: towards a more representative test method.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Hong21] HONG, YUAN-YUAN ; WANG, XIAN-ZONG ; CADIEN, KEN ; LUO, JING-LI: Controlled Oxygen Incorporation in TiN Coatings via Heat Treatment for Applications in PEMFC Metallic Bipolar Plates. In: *Journal of The Electrochemical Society* vol. 168 (2021), Nr. 5, p. 051502

[Hito10] HITOSUGI, TARO ; YAMADA, NAOOMI ; NAKAO, SHOICHIRO ; HIROSE, YASUSHI ; HASEGAWA, TETSUYA: Properties of TiO2-based transparent conducting oxides. In: *physica status solidi (a)* vol. 207 (2010), Nr. 7, p. 1529-1537

[Jaou12] JAOUEN, T: Insulator at the ultrathin limit: electronic properties of MgO tunneling barriers (2012)

[Jin20] JIN, JIE ; HU, MENGLEI ; ZHAO, XIAOHUA: Investigation of incorporating oxygen into TiN coating to resist high potential effects on PEMFC bipolar plates in vehicle applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 45 (2020), Nr. 43, p. 23310-23326

[JoMo14] JOURDAN, MOHAMMED ; MOUNIR, HAMID: Compilation of Factors Affecting Durabilié at Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

[Jeon00] JEON, MYUNG SEOK ; YOON, WOO SUG ; JOO, HYUNKU ; LEE, TAI KYU ; LEE, HUEN: Preparation and characterization of a nano-sized Mor Ti mixed photocatalyst (2000)

[Kim09] KIM, S. Y. ; HAN, D. H. ; KIM, J. N. ; LEE, J. J.: Titanium oxynitride films for a bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell prepared by inductively coupled plasma assisted reactive sputtering. In: *Journal of Power Sources* vol. 193 (2009), Nr. 2, p. 570-574

[Krys17] KRYSOVA, HANA ; MAZZOLINI, PIERO ; CASARI, CARLO S. ; RUSSO, VALERIA ; BASSI, ANDREA LI ; KAVAN, LADISLAV: Electrochemical Properties of Transparent Conducting Films of Tantalum-Doped Titanium Dioxide. In: *Electrochimica Acta* vol. 232 (2017), p. 44-53

[Kash18] KASHIWAYA, SHUN ; MORASCH, JAN ; STREIBEL, VERENA ; TOUPANCE, THIERRY ; JAEGERMANN, WOLFRAM ; KLEIN, ANDREAS: The Work Function of TiO2. In: *Surfaces* vol. 1 (2018), Nr. 1, p. 73-89

[Kuba09] KUBACKA, A. ; COLÓN, G. ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.: Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO2–anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts. In: *Catalysis Today* vol. 143 (2009), Nr. 3-4, p. 286-292

[Kund16] KUNDU, P. P. ; DUTTA, K.: 6 - Hydrogen fuel cells for portable applications. In: BALL, M. ; BASILE, A. ; VEZIROĞLU, T. N. (éd.): *Compendium of Hydrogen Energy*, *Woodhead Publishing Series in Energy*. Oxford : Woodhead Publishing, 2016 — ISBN 978-1-78242-364-5, p. 111-131

[Lavi12] LAVIGNE, OLIVIER ; ALEMANY-DUMONT, CATHERINE ; NORMAND, BERNARD ; BERTHON-FABRY, SANDRINE ; METKEMEIJER, RUDOLF: Thin chromium nitride PVD coatings on stainless steel for conductive component as bipolar plates of PEM fuel cells: Ex-situ and in-

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

situ performances evaluation. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 37 (2012), Nr. 14, p. 10789-10797

[Lavi10] LAVIGNE, O. ; ALEMANY-DUMONT, C. ; NORMAND, B. ; DELICHÈRE, P. ; DESCAMPS, A.: Cerium insertion in 316L passive film: Effect on conductivity and corrosion resistance performances of metallic bipolar plates for PEM fuel cell application. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 205 (2010), Nr. 7, p. 1870-1877

[Land93] LANDOLT, D.: Passivité des métaux. In: *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes., 1993, p. 207-249

[Letu01] LETURCQ, PHILIPPE: Semi-conducteurs de puissance unipolaires et mixtes (partie 1). In: *Techniques de l'Ingénieur* (2001)

[LiFu13] LI, SUNING ; FU, JIAJUN: Improvement in corrosion protection properties of TiO2 coatings by chromium doping. In: *Corrosion Science* vol. 68 (2013), p. 101-110

[Lee22] LEE, F.C. ; ISMAIL, M.S. ; INGHAM, D.B. ; HUGHES, K.J. ; MA, L ; LYTH, S.M. ; POURKASHANIAN, M.: Alternative architectures and materials for PEMFC gas diffusion layers: A review and outlook. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 166 (2022), p. 112640

[Li22] LI, TAO ; YAN, ZHI ; LIU, ZHENZHEN ; HE, MINGZHI ; YAN, YIGANG ; CHEN, YUNGUI: High corrosion resistance and surface conductivity of (Ti1-xCrx)N coating for titanium bipolar plate. In: *Corrosion Science* vol. 200 (2022), p. 110256

[Li21] LI, TAO ; YAN, ZHI ; LIU, ZHENZHEN ; YAN, YIGANG ; CHEN, YUNGUI: Surface microstructure and performance of TiN monolayer film on titanium bipolar plate for PEMFC. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 (2021), Nr. 61, p. 31382-31390

[Li01] LI, M.C. ; ZENG, C.L. ; LIN, H.C. ; CAO, C.N.: Electrochemical corrosion behaviour of type 316 stainless steel in acid media containing fluoride ions. In: *British Corrosion Journal* vol. 36 (2001), Nr. 3, p. 179-183

[Mano17] MANOVA, DARINA ; ARIAS, LINA FRANCO ; HOFELE, AXEL ; ALANI, IVO ; KLEIMAN, ARIEL ; ET AL.: Nitrogen incorporation during PVD deposition of TiO 2 :N thin films. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 312 (2017), p. 61-65

[Mcca10] MCCAFFERTY, E.: *Introduction to corrosion science*. New York : Springer, 2010 — ISBN 978-1-4419-0454-6

[Metz22] METZGER, NATHAN ; LI, XIANGLIN: Technical and Economic Analysis of Fuel Cells for Forklift Applications. In: *ACS Omega* vol. 7 (2022), Nr. 22, p. 18267-18275

[Mass92] MASSIANI, Y. ; GRAVIER, P. ; CROUSIER, J. P. ; FEDRIZZI, L. ; DAPOR, M. ; MICHELI, V. ; ROUX, L.: Effects of ion beam implantation on the corrosion behaviour of TiN-coated Ti-6Al-4V alloy. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 52 (1992), Nr. 2, p. 159-167

[Mazz15] MAZZOLINI, P. ; GONDONI, P. ; RUSSO, V. ; CHRASTINA, D. ; CASARI, C. S. ; LI BASSI, A.: Tuning of Electrical and Optical Properties of Highly Conducting and Transparent Ta-

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Doped TiO $_2$ Polycrystalline Films. In: *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 119 (2015), Nr. 13, p. 6988-6997

[Mill12] MILLET, YVON: *Corrosion du titane et de ses alliages : Oxydation du titane | Techniques de l'Ingénieur*. URL https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.insa-lyon.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/corrosion-du-titane-et-de-ses-alliages-cor320/oxydation-du-titane-cor320niv10004.html. - abgerufen am 2021-05-04. — Techniques ingénieur

[Mass90] MASSIANI, Y. ; MEDJAHED, A. ; GRAVIER, P. ; ARGÈME, L. ; FEDRIZZI, L.: Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering. In: *Thin Solid Films* vol. 191 (1990), Nr. 2, p. 305-316

[Neub13] NEUBERT, M. ; CORNELIUS, S. ; FIEDLER, J. ; GEBEL, T. ; LIEPACK, H. ; KOLITSCH, A. ; VINNICHENKO, M.: Overcoming challenges to the formation of high-quality polycrystalline TiO $_2$:Ta transparent conducting films by magnetron sputtering. In: *Journal of Applied Physics* vol. 114 (2013), Nr. 8, p. 083707

[Norm95] NORMAND, B ; PIERRE, A ; PAGETTI, J: Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputtered-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H2SO4 solution, p. 13

[Nie09] NIE, XILIANG ; ZHUO, SHUPING ; MAENG, GLORIA ; SOHLBERG, KARL: Doping of TiO 2 Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. In: *International Journal of Photoenergy* vol. 2009 (2009), p. 1-22

[Oliv14] OLIVEIRA, V. M. C. A. ; AGUIAR, C. ; VAZQUEZ, A. M. ; ROBIN, A. ; BARBOZA, M. J. R.: Improving corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. In: *Corrosion Science* vol. 88 (2014), p. 317-327

[Okam72] OKAMOTO, GO: Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function (1972)

[Osor08] OSORIO-GUILLÉN, JORGE ; LANY, STEPHAN ; ZUNGER, ALEX: Atomic Control of Conductivity Versus Ferromagnetism in Wide-Gap Oxides Via Selective Doping: V, Nb, Ta in Anatase TiO2. In: *Physical Review Letters* vol. 100 (2008), Nr. 3, p. 036601

[Poui97] POUILLEAU, J. ; DEVILLIERS, D. ; GARRIDO, F. ; DURAND-VIDAL, S. ; MAHÉ, E.: Structure and composition of passive titanium oxide films. In: *Materials Science and Engineering: B* vol. 47 (1997), Nr. 3, p. 235-243

[Porte83] PORTE, LOUIS ; ROUX, LAURENT ; HANUS, JEAN: Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiNx. In: *Physical Review B* vol. 28, American Physical Society (1983), Nr. 6, p. 3214-3224

[Payne17] PAYNE, D. T. ; ZHANG, Y. ; PANG, C. L. ; FIELDING, H. H. ; THORNTON, G.: Creating Excess Electrons at the Anatase TiO2(101) Surface. In: *Topics in Catalysis* vol. 60 (2017), Nr. 6-7, p. 392-400

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Qi13] QI, DONG-CHEN ; BARMAN, ARKAJIT ROY ; DEBBICHI, LAMJED ; DHAR, S. ; SANTOSO, IMAN ; ET AL.: Cationic vacancies and anomalous spectral-weight transfer in Ti 1 − x Ta x O 2 thin films studied via polarization-dependent near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *Physical Review B* vol. 87 (2013), Nr. 24, p. 245201

[Roy12] ROY BARMAN, A. ; ANNADI, A. ; GOPINADHAN, K. ; LÚ, W. M. ; ARIANDO ; DHAR, S. ; VENKATESAN, T.: Interplay between carrier and cationic defect concentration in ferromagnetism of anatase Ti $_{1-x}$ Ta $_{x}$ O $_{2}$ thin films. In: *AIP Advances* vol. 2 (2012), Nr. 1, p. 012148

[Rahi16] RAHIMI, NAZANIN ; PAX, RANDOLPH A. ; GRAY, EVAN MACA.: Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications. In: *Progress in Solid State Chemistry* vol. 44 (2016), Nr. 3, p. 86-105

[Rusy12] RUSYDI, A. ; DHAR, S. ; BARMAN, A. ROY ; ARIANDO ; QI, D.-C. ; ET AL.: Cationic-vacancy-induced room-temperature ferromagnetism in transparent, conducting anatase Ti $_{1-x}$ Ta $_{x}$ O $_{2}$ (x ∼0.05) thin films. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol. 370 (2012), Nr. 1977, p. 4927-4943

[Rang15] RANGEL-VÁZQUEZ, I. ; DEL ANGEL, G. ; BERTIN, V. ; GONZÁLEZ, F. ; VÁZQUEZ-ZAVALA, A. ; ET AL.: Synthesis and characterization of Sn doped TiO2 photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. In: *Journal of Alloys and Compounds* vol. 643 (2015), p. S144-S149

[Recl98] RECLARU, L. ; MEYER, J.-M.: Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. In: *Biomaterials* vol. 19 (1998), Nr. 1-3, p. 85-92

[Ragh22] RAGHAV, ABHISHEK ; HONGO, KENTA ; MAEZONO, RYO ; PANDA, EMILA: Electronic structure and effective mass analysis of doped TiO 2 (anatase) systems using DFT+ U. In: *Computational Materials Science* vol. 214 (2022), p. 111714

[Ren20] REN, PENG ; PEI, PUCHENG ; LI, YUEHUA ; WU, ZIYAO ; CHEN, DONGFANG ; HUANG, SHANGWEI: Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions. In: *Progress in Energy and Combustion Science* vol. 80 (2020), p. 100859

[Ranj17] RANJAN, RAHUL ; PRAKASH, ASIT ; SINGH, ARJUN ; SINGH, ANAND ; GARG, ASHISH ; GUPTA, RAJU KUMAR: Spiro-OMeTAD free perovskite solar cells. In: *Journal of Materials Chemistry A* (2017), p. 26

[Rade11] RADECKA, M. ; PAMULA, E. ; TRENCZEK-ZAJAC, A. ; ZAKRZEWSKA, K. ; BRUDNIK, A. ; KUSIOR, E. ; KIM-NGAN, N. -T. H. ; BALOGH, A. G.: Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiNxOy thin films. In: *Solid State Ionics, Proceedings of the 17th International Conference on Solid State Ionics*. vol. 192 (2011), Nr. 1, p. 693-698

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[SaBo20] SACHER, PIERRE ; BODINEAU, LUC: *Rendement de la chaîne hydrogène* (Fiche technique) : ADEME, 2020

[Schr05] Contact Resistance and Schottky Barriers. In: SCHRODER, D. K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005 — ISBN 978-0-471-73906-7, p. 127-184

[ScLo00] SCHULTZE, J.W. ; LOHRENGEL, M.M.: Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. In: *Electrochimica Acta* vol. 45 (2000), Nr. 15-16, p. 2499-2513

[Su15] SU, LIUMEI ; FAN, XING ; CAI, GEMEI ; LIU, HUASHAN ; JIN, ZHANPENG: Phase relations, crystal structure, and phase transformation of In 1−x Nb 1−x Ti 2x O 4 (0 ≤ x < 0.45) in In 2 O 3 –Nb 2 O 5 –TiO 2 system. In: *Journal of Alloys and Compounds* vol. 651 (2015), p. 97-105

[Shan76] SHANNON, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* vol. 32, International Union of Crystallography (1976), Nr. 5, p. 751-767

[Shir01] SHIRAISHI, MASASHI ; ATA, MASAFUMI: Work function of carbon nanotubes. In: *Carbon* vol. 39 (2001), Nr. 12, p. 1913-1917

[ShJu20] SHINDE, PRAGATI A. ; JUN, SEONG CHAN: Review on Recent Progress in the Development of Tungsten Oxide Based Electrodes for Electrochemical Energy Storage. In: *ChemSusChem* vol. 13 (2020), Nr. 1, p. 11-38

[Smith98] SMITH, J. R. ; WALSH, F. C. ; CLARKE, R. L.: Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex® materials. In: *Journal of Applied Electrochemistry* vol. 28 (1998), Nr. 10, p. 1021-1033

[Staf19] STAFFELL, IAIN ; SCAMMAN, DANIEL ; VELAZQUEZ ABAD, ANTHONY ; BALCOMBE, PAUL ; DODDS, PAUL E. ; EKINS, PAUL ; SHAH, NILAY ; WARD, KATE R.: The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. In: *Energy & Environmental Science* vol. 12 (2019), Nr. 2, p. 463-491

[Sun23] SUN, HU ; XU, ZHU-TIAN ; ZHANG, DI: First-principles calculations to investigate doping effects on electrical conductivity and interfacial contact resistance of TiO2. In: *Applied Surface Science* vol. 614 (2023), p. 156202

[Tang06] TANG, HAO ; QI, ZHIGANG ; RAMANI, MANIKANDAN ; ELTER, JOHN F.: PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. In: *Journal of Power Sources* vol. 158 (2006), Nr. 2, p. 1306-1312

[Tren09] TRENCZEK-ZAJAC, A. ; RADECKA, M. ; ZAKRZEWSKA, K. ; BRUDNIK, A. ; KUSIOR, E. ; BOURGEOIS, S. ; DE LUCAS, M. C. MARCO ; IMHOFF, L.: Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

In: *Journal of Power Sources*, *XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008*. vol. 194 (2009), Nr. 1, p. 93-103

[Usin22] USINE, NOUVELLE: *Tout savoir sur le train à hydrogène d'Alstom*. URL https://www.usinenouvelle.com/article/feuilleton-sur-le-train-a-hydrogene-d-alstom.N2036427. - abgerufen am 2022-11-29. — Usine nouvelle

[Vaz03] VAZ, F. ; CERQUEIRA, P. ; REBOUTA, L. ; NASCIMENTO, S.M.C. ; ALVES, E. ; GOUDEAU, PH. ; RIVIÈRE, J.P.: Preparation of magnetron sputtered TiNxOy thin films. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 174-175 (2003), p. 197-203

[Vand03] VANDERAH, T.A ; ROTH, R.S ; SIEGRIST, T ; FEBO, W ; LOEZOS, J.M ; WONG-NG, W: Subsolidus phase equilibria and crystal chemistry in the system BaO–TiO2–Ta2O5. In: *Solid State Sciences* vol. 5 (2003), Nr. 1, p. 149-164

[WaEr99] WALDNER, PETER ; ERIKSSON, GUNNAR: Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen. In: *Calphad* vol. 23 (1999), Nr. 2, p. 189-218

[Wilb16] WILBERFORCE, TABBI ; ALASWAD, A. ; PALUMBO, A. ; DASSISTI, M. ; OLABI, A.G.: Advances in stationary and portable fuel cell applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 41 (2016), Nr. 37, p. 16509-16522

[Wang21a] WANG, YANLI ; TAN, QIANYUN ; HUANG, BO: Synthesis and properties of novel N/Ta-co-doped TiO2 coating on titanium in simulated PEMFC environment. In: *Journal of Alloys and Compounds* vol. 879 (2021), p. 160470

[Wu90] WU, H. Z. ; CHOU, T. C. ; MISHRA, A. ; ANDERSON, D. R. ; LAMPERT, J. K. ; GUJRATHI, S. C.: Characterization of titanium nitride thin films. In: *Thin Solid Films* vol. 191 (1990), Nr. 1, p. 55-67

[Whit16] WHITELEY, MICHAEL ; DUNNETT, SARAH ; JACKSON, LISA: Failure Mode and Effect Analysis, and Fault Tree Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 41 (2016), Nr. 2, p. 1187-1202

[Will82] WILLIAMS, R.H.: Surface defects on semiconductors. In: *Surface Science* vol. 132 (1982), p. 122-142

[Wang18a] WANG, SHUO ; LIU, BAO ; ZHU, YU ; MA, ZIRUI ; LIU, BEIBEI ; MIAO, XU ; MA, RUIXIN ; WANG, CHENGYAN: Enhanced performance of TiO2-based perovskite solar cells with Ru-doped TiO2 electron transport layer. In: *Solar Energy* vol. 169 (2018), p. 335-342

[Wang18b] WANG, XIAN-ZONG ; MUNESHWAR, TRIRATNA P. ; FAN, HONG-QIANG ; CADIEN, KEN ; LUO, JING-LI: Achieving ultrahigh corrosion resistance and conductive zirconium oxynitride coating on metal bipolar plates by plasma enhanced atomic layer deposition. In: *Journal of Power Sources* vol. 397, Elsevier (2018), p. 32-36

[Wang21b] WANG, HAIBIN ; ZHAO, CHUN ; YIN, LI ; LI, XINJIAN ; TU, XIN ; LIM, ENG GEE ; LIU, YINA ; ZHAO, CE ZHOU: W-doped TiO2 as electron transport layer for high performance solution-

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

processed perovskite solar cells. In: *Applied Surface Science* vol. 563 (2021), p. 150298

[Xu20] XU, ZHUTIAN ; QIU, DIANKAI ; YI, PEIYUN ; PENG, LINFA ; LAI, XINMIN: Towards mass applications: A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC. In: *Progress in Natural Science: Materials International* vol. 30 (2020), Nr. 6, p. 815-824

[Xuan21] XUAN, JUNJI ; XU, LIKUN ; BAI, SHUANGFENG ; ZHAO, TING ; XIN, YONGLEI ; ZHANG, GUODONG ; XUE, LILI ; LI, LI: Influence of temperature on corrosion behavior, wettability, and surface conductivity of 304 stainless steel in simulated cathode environment of proton exchange membrane fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 (2021), Nr. 44, p. 22920-22931

[Yama09] YAMADA, NAOOMI ; HITOSUGI, TARO ; KASAI, JUNPEI ; HOANG, NGOC LAM HUONG ; NAKAO, SHOICHIRO ; HIROSE, YASUSHI ; SHIMADA, TOSHIHIRO ; HASEGAWA, TETSUYA: Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO2 polycrystalline films on glass. In: *Journal of Applied Physics* vol. 105 (2009), Nr. 12, p. 123702

[Yu12] YU, YI ; LI, HUI ; WANG, HAIJIANG ; YUAN, XIAO-ZI ; WANG, GUANGJIN ; PAN, MU: A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies. In: *Journal of Power Sources* vol. 205 (2012), p. 10-23

[Zhu06] ZHU, JIEFANG ; CHEN, FENG ; ZHANG, JINLONG ; CHEN, HAIJUN ; ANPO, MASAKAZU: Fe3+-TiO2 photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* vol. 180 (2006), Nr. 1-2, p. 196-204

[Zhang11] ZHANG, DONGMING ; DUAN, LIANGTAO ; GUO, LU ; WANG, ZAIYI ; ZHAO, JUN ; TUAN, WEI-HSING ; NIIHARA, KOICHI: TiN-coated titanium as the bipolar plate for PEMFC by multi-arc ion plating. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 36 (2011), Nr. 15, p. 9155-9161

[Zhao21] ZHAO, JUNJIE ; TU, ZHENGKAI ; CHAN, SIEW HWA: Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review. In: *Journal of Power Sources* vol. 488 (2021), p. 229434

[Zhu20] ZHU, FENGJUAN ; LUO, LIUXUAN ; WU, AIMING ; WANG, CHAO ; CHENG, XIAOJING ; ET AL.: Improving the High-Current-Density Performance of PEMFC through Much Enhanced Utilization of Platinum Electrocatalysts on Carbon. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (2020)

[Zhou18] ZHOU, J. ; SHUKLA, S. ; PUTZ, A. ; SECANELL, M.: Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance. In: *Electrochimica Acta* vol. 268 (2018), p. 366-382

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 2 : Procédés expérimentaux et méthodes de caractérisation

2.1 Introduction 74

2.2 La technologie de pulvérisation cathodique magnétron 74

2.2.1 Procédé de dépôt par voie physique (PVD) 75

2.2.2 La pulvérisation cathodique magnétron 76

2.2.2.1 Pulvérisation de la cible 78

2.2.3 Morphologie et croissance des dépôts 79

2.2.3.1 Microstructure du film 79

2.2.3.1.1 Modélisation théorique 79

2.2.3.1.2 Cas pratique (Rotation et effet d'ombrage 81

2.2.3.1.3 La cathode magnétron 83

2.2.3.2 Contraintes résiduelles 84

2.3 Description des étapes du dépôt PVD 85

2.3.1 Les étapes du dépôt par pulvérisation magnétron 85

2.3.1.1 Nettoyage des substrats 85

2.3.1.2 Dégazage de l'enceinte sous vide 86

2.3.1.3 Dégapage 87

2.3.1.4 Pré-pulvérisation 87

2.3.2 Pulvérisation réactive 88

2.3.2.1 Dépôt de TiO_2:Ta 88

2.3.2.1.1 Matériel utilisé 88

2.3.2.1.2 Simulation des vitesses de dépôt en mode métallique 89

2.3.2.1.3 La pulvérisation réactive et la régulation optique 92

2.3.2.2 Dépôt d'oxynitrure de titane 94

2.3.2.2.1 Matériel utilisé 94

2.4 Méthodes de caractérisation 95

2.4.1 Analyse de la composition chimique 95

2.4.2 Analyse de la morphologie et de la microstructure 96

2.4.3 Mesures optoélectroniques 97

2.4.4 Mesures électriques 97

2.4.4.1 Mesure de la résistance de contact interfaciale (RCI) 98

2.4.5 Mesures électrochimiques 99

2.4.5.1 Mesures stationnaires 99

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

2.4.5.1.1 Voltampérométrie en circuit ouvert 99
2.4.5.1.2 Courbe de polarisation 99
2.4.5.1.3 Chronoampérométrie 100
2.4.5.2 Mesures transitoires 100
2.4.5.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique 100
2.4.5.2.2 Mesures de Mott-Schottky 101

2.5 Conclusions 102

2.6 Références 103

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1 Introduction

Les revêtements étudiés dans les chapitres III et IV ont été réalisés par technique de dépôt par voie physique en phase vapeur (PVD), plus précisément à partir du procédé par pulvérisation cathodique magnétron. C'est un outil qui permet d'élaborer des revêtements à l'échelle industrielle. Ici, cette technologie est utilisée pour étudier l'effet de la composition chimique sur les propriétés d'une couche mince dédiée à une application sur les plaques bipolaires de PEMFC. Ce chapitre a pour objectif la présentation détaillée du procédé PVD et des particularités de la pulvérisation cathodique magnétron.

L'objectif est de présenter la technologie et les caractéristiques des couches minces qu'elle permet d'obtenir. Ensuite, les différentes étapes du dépôt sont données, d'abord pour un cas général, puis en détaillant précisément les procédés expérimentaux pour chacun des deux types de dépôt utilisés dans ces travaux. Enfin, les méthodes expérimentales ayant permis de caractériser les dépôts sont présentées à la fin de ce chapitre.

2.2 La technologie de pulvérisation cathodique magnétron

Il existe de nombreuses techniques permettant de réaliser des films minces. La Figure 2.1 propose une classification des procédés de dépôt. Dans la famille des dépôts par voie sèche, nous nous intéressons aux dépôts par voies physiques et plus particulièrement à la pulvérisation cathodique magnétron qui a été utilisée pour ces travaux.

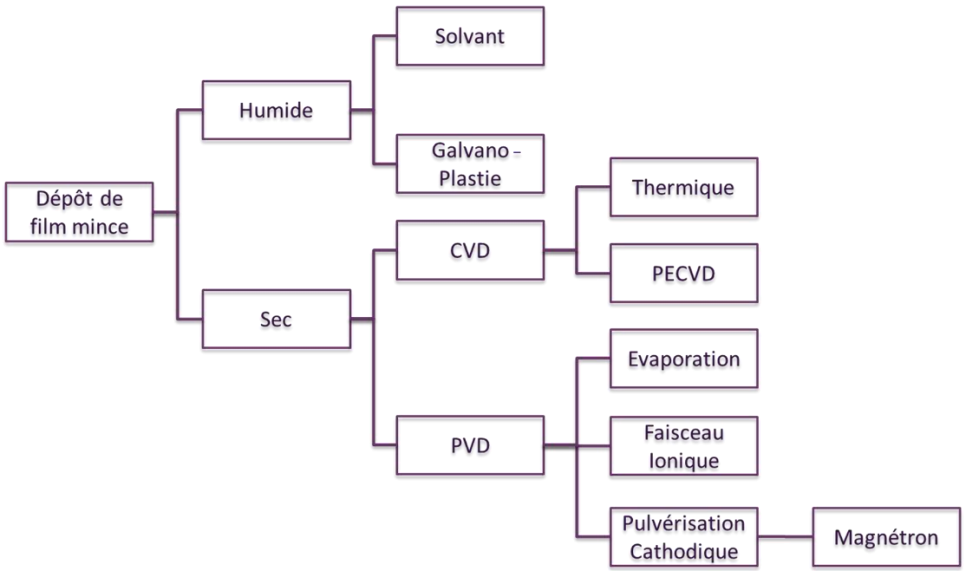

Figure 2.1 : Classification des procédés de dépôts de couches minces

Le principe général des techniques PVD consiste à mettre en phase gazeuse le matériau à déposer, à partir d'un solide ou d'un liquide, par le biais d'un processus physique (pulvérisation

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

ou évaporation). La vapeur ainsi générée forme un revêtement en se condensant sur les surfaces (parois interne de l'enceinte, substrat).

2.2.1 Procédé de dépôt par voie physique (PVD)

Une différence de potentiel appliquée entre une cible et les parois d'un réacteur dont l'atmosphère est raréfiée (10^{-4} à 10^{-2} mbar) entraine la création d'un plasma froid. Celui-ci est composé d'électrons, d'ions, de photons, d'atomes, de molécules dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet d'un champ électrique créé par une haute tension (plusieurs centaines de volts), les ions chargés positivement sont attirés par la cathode et percutent la cible. Ces espèces chargées transmettent leur énergie cinétique aux atomes de surface de la cible par des collisions élastiques et inélastiques et par dissipation de chaleur. Cette énergie se distribue autour du point d'impact sur les atomes de la cible par un mécanisme de collisions en cascade où certains atomes de surface peuvent alors être expulsés en emportant une fraction de l'énergie initiale. La cascade de collisions va principalement dissiper l'énergie initiale (environ 95%) sous forme de chaleur qui doit être évacuée par refroidissement actif à l'arrière de la cible. Un atome de surface est pulvérisé lorsque l'énergie qui lui est transférée est supérieure à la force de liaison des atomes voisins. Les atomes ainsi éjectés sont propulsés en grande partie perpendiculairement à la surface de la cible et se condensent sur les parois pour former le film mince [Poin98].

Au voisinage de la cathode et des parois, il se forme une zone de charge d'espace entre le plasma et ces électrodes. Il s'agit d'une réponse du plasma pour tenter de conserver sa neutralité électrique (densité d'ions # densité d'électrons). En pulvérisation magnétron, le plasma froid est hors équilibre car la température des électrons, des ions et des atomes diffère. Les ions et les atomes sont à une température similaire de celle du gaz ou de l'intérieur de la chambre de dépôt (quelques centaines de Kelvin), tandis que les électrons sont beaucoup plus chauds (quelques dizaines de milliers de Kelvin). L'évolution du potentiel électrique dans l'enceinte est schématisée sur la Figure 2.2. Lorsqu'un objet est placé dans ce genre de plasma, les électrons les plus chauds (qui sont les plus rapides) viennent polariser négativement la surface, repoussant alors les électrons les moins chauds et attirant les cations pour conserver la neutralité électrique globale du plasma. Cela a pour effet de créer rapidement une zone faiblement concentrée en cations par rapport aux électrons ce qui confère au plasma un potentiel positif (Vp) par rapport à l'anode [Poin98]. Les zones de chute de potentiel constituent des gaines autour des électrodes dont la largeur est de l'ordre de quelques millimètres [Petr12].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

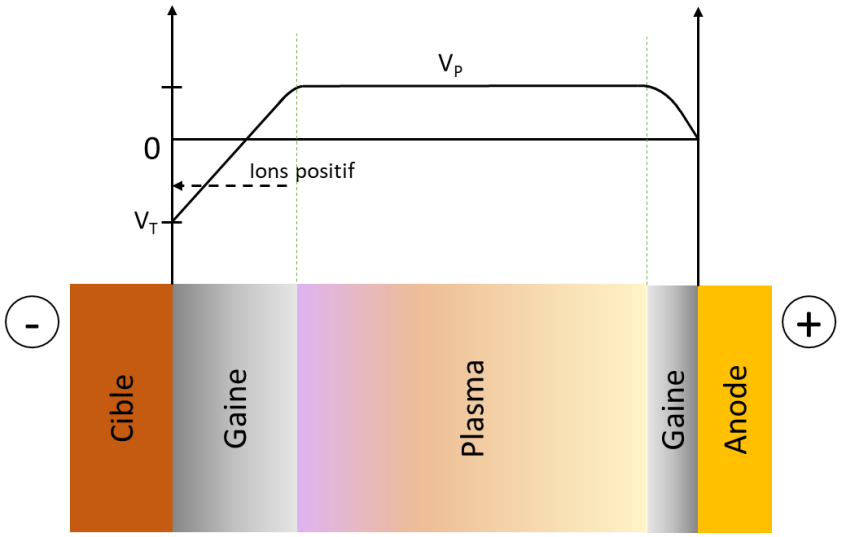

Figure 2.2 : Schéma de la distribution de potentiel entre l'anode et la cathode avec V_T le potentiel de la cible et V_P le potentiel du plasma

Lors de l'amorçage du plasma, le gaz introduit dans l'enceinte à vide n'est pas intégralement neutre, une très faible fraction du gaz est ionisée. Cette faible fraction ionisée suffit en général pour amorcer la décharge dans le gaz. La fraction ionisée est produite par des rayonnements ionisants naturels, comme la radioactivité ou les rayonnements cosmiques. Dans des cas plutôt rares de plasmas difficiles à amorcer, un dispositif d'émission thermoélectronique est ajouté.

L'impact des ions attirés par la cathode produit une émission d'électrons secondaires qui sont repoussés violement dans la gaine cathodique ce qui permet d'entretenir le plasma. Ces électrons ont une énergie cinétique suffisante pour ioniser un gaz neutre par collision. Les ions froids ainsi créés diffusent dans toutes les directions de l'espace. La trajectoire de certains les amènera à franchir le bord de la gaine cathodique, où à leur tour, ils seront accélérés vers la cible. Leur impact sur la cible produira alors de la pulvérisation, et l'émission d'électrons secondaires, permettant l'entretien du plasma.

2.2.2 La pulvérisation cathodique magnétron

La mise au point d'une configuration magnétron pour les cathodes, constitue une avancée majeure des années 1970. Il s'agit de l'installation d'un ensemble d'aimants au dos de la cathode qui engendre localement un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique devant la cathode. Ce champ magnétique piège les électrons secondaires émis par la cible et permet de confiner le plasma au voisinage de la cathode [Harp90]. La trajectoire spiralée des électrons au voisinage de la cible permet d'augmenter leur probabilité d'entrer en collision avec des atomes du gaz et de produire des ions. Sans champ magnétique, à basse pression, les électrons n'interagissent pas suffisamment avec le gaz et cela conduit rapidement à une extinction du plasma. Ce système magnétron a de nombreux avantages comme des tensions

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

de formation du plasma (tension de claquage) plus faibles (quelques centaines de volts), des pressions de travail plus faibles (7.10^{-4} mbar) [Todo14] et des densités de plasma plus élevées au voisinage de la cathode. La Figure 2.3 schématise la décharge magnétron avec les lignes de champs magnétiques qui piègent les électrons, participent à ioniser le gaz et augmentent la pulvérisation de la cible par les ions argon.

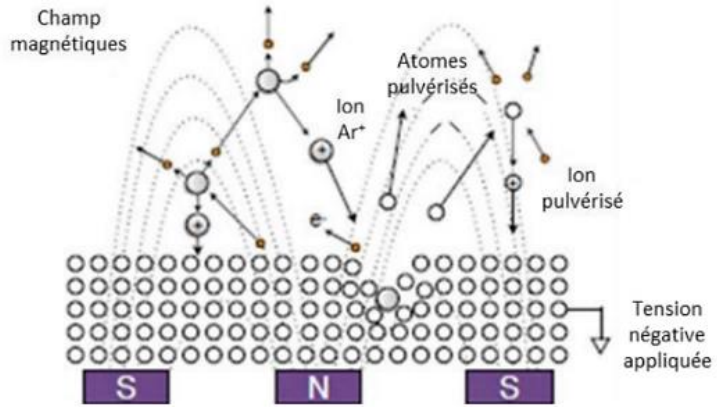

Figure 2.3 : Schématisation d'une décharge magnétron (Adapté de [Shay18])

Le libre parcours moyen des atomes et des ions dans l'enceinte est un paramètre important des dépôts par pulvérisation cathodique. Les collisions dans le plasma d'une particule éjectée de la cible modifient son énergie cinétique et sa direction de propagation. Les atomes éjectés de la cible ont initialement des énergies de 10 à 100 eV mais ils sont progressivement ralentis et leurs directions de propagation sont modifiées par les collisions qu'ils subissent dans le gaz avant d'atteindre le substrat. La thermalisation correspond au moment où l'énergie cinétique est proche de la température du gaz dans l'enceinte (1/100 eV) [Ougi19]. Le bénéfice apporté par l'énergie potentielle des espèces dans la croissance des couches est alors perdu. De façon plutôt simple, la perte d'énergie des atomes rapides est estimée à 50 % à chaque collision. Ainsi, 8 à 10 collisions thermalisent complètement les atomes pulvérisés.

Le libre parcours moyen est le paramètre permettant d'estimer le nombre de collisions que subissent les particules avant d'atteindre le substrat. Le libre parcours moyen d'une particule peut être défini comme la vitesse de la particule divisée par la fréquence de collision. Cette dernière est dépendante de la pression de travail dans l'enceinte. La longueur du libre parcours moyen $\bar{l}$ peut être définie selon l'équation 2.1 :

$$\bar{l} = \frac{k * T}{\sqrt{2} * \pi * p * d_m^2} \tag{2.1}$$

Elle est fonction de la constante de Boltzmann k, la température T, de la pression p et diamètre de la molécule considérée d_m^2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Diminuer la pression permet d'augmenter le libre parcours moyen des particules. La Figure 2.4 présente les échelles de grandeur de libre parcours moyen en fonction de la pression. Pour une pression de travail d'environ 10^{-3} mbar, le libre parcours moyen est proche de la dizaine de centimètres pour des atomes à température ambiante mais comme les atomes sont pulvérisés avec une énergie plus élevée, le libre parcours moyen est en réalité plus important. Le paramètre de pression influe donc fortement sur les propriétés du film en croissance.

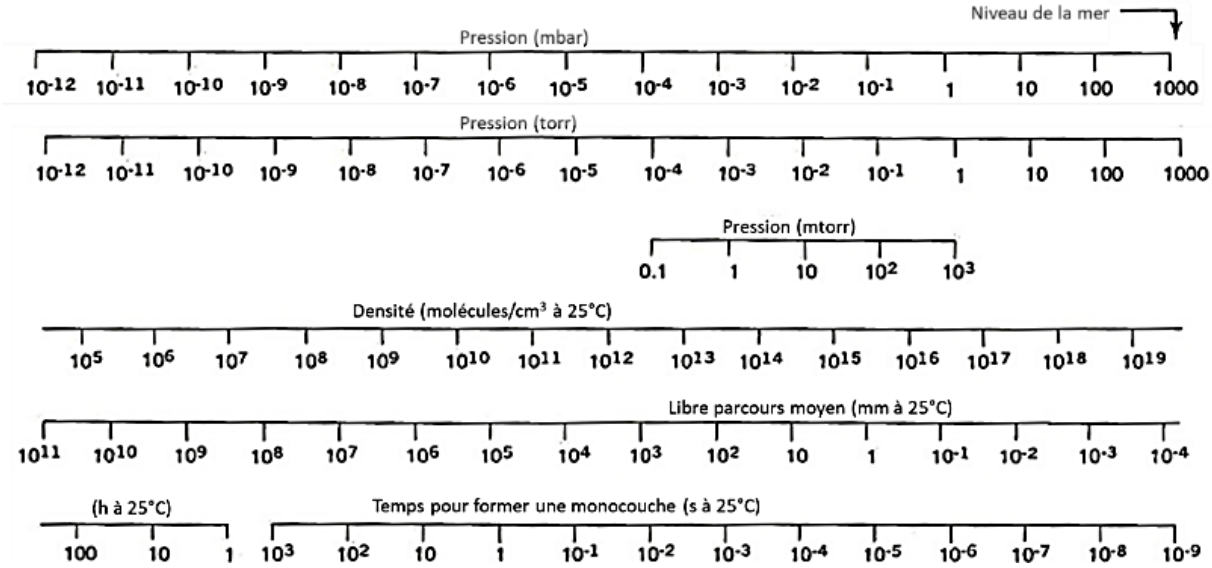

Figure 2.4 : Evolution de paramètres de dépôt en fonction de la pression [Russ75]

2.2.2.1 Pulvérisation de la cible

Pendant le dépôt, des espèces se condensent sur le substrat avec une énergie comprise entre une dizaine d'eV et une centaine d'eV pour le tantale ou le tungstène (Figure 2.5). Cette énergie entraine un échauffement des substrats à une température supérieure de celle de l'enceinte. Ce phénomène est loin d'être négligeable et peut avoir des effets indésirables sur le dépôt mais aussi sur le substrat si celui-ci est sensible à la chaleur (Ex : polymères). Cette augmentation de la température du substrat peut aussi avoir une influence sur le dépôt lui-même. Ainsi, les propriétés finales d'un dépôt comme le carbone peuvent ne pas être maitrisées à cause d'une augmentation non contrôlée de la température. Dans le cas de l'oxyde de titane, la température du substrat pendant le dépôt peut avoir un impact sur la cristallisation ou non [Qi13, Roy12, Rusy12]. Pour limiter l'échauffement des pièces à revêtir, il faut ajuster le flux des espèces que reçoit le substrat, en général au travers de la vitesse de dépôt. Refroidir l'atmosphère de la chambre à vide a assez peu d'effet mais est envisagé dans des cas très particuliers.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

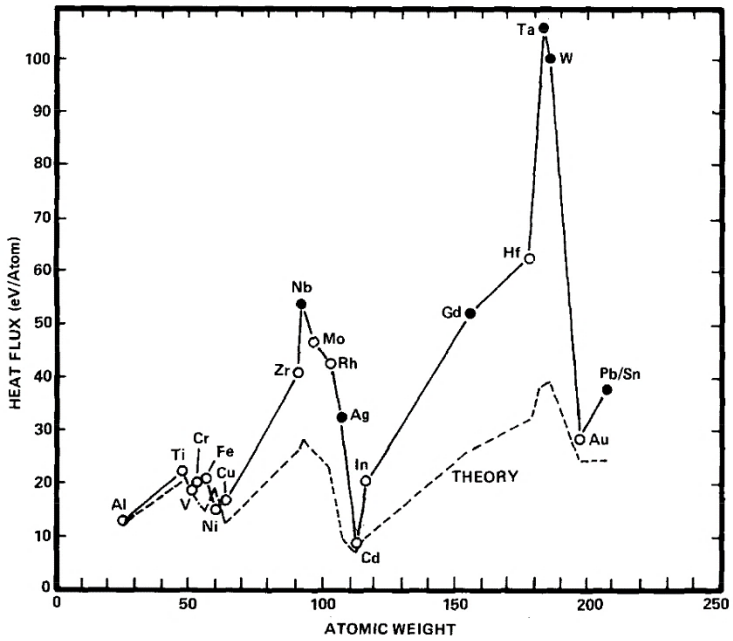

Figure 2.5 : Energie par atome condensé sur le film en croissance en fonction de la masse atomique de l'atome [ThLa84]

2.2.3 Morphologie et croissance des dépôts

2.2.3.1 Microstructure du film

2.2.3.1.1 Modélisation théorique

Des modèles décrivent la microstructure des dépôts en fonction des conditions de dépôt. Aux débuts du développement des dépôts par pulvérisation magnétron, des modèles simples ont été étudiés (Figure 2.6), basés notamment sur la température homologue T_h définie comme la température du substrat pendant le dépôt, divisée par la température de fusion du matériau déposé. Ce paramètre décrit la température pour laquelle l'activation thermique permet la mobilité des atomes. Différentes zones sont ainsi décrites théoriquement selon la microstructure de la couche obtenue. La première zone correspond à des $T_h < 0,3$ où l'énergie thermique n'est pas suffisante pour permettre la diffusion des atomes de surface. Cela rend le dépôt particulièrement colonnaire, globulaire et poreux. La zone 2 correspond à des T_h compris entre 0,3 et 0,5. La température du substrat permet aux atomes de surface d'avoir une mobilité notable et permet une réorganisation des atomes. Le dépôt est composé de grains colonnaires, à porosité plus faible entre les colonnes. Pour les T_h supérieures à 0,5, la diffusion en volume devient possible et permet une recristallisation du dépôt avec une microstructure dense avec de gros grains [Movc69].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

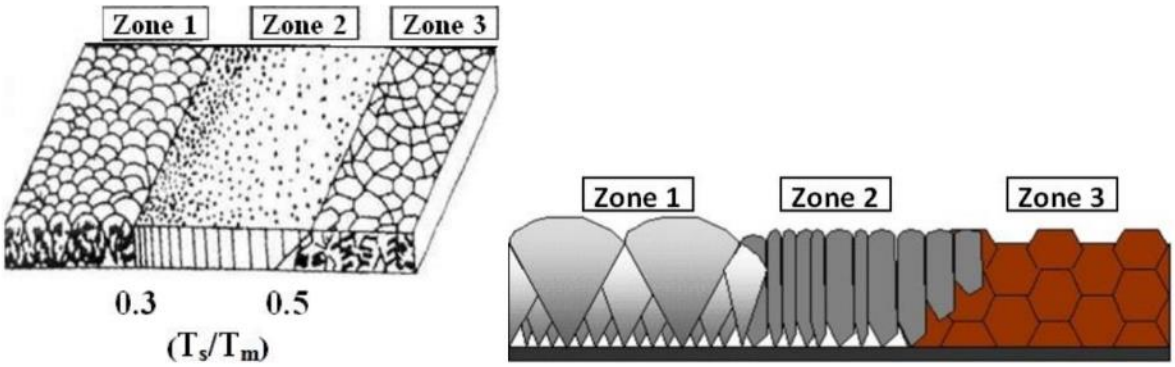

Figure 2.6 : Modèle de Movchan et Demchishin (1969) pour décrire la microstructure de couches minces [Kame15]

Ce modèle simpliste adapté aux dépôts par évaporation a été complété par Thornton en prenant en compte l'énergie cinétique importante des atomes pulvérisés (10-100 eV) et l'effet de la pression de dépôt sur l'énergie restante au moment de la condensation. La zone T est ajoutée entre les zones 1 et 2 où la diffusion des atomes est effective sur la surface du dépôt. Les films de cette zone sont denses, fibreux et peu rugueux. Une compétition entre les grains de différentes orientations cristallographiques a lieu. Certaines orientations croissent plus vite et prennent le pas sur d'autres. Cela conduit à des grains de formes coniques et un dépôt avec une orientation cristallographique préférentielle. Ces modèles sont mis en défaut quand on s'intéresse aux matériaux complexes (alliages, composés…), autres que les métaux purs.

Anders propose un diagramme encore plus élaboré de la microstructure et de l'épaisseur en fonction de la température généralisée et de l'énergie normalisée des atomes incidents [Ande10]. Le schéma de la Figure 2.7 est d'intérêt pour les procédés de dépôt PVD dont les espèces incidentes atteignent des énergies élevées comme le HiPIMS (High-Power Impulse Magnetron Sputtering) ou la pulvérisation magnétron assistée avec des sources de plasma auxiliaires. La température généralisée T* correspond à la somme de la température homologue plus la variation de température locale générée par l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface. Elle donne une indication sur la température en extrême surface du dépôt en croissance. L'énergie normalisée E* correspond au flux d'énergie des particules incidentes normalisée par la cohésion des atomes du dépôt et leur masse pour estimer l'impact des espèces incidentes sur le dépôt en croissance. Le dernier axe correspond à l'épaisseur nette et est un indicateur de la densité du dépôt qui est formé. Une valeur négative illustre le décapage du substrat dans ces conditions.

Ainsi le diagramme est divisé en différentes zones en fonction de la microstructure du dépôt :

- La zone I décrit une zone où le dépôt est peu dense et poreux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

- La zone T est une zone de transition entre un dépôt sous contraintes extensives ou compressives. La structure est fibreuse et mal définie.
- La zone II est formée à plus haute température et la microstructure des grains est colonnaire.
- La zone III est une zone où la température permet une recristallisation et contient des grains équiaxiaux.
- L'augmentation de l'énergie des particules incidentes augmente la densité des dépôts jusqu'à ce que cette énergie soit trop importante et entraine un décapage du substrat.

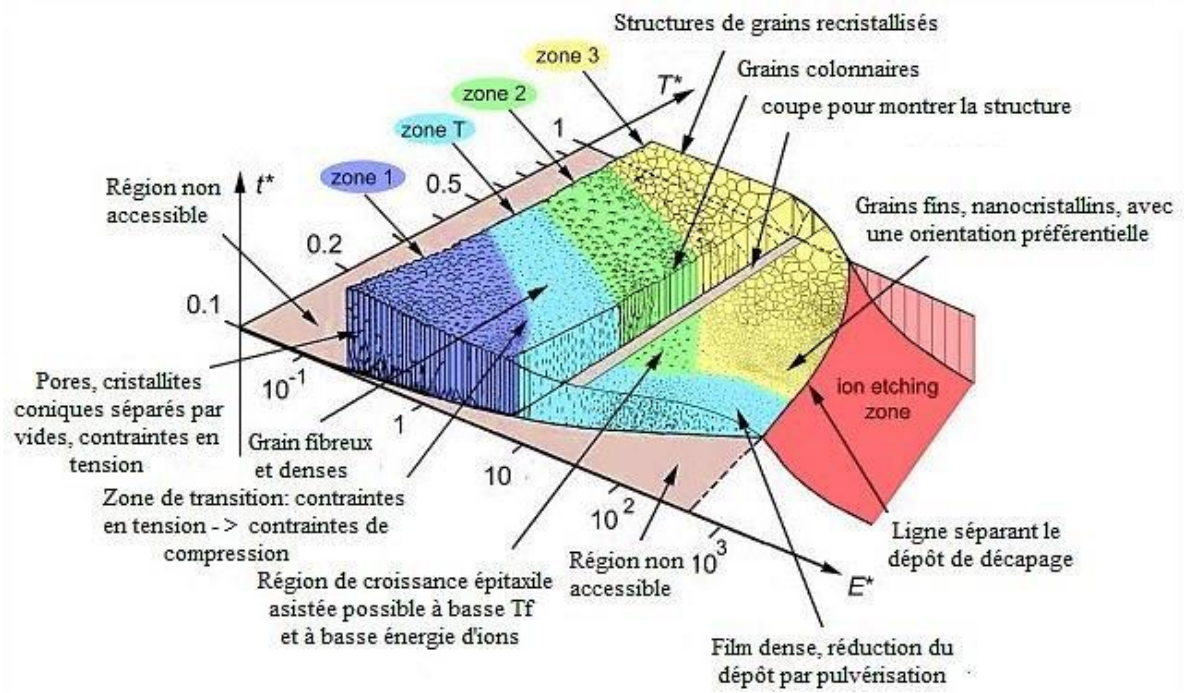

Figure 2.7 : Modèle de zone de microstructure selon Anders [Ande10] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, de la température du plasma, et de l'épaisseur totale du film

2.2.3.1.2 Cas pratique (Rotation et effet d'ombrage)

Bien que les modèles présentés soient intéressants pour montrer l'effet de certains paramètres de dépôt, ils ne considèrent pas certaines contraintes inhérentes à l'industrie : le dépôt en rotation et l'état de surface des pièces à revêtir. Dans l'optique de réduire les coûts et d'augmenter la production de pièces revêtues par PVD, les industriels ont cherché à augmenter le nombre de pièces par charge. La surface sur laquelle le dépôt est homogène étant inférieure aux dimensions de la cible, les dépôts avec des substrats statiques sont limités en termes de surface revêtue par charge. La solution la plus commune est de mettre les substrats en rotation au sein de l'enceinte sous vide pour augmenter les dimensions des surfaces revêtues. En fonction des pièces à revêtir, il est possible de mettre en œuvre une rotation simple, double (planétaire) ou triple.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette mise en rotation des substrats entraine des différences notables de morphologie et des propriétés de dépôts différentes par rapport à celles obtenues au dépôt en statique. En statique, les espèces arrivent sur le substrat avec une incidence moyenne normale à la surface ou alors très proche de la normale. Lorsque les substrats sont en rotation, l'angle d'incidence varie tout au long de la rotation. Cela entraine inévitablement des effets d'ombrage provoqués par la rugosité ou bien par la géométrie des plaques bipolaires. Par conséquent, les dépôts peuvent être moins denses que ceux réalisés dans une configuration idéale en statique et plus proches d'une microstructure de celle de la Zone 1 de la Figure 2.7 [BoSW74, Thor82].

Les effets d'ombrage ont une conséquence pratique sur le choix des substrats. Pour limiter le nombre de défauts et porosités débouchantes (pinholes) (Figure 2.8), il est nécessaire d'avoir peu de rugosité à la surface du substrat. Plus précisément, la rugosité doit avoir un rapport d'aspect le plus faible possible et il faut éviter la présence de particules à la surface du substrat comme des poussières faisant de l'ombre et masquant le substrat. Dans le cadre de revêtements pour des applications anticorrosion, ce point de la rugosité est essentiel puisque la qualité du recouvrement du dépôt influe beaucoup sur les performances de celui-ci. Le principal risque étant que les zones du substrat non couvertes entrainent un couplage galvanique avec le revêtement.

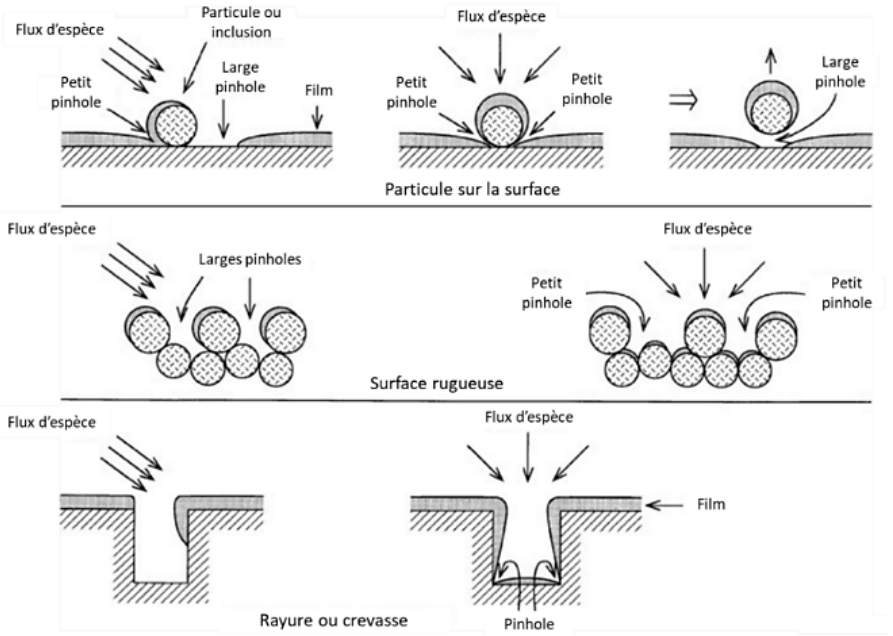

Figure 2.8 : Schéma des manques dans le revêtement provoqués par différents défauts de surface

Par simulation numérique, il est possible d'avoir une représentation de l'impact de la rugosité sur la croissance du dépôt. L'image de la Figure 2.9 ci-dessous est le résultat de l'une de ces simulations qui consiste à générer des particules se condensant sur une surface avec des incidences dont l'angle varie progressivement. La couleur des particules renseigne de leur angle

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

d'incidence. Ainsi, en seulement 2 balayages de l'ensemble des angles d'incidence, une rugosité est déjà visible sur la surface du dépôt simulée. Par ailleurs, le pinhole généré par le défaut du substrat se propage tout le long du dépôt et représente une voie permettant au milieu extérieur d'atteindre le substrat. Sur une pièce représentée en 3D avec une rayure, le pinhole se situe le long de la rayure.

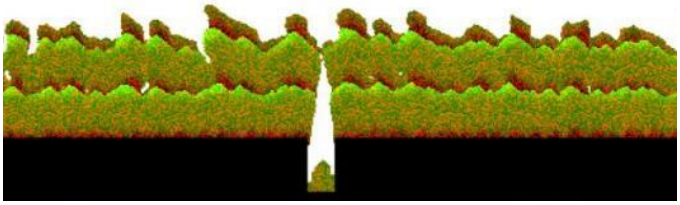

Figure 2.9 : Simulation d'un dépôt sur une surface présentant un défaut de type rayure

Un défaut comme une protubérance, un sillon de laminage ou une inclusion engendre une croissance du film avec un défaut de croissance tout autour de l'hétérogénéité. C'est le cas sur la Figure 2.10 [Panj20].

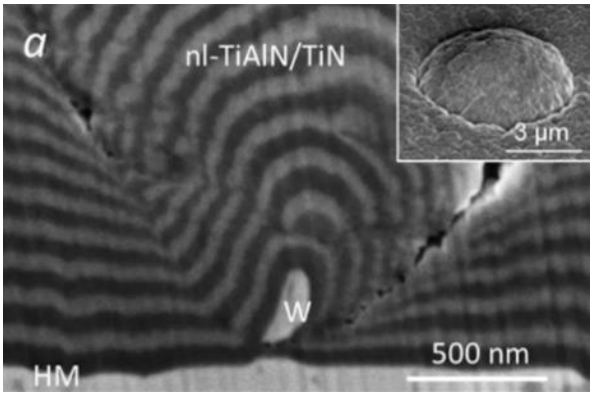

Figure 2.10 : Inclusion de tungstène qui engendre 2 pinholes le long du dépôt

2.2.3.1.3 La cathode magnétron

La nature des espèces arrivant sur le substrat a une incidence immédiate sur la microstructure de la couche mince. En particulier, le taux d'ionisation du plasma influe directement sur la densité d'énergie apportée au dépôt en croissance. Pour rendre la microstructure d'un dépôt plus dense, compacte, avec peu de pores, il est nécessaire d'augmenter le bombardement ionique de celui-ci. L'augmentation de la tension de polarisation des substrats via une alimentation dédiée permet d'accélérer les espèces chargées positivement et d'accroitre l'intensité du bombardement. Cependant, le taux d'ionisation des atomes arrivant sur le substrat étant relativement faible dans des conditions standards de dépôt, la polarisation du porte-substrat impacte uniquement une partie restreinte du flux d'espèce se condensant sur les échantillons. Parmi les solutions qui ont été cherchées pour augmenter le taux d'ionisation, il est possible de choisir un magnétron déséquilibré dont les

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

lignes de champ peuvent être plus ou moins ouvertes en direction des pièces à revêtir. Cela conduit à un confinement plus ou moins prononcé des électrons secondaires. Le magnétron de type 2 confine le plasma tout en laissant s'échapper certaines lignes de champ vers le substrat. Les substrats sont bombardés par plus d'ions, ce qui donne accès à des taux d'ionisation plus élevés lors du dépôt. La Figure 2.11 illustre les 3 types de magnétron existants avec une schématisation de leurs lignes de champ et leur densité de courant respectif [Mich13]. Une autre méthode est d'utiliser des sources de plasma additionnelles pour générer plus d'espèces chargées. Il est possible de citer les plasmas micro-ondes ou les plasmas à couplage inductif.

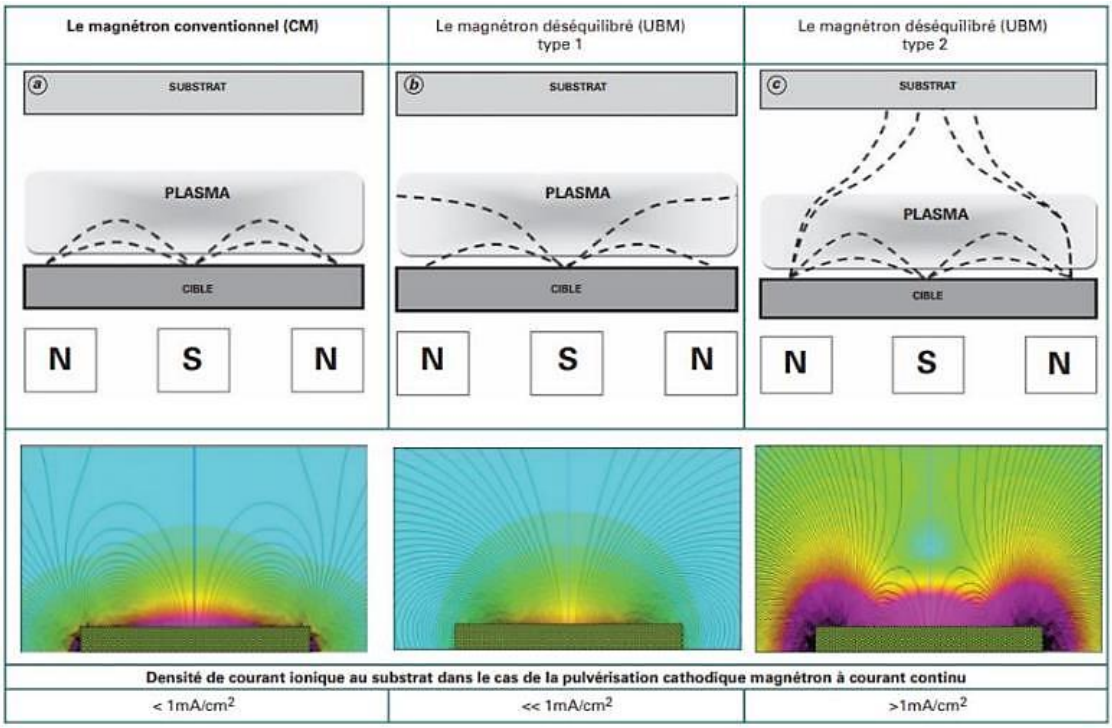

Figure 2.11 : 3 configurations différentes de cathode magnétron [Mich13]

2.2.3.2 Contraintes résiduelles

Pour finir sur la présentation des revêtements PVD, il convient d'évoquer les contraintes résiduelles dans les couches minces. Les revêtements obtenus par pulvérisation sont contraints de deux façons. Une part des contraintes est d'origine thermique et provient de la différence de dilatation thermique entre le substrat et le film. Ces contraintes prennent place lors du refroidissement. La seconde part est d'origine cristallographique et provient des désordres cristallins engendrés par l'éloignement des atomes de la position leur conférant le minimum de force interatomique [ThHo89].

Lorsque la température de fusion des matériaux pulvérisés est relativement haute, il n'y a pas de relaxation des contraintes cristallographiques comme il est possible de le voir pour des matériaux avec un T_h élevé. Ainsi, les contraintes cristallographiques ne peuvent pas être

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

négligées vis-à-vis des contraintes thermiques dans le cas des oxydes et oxynitrures de titane. Les contraintes que subissent ces revêtements peuvent être extensives ou compressives. Elles dépendent notamment de l'énergie des particules incidentes : une augmentation de l'énergie des particules entraine la hausse des contraintes de compression tandis que la réduction de leur énergie favorise les contraintes en traction. Ainsi, les conditions de dépôt peuvent être adaptées pour modifier les contraintes résiduelles. La hausse de la pression de travail augmente les contraintes en traction car la thermalisation des particules réduit leur énergie mais cet effet est plafonné au fur et à mesure que les atomes sont thermalisés par les collisions successives (cf. 2.2.2.1) [Hoff77]. A l'inverse, accroitre le taux d'ionisation du plasma avec une assistance auxiliaire engendre une augmentation des contraintes de compression [HoTh77]. L'accroissement des contraintes résiduelles peut entrainer une délamination du film et donc révéler une mauvaise adhérence. De plus, l'augmentation de l'épaisseur du dépôt engendre une accumulation des contraintes et une hausse de la force que les liaisons à l'interface doivent supporter [Thor82].

Les contraintes résiduelles peuvent être mises en évidence avec des analyses de diffraction des rayons X (DRX). Les contraintes entrainent une modification du paramètre de maille des revêtements cristallins, tout comme les écarts à la stœchiométrie pour les composés et donc un décalage de l'ensemble des pics de diffraction peut être constaté. Une autre façon de mesurer les contraintes résiduelles d'un revêtement est d'utiliser la méthode de Stoney (déflection d'une poutre). En utilisant un substrat mince et peu rigide, il est possible de mesurer la déflection causée par les contraintes du revêtement sur la pièce. En mesurant la flèche en fonction de la température et grâce à certaines informations comme le module de Young des matériaux, il est possible de décorréler la composante thermique de la composante cristallographique des contraintes dans le film.

2.3 Description des étapes du dépôt PVD

2.3.1 Les étapes du dépôt par pulvérisation magnétron

2.3.1.1 Nettoyage des substrats

Hormis les substrats susceptibles de dégazer excessivement sous vide, il est possible de revêtir de nombreux types de substrats différents par PVD. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées sur des couches déposées sur substrat inerte pour procéder aux mesures électrochimiques (lame de verre) et ne pas avoir l'influence du substrat. Le choix des substrats s'est porté sur des clinquants d'acier 316L de 0,1 mm d'épaisseur provenant de Goodfellow car leur état de surface est bien connu d'HEF et est de bien meilleure qualité que des substrats en titane (rugosité, crevasse etc…). Des substrats en silicium conducteur et des plaquettes polies d'acier M2 ont également été choisis pour leur état de surface et leur caractère conducteur. Ils

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

ont permis de faire divers essais comme des tests d'adhérence ou de mesures de contraintes résiduelles.

Avant toute chose, les différents substrats sont nettoyés à l'acétate d'éthyle et à l'éthanol pour retirer les éventuelles pollutions chimiques à la surface. Les surfaces en acier 316L sont en plus nettoyées avec un produit décapant les oxydes (B1) puis un mélange de solvants (B2) permet d'enlever les traces de B1 restantes sur la surface. L'étape de nettoyage est importante car un mauvais nettoyage des substrats peut entrainer une perte d'adhérence du dépôt, par exemple à cause de résidus de graisse à la surface du substrat. Les contaminations de surface induisent également des défauts de croissance des couches.

2.3.1.2 Dégazage de l'enceinte sous vide

Après l'introduction des échantillons dans la chambre sous vide, l'étape suivante consiste à pomper l'air dans l'enceinte jusqu'à un vide secondaire. La qualité du vide avant de faire le dépôt et son contrôle ont un impact sur le revêtement qui est réalisé. La pression résiduelle est notamment composée de vapeur d'eau qui s'adsorbe sur les parois de l'enceinte et interagit avec le dépôt en croissance (gaz réactif) en le contaminant [Ardi22]. Pour limiter la contribution de la pression résiduelle, en plus du pompage avec une pompe primaire et une pompe turbo, l'enceinte est dégazée grâce à 2 barreaux chauffants qui, par radiation, élèvent la température. L'augmentation de la température permet ainsi de favoriser la désorption de l'eau sur les parois qui peut alors être évacuée par les pompes. La température cible est de 150°C et elle est maintenue pendant quelques heures avant le dépôt.

La quantité d'oxygène qui est incorporée dans le dépôt en croissance dépend donc du flux d'eau sur les surfaces (dissociation/réaction H_2O), du flux d'atomes de la cible et de la capacité à désorber l'eau des surfaces avant qu'elle ne réagisse. Ainsi, accélérer la vitesse de dépôt augmente le rapport du flux d'atomes de la cible par rapport à celui de l'eau. Avoir un bombardement ionique plus important ou augmenter la température de la surface facilite la désorption et donc réduit la part d'eau réagissant avec la surface. La Figure 2.4 contient une échelle donnant les ordres de grandeur de durée nécessaire pour former une monocouche de molécules sur une surface en fonction de la pression. A 10^{-5} mbar, il ne faut qu'un dixième de seconde pour la former. Les molécules d'eau peuvent alors se dissocier et réagir avec la surface pour former par exemple des hydroxyles et/ou des oxydes.

Une autre façon de réduire la pression partielle d'oxygène durant le dépôt est d'utiliser l'effet Getter. Cet effet consiste à pulvériser un élément réagissant facilement avec le gaz. Les surfaces revêtues par cet élément, en réagissant avec le gaz résiduel, réduisent la pression partielle de ce dernier. C'est le cas lors de la pulvérisation de titane qui est particulièrement efficace pour capter l'oxygène gazeux. En se déposant sur les parois de l'enceinte, le titane

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

métallique réagit avec l'eau pour former du TiO_2 et relarguer H_2. La pression partielle de vapeur d'eau est ainsi réduite significativement [Matt98].

2.3.1.3 Décapage

Bien que les substrats aient été nettoyés, le film d'oxyde natif à la surface, notamment des substrats métalliques, est toujours présent et doit être enlevé avant de réaliser le dépôt afin de promouvoir des liaisons chimiques fortes entre substrat et dépôt. La solution est de réaliser un décapage ionique avec des ions Ar^+. Les machines de PVD utilisées pendant cette thèse possèdent une assistance ionique qui produit un plasma auxiliaire permettant de générer des ions argon. En appliquant une tension de polarisation sur le porte-substrat de -150 V, les ions sont accélérés vers celui-ci et l'énergie d'impact sur la surface des substrats permet un décapage de l'oxyde par pulvérisation. Durant cette étape, le porte substrat est mis en rotation pour que les substrats soit dépassivés sous vide en passant devant la source de plasma [Thor82].

La durée de décapage dépend de la nature de l'oxyde et de son épaisseur, de la puissance injectée dans le plasma, de la tension d'accélération et de l'exposition du substrat au plasma du fait de la mise en rotation. L'objectif étant de dépassiver intégralement le substrat, un décapage trop court risque de laisser des zones ayant encore de l'oxyde en surface et de compromettre l'adhérence finale du dépôt. Pour ces travaux, la durée de décapage est au minimum de 30 min.

2.3.1.4 Pré-pulvérisation

La phase de pré-pulvérisation débute avant la fin du décapage. La pré-pulvérisation est nécessaire pour nettoyer la surface des cibles et éviter de déposer les contaminations ou les oxydes de la surface de la cible qui se sont formés entre deux dépôts. Cette étape est réalisée en plaçant un cache devant les cibles pour protéger les substrats du dépôt. La durée de la pré-pulvérisation peut varier selon la nature des cibles. Pour ces travaux, l'étape dure entre 5 et 10 minutes et c'est notamment durant cette étape que l'effet Getter du titane permet de faire baisser la pression partielle d'eau.

La tension cathodique permet de suivre l'état de la cible en train d'être pulvérisée, l'évolution de la quantité de gaz résiduel et les éventuelles désorptions au voisinage de la cathode induites par la pulvérisation. La tension cathodique est dépendante de la nature du matériau en train d'être pulvérisée, de son taux d'émission d'électrons secondaires, de la pression et de la puissance cathodique. La vitesse de dépôt est dépendante du rendement de pulvérisation des ions gazeux sur un matériau cible donné. La tension cathodique varie durant la pré-pulvérisation puis se stabilise, indiquant que la surface a été nettoyée et que le dégazage local (dégazage induit par le plasma) a été stabilisé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

2.3.2 Pulvérisation réactive

2.3.2.1 Dépôt de TiO_2:Ta

2.3.2.1.1 Matériel utilisé

Les dépôts ont été réalisés au sein de l'entreprise IREIS, filiale R&D du groupe HEF. Les machines de dépôt sous vide sont développées, construites et utilisées par HEF qui maitrise l'ensemble du procédé.

Les dépôts d'oxyde de titane dopé tantale du chapitre III ont été réalisés dans une machine TSD 400 modifiée, la porte avant peut être équipée de 3 cathodes magnétron de 150 mm de diamètre (Figure 2.12). Au centre de l'enceinte se trouve le porte substrat (PS) de base carrée avec une plaque aimantée sur l'une des faces permettant de fixer les substrats avec des aimants. La distance entre les cibles et les substrats est de 100 mm. Deux alimentations permettent d'alimenter 2 cibles à la fois. L'une des cibles (titane) est reliée à une alimentation DCG-200 qui est pilotée via l'automate et la seconde cible (tantale) est pilotée manuellement via une alimentation RPG-50. Sur la porte opposée se trouve un système d'assistance ionique qui peut créer un second plasma augmentant la quantité d'ions arrivant sur le PS. Une rampe de gaz est située sur le côté des cathodes et orientée contre la paroi de l'enceinte (Figure 2.12). L'enceinte est dégazée à une température de 150°C avec deux barreaux chauffants. Le débit d'argon introduit pour le décapage est de 40 sccm ce qui correspond à une pression de travail de 2.10^{-3} mbar.

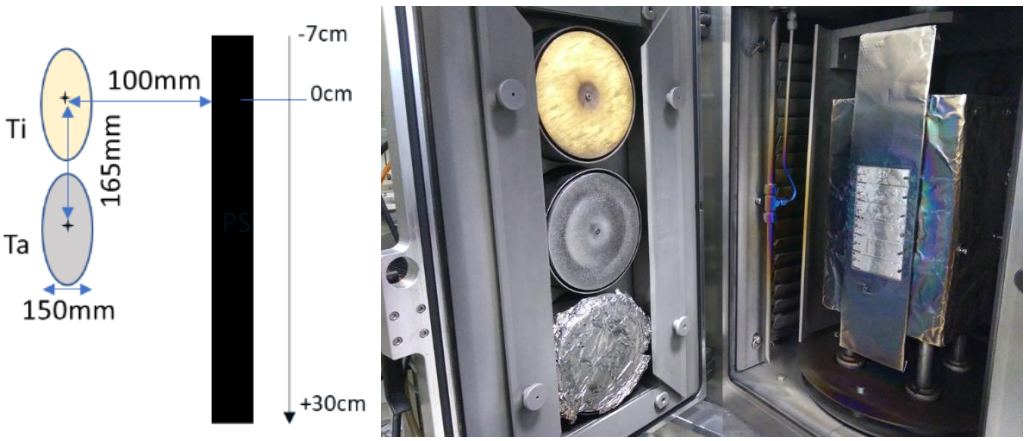

Figure 2.12 : Schéma de la disposition des cibles par rapport au PS et photo de la TSD 400-16 en configuration co-pulvérisation

A la fin de l'étape de pré-pulvérisation, l'oxygène est introduit en excès dans l'enceinte pour empoisonner les cibles, c'est le passage en mode réactif. Le cache est ouvert pendant 1 min après la phase de pré-pulvérisation des cibles. Le dépôt est réalisé en statique avec les substrats en face des cibles afin de s'affranchir des effets de morphologie et de favoriser un dépôt dense. L'épaisseur varie entre 50 et 100 nm. La puissance appliquée sur les cibles est de 1,7 kW (9,6 W/cm²) et 0,4 kW (2,3 W/cm²) sur les cibles de Ti et de Ta respectivement. Le débit d'oxygène

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

dans l'enceinte est piloté optiquement via l'intensité de la raie d'émission du titane à 500 nm. L'oxygène est introduit jusqu'à ce que la cible soit empoisonnée et que l'intensité de l'émission du titane tombe à 14% de celle qu'elle avait en argon pur. Le dépôt est réalisé à cette régulation qui se situe dans un mode dit « empoisonné » dit encore « oxyde ». Après le dépôt, les revêtements sont recuits sous vide ou sous pression partielle d'oxygène dans une autre enceinte sous vide, équipée pour atteindre des températures plus élevées, jusqu'à 600°C. Différentes atmosphères et durées de recuit ont été testées allant de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures.

2.3.2.1.2 Simulation des vitesses de dépôt en mode métallique

Afin d'étudier l'influence de la teneur en Ta sur les propriétés de l'oxyde de titane dopé, il est nécessaire de déterminer la concentration en Ta en fonction de la position sur le porte-substrat et de la puissance des cibles. Pour cela, il faut réussir à déterminer la vitesse de pulvérisation des deux cibles. Cette vitesse de dépôt est dépendante du taux de pulvérisation du matériau de la cible et de la puissance cathodique appliquée. Pour déterminer ces vitesses de dépôt, des simulations sont comparées aux données expérimentales (Figure 2.13). Les données expérimentales proviennent de dépôts réalisés avec une seule cible pendant une durée déterminée et à une puissance donnée. L'épaisseur du dépôt est ensuite mesurée à l'aide d'une mesure de marche sur une lame de verre à différentes positions sur le porte-substrat, par rapport à la cible.

La simulation est présentée sur la Figure 2.14. Les points blancs sur la simulation (Figure 2.14. a) représentent la position du centre des cibles de titane et de tantale. La Figure 2.14.b correspond à un grossissement autour de la cible de Ti et la Figure 2.14.c est la gaussienne de la répartition en épaisseur normalisée d'un dépôt d'une cible. La simulation considère une cible de 150 mm de diamètre avec un taux de pulvérisation local variant en fonction de la vallée d'érosion de la cible. La simulation est réalisée en fixant la même puissance pour les deux cibles. Le pourcentage atomique de tantale est indiqué avec des courbes de niveau. Les simulations sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux sur la Figure 2.13. Chaque point représente la vitesse de dépôt locale normalisée en $nm.s^{-1}.kW^{-1}$ et est placé en abscisse en fonction de sa position sur le porte substrat. Ensuite, une loi gaussienne ajustée en fonction de ces points expérimentaux (orange) est comparée aux données de la simulation (vert). Les données de simulation rendent assez bien compte de la vitesse de dépôt des deux cibles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

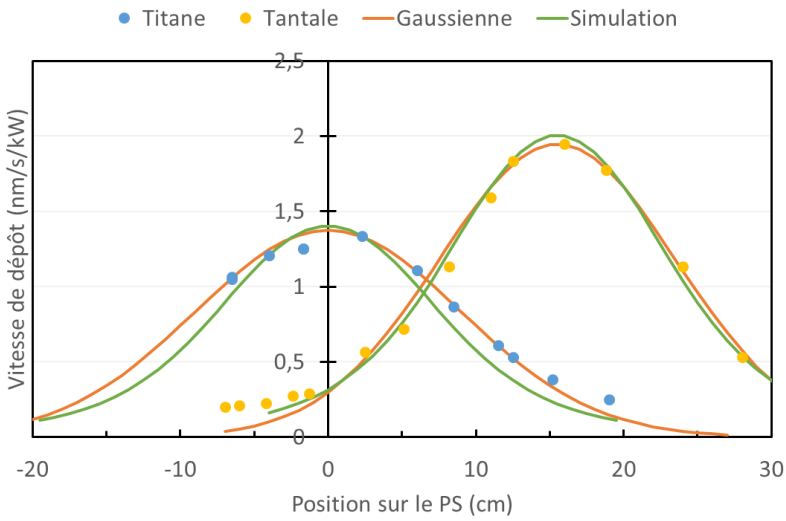

Figure 2.13 : Confrontation des simulations de vitesse de dépôt face aux données expérimentales

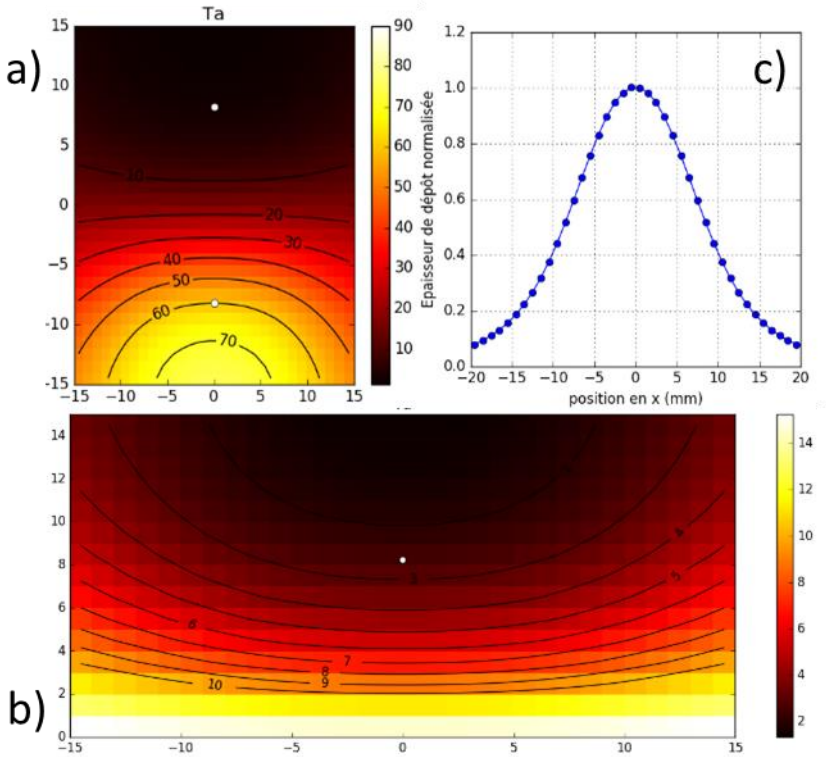

Figure 2.14 : Simulation des vitesses de dépôts : (a) Concentration atomique en Ta selon la position sur le PS, les deux points blancs indiquent la position des cibles. En haut le Ti et en bas le Ta. (b) Le zoom de la concentration atomique en Ta autour de la cible de Ti (c) La répartition en épaisseur normalisée du dépôt d'une cible.

A partir des vitesses de dépôt déterminées expérimentalement de chaque cible, de la distribution en fonction de la position de la simulation, de la masse molaire et de la densité du titane et du tantale et enfin en supposant que les couches sont denses, il est possible de prévoir la concentration atomique en Ta en fonction de la position et de la puissance de chaque cible. La Figure 2.15 est un exemple pour une puissance de 1,7 kW sur la cible de titane et de 0,4 kW sur la cible de tantale. Il est ainsi possible de prédire la concentration en tantale dans les dépôts en fonction de la position sur le porte substrat. Il apparait ainsi que la concentration en tantale

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

varie très vite entre les 2 cibles. C'est particulièrement vrai autour de 10 cm où chaque centimètre de décalage fait varier la teneur en Ta de plus de 5 points. A partir de ces résultats, il a été décidé de travailler dans la zone où les concentrations changent peu avec la position pour avoir des échantillons avec une concentration la mieux définie possible. Cela permet d'avoir moins de variation sur la concentration en Ta sur un même échantillon. Par exemple, sur une lame de verre dont la largeur est de 2,5 cm, la concentration en Ta sur les deux bords peut varier de plus de 15 points dans la zone la plus défavorable.

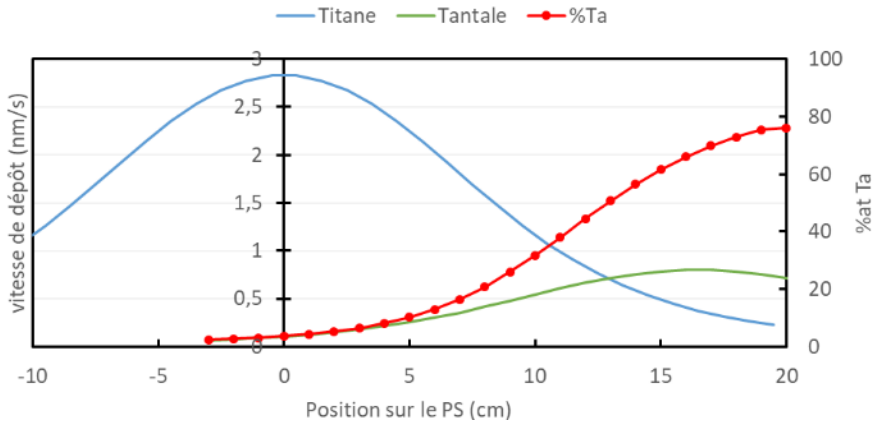

Figure 2.15 : Détermination de la concentration atomique en Ta à partir des vitesses de dépôt expérimentales

La simulation des teneurs en Ta qui a été faite pour des dépôts en mode métallique a été extrapolée pour les dépôts réalisés avec l'ajout d'un gaz avec la cible empoisonnée. La Figure 2.16 compare la teneur en Ta issue des calculs réalisés à partir des données expérimentales en mode métallique avec les résultats obtenus par analyse EDX sur les dépôts en mode empoisonné. Les résultats indiquent que les calculs réalisés sur les dépôts métalliques sont généralisables sur les dépôts d'oxyde. Or, ce point n'était pas garanti car le rapport des vitesses de pulvérisation du titane par rapport au tantale aurait pu être différent du mode métallique au mode empoisonné.

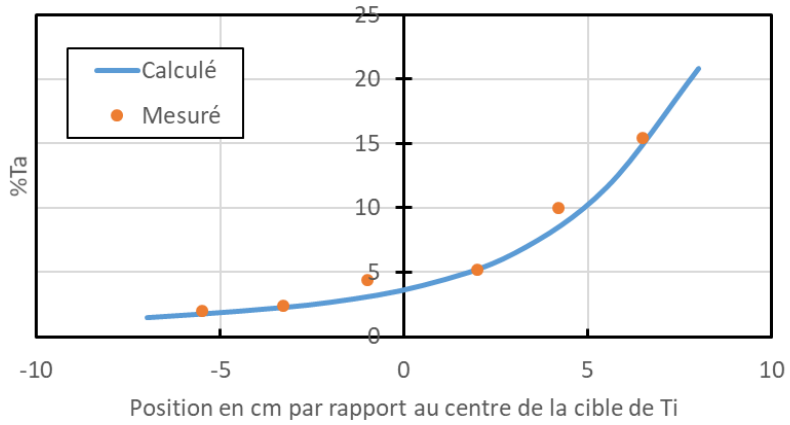

Figure 2.16 : Comparaison des teneurs en Ta à partir des vitesses de dépôt en mode métallique et de la simulation avec les valeurs mesurées en EDX sur les dépôts réalisés en mode empoisonné

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La différence de puissance cathodique entre les deux cibles de titane et de tantale a une conséquence sur la vitesse de dépôt qui varie en fonction de la position verticale des échantillons. Un dépôt réalisé devant la cible de titane croit plus vite qu'un dépôt devant la cible de tantale dont la puissance cathodique est plus faible. Cela peut avoir un impact sur la composition du dépôt puisqu'en face du tantale le flux d'atomes métalliques est plus faible mais le flux de molécules d'eau, ou tout autre atome provenant du gaz réactif introduit durant le dépôt, lui reste constant. Cela peut donc entrainer un gradient de composition en anions en fonction de la position.

2.3.2.1.3 La pulvérisation réactive et la régulation optique

La pulvérisation réactive repose sur la réaction de l'élément à déposer avec une espèce gazeuse (Ex : O_2, N_2). Comme ces gaz présentent une faible masse atomique et ne sont pas très efficaces pour pulvériser la cible, il peut être nécessaire de garder une pression partielle de gaz inerte plus lourd comme l'argon pour aider à la pulvérisation. Cela permet aussi d'aider à activer la réactivité du gaz réactif par l'ionisation/excitation de Penning [Matt98].

Les calculs précédents permettent de contrôler la concentration en tantale dans les dépôts d'oxyde de titane. Le second point à maitriser est le contrôle de la quantité d'oxygène dans le dépôt. En effet, la stœchiométrie en oxygène peut s'avérer déterminante pour les propriétés électriques du dépôt [Buly22]. Pour cela, un système de régulation optique du débit d'oxygène est installé sur la machine de dépôt. Ce système permet de réguler le débit d'oxygène en fonction de l'intensité lumineuse d'une raie d'émission du plasma. Cela consiste à identifier une raie d'émission du titane lorsque la cible est pulvérisée avec de l'argon uniquement. L'intensité de la raie dans ce mode métallique est maximale et sert de référence (intensité à 100%). Lorsque de l'oxygène est introduit, l'intensité de cette raie diminue et traduit la diminution de la quantité d'atomes de titane dans le plasma. Lorsque la cible est totalement empoisonnée et saturée d'oxygène, l'intensité lumineuse de la raie du titane s'effondre parce que la vapeur métallique pulvérisée de la cible diminue. La régulation optique consiste donc à définir un point de fonctionnement entre le 100% d'intensité de la raie d'émission du titane (mode métallique) et le mode empoisonné pour contrôler la stœchiométrie du dépôt.

La première étape est donc de définir sur quelle longueur d'onde il est possible de faire la régulation optique. Pour cela, les spectres d'émission des plasmas du titane et du tantale ont été réalisés individuellement. Ils sont présentés sur la Figure 2.17 avec les spécifications du filtre optique choisi pour la régulation (ligne pointillée). Le choix s'est porté sur un filtre optique à une longueur d'onde de 500 nm. La raie d'émission à 500 nm présente l'avantage d'être suffisamment intense et elle ne se superpose pas avec une autre raie d'émission provenant du tantale comme c'est le cas à 520 nm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

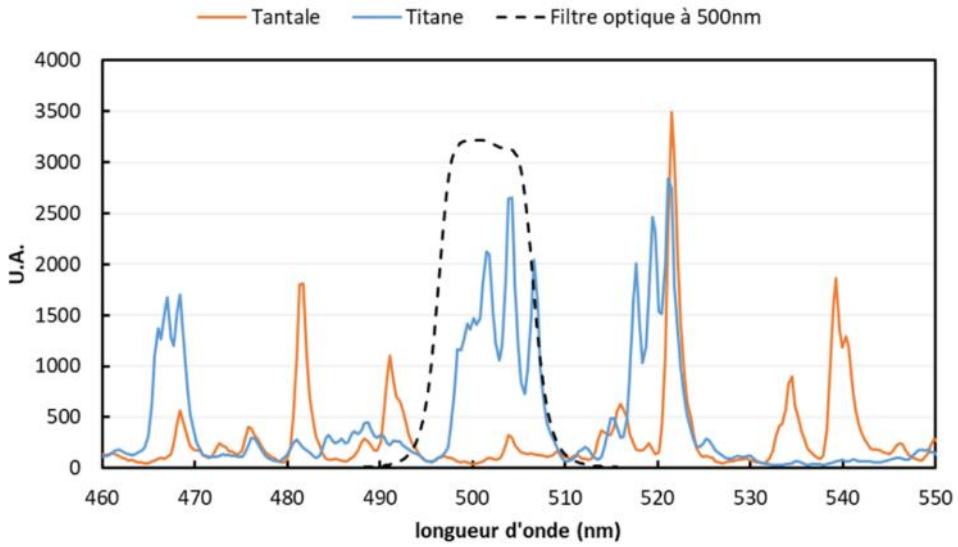

Figure 2.17 : Spectres des raies d'émissions du Ti et du Ta dans un plasma d'argon. Zoom autour de 500 nm

L'étape suivante consiste à suivre les paramètres de tension cathodique, d'intensité optique et de pression du procédé en pulvérisant la cible de titane dans les conditions du dépôt et en faisant varier le débit d'O_2. Une première rampe entre 0 et 25 sccm d'O_2 est réalisée puis la rampe retour de 25 à 0 sccm. Le résultat obtenu est présenté Figure 2.18. Dans un premier temps la tension cathodique augmente progressivement à mesure que l'oxygène réagit avec la surface de la cible. Vers 17 sccm d'O_2, la cible est entièrement empoisonnée et la tension cathodique atteint un pic. En parallèle, la lumière décroit doucement puis chute brusquement lors du changement du mode métallique à celui d'oxyde. Passé ce point, la pression totale commence à augmenter car l'oxygène excédentaire n'est plus capté par la cible et les parois sont totalement saturées. En diminuant la pression partielle d'oxygène, un phénomène d'hystérésis apparait. La transition du mode oxyde à celui métallique est décalée. Dans nos conditions, celle-ci se situe à 8 sccm. A ce moment la lumière retrouve un niveau proche de 100%, la tension cathodique chute brutalement et la pression rejoint son niveau initial. L'hystérèse et son amplitude dépendent de la nature du matériau pulvérisé. Celle du TiO_2 est très large et ses transitions de mode très abruptes. La vitesse d'asservissement de notre système de régulation optique n'est pas assez rapide pour permettre d'accéder aux compositions chimiques correspondantes à la plage de lumière allant de 15% à 70%. Les dépôts d'oxyde de titane réalisés sont soit sous-stœchiométriques avec une composante métallique importante, soit plutôt sur-stœchiométriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

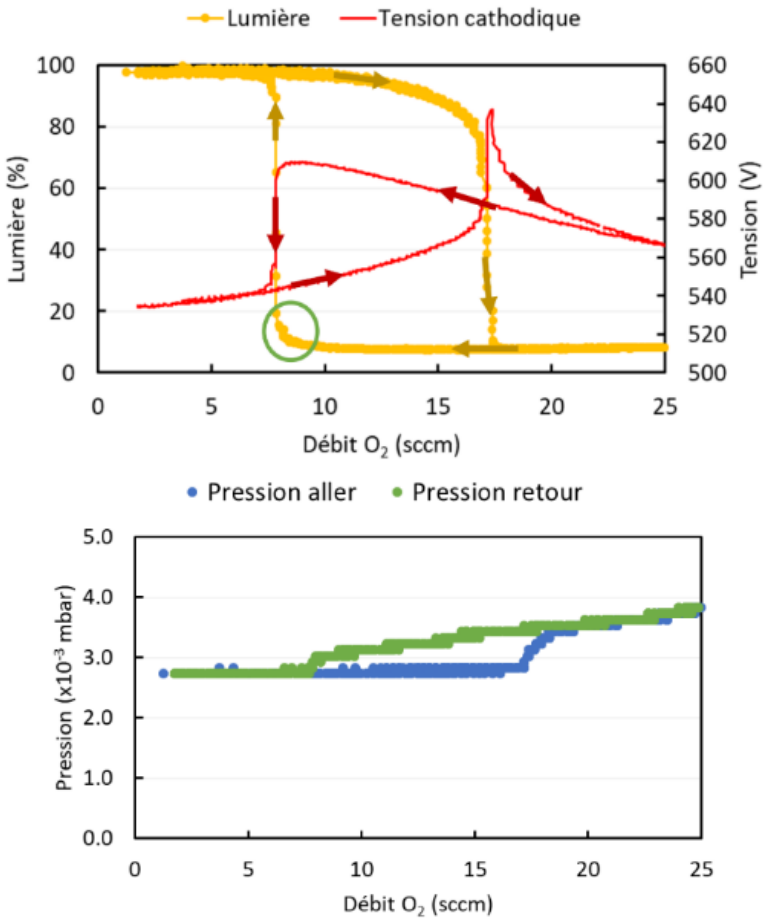

Figure 2.18 : Courbes de la tension cathodique, de la lumière à 500 nm du plasma et de la pression du procédé en fonction du débit d'O_2

L'objectif étant d'élaborer un TiO_2 dopé n, il est opportun de réaliser un oxyde de titane étant plutôt sous-stœchiométrique en oxygène pour que les lacunes d'oxygène participent au dopage de type n souhaité. Il a donc été choisi de faire le dépôt en mode empoisonné mais avec un débit d'oxygène le plus faible possible. Cela a conduit à réguler dans la zone cerclée en vert de la Figure 2.18, en fixant une régulation à 14% de lumière après avoir entièrement empoisonné la cible. Cela permet aussi de minimiser la pression d'O_2 dans l'enceinte et d'augmenter la vitesse de dépôt.

2.3.2.2 Dépôt d'oxynitrure de titane

2.3.2.2.1 Matériel utilisé

Les dépôts d'oxynitrure de titane du chapitre IV, ont été réalisés dans une machine TSD 550 équipée de 2 cathodes magnétron de 750x150 mm, chacune sur une porte de la machine. Au centre de l'enceinte se trouve le porte substrat de base triangulaire distant de la cible de 150 mm. Sur l'un des côtés de la machine se situe un système d'assistance ionique qui permet de créer un plasma et d'augmenter la quantité d'ions arrivant sur le PS. Une rampe de gaz est située sur le côté des cathodes et orientée contre la paroi de l'enceinte. Les dépôts sont réalisés en rotation simple pour pouvoir bénéficier de l'assistance ionique par la source plasma

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

secondaire et ainsi obtenir des dépôts de TiN plus denses. La température d'enceinte est de 150°C et le débit d'argon qui entre dans l'enceinte est de 55 sccm, ce qui correspond à une pression de travail de $2{,}4.10^{-3}$ mbar. Une alimentation Solvix Magix-20kW permet de contrôler la cible de titane. Après 10 min de pré-pulvérisation, une sous-couche de Ti est déposée pendant 3,5 min.

Le dépôt de TiN est aussi réalisé en régulation optique en utilisant la raie d'émission du titane à 500 nm. Pour avoir un dépôt de nitrure de titane proche de la stœchiométrie, la régulation optique est fixée à 50 % et asservit le débitmètre d'azote. Le dépôt de TiN dure 25 min pour réaliser un revêtement de 400 nm. La puissance appliquée sur la cible est de 6 kW soit 5,3 W/cm². La polarisation du PS est de 100 V pulsé. Un débit fixe d'oxygène est ajouté durant le dépôt pour faire un oxynitrure de titane. Le pourcentage d'oxygène (% O_2) en débit par rapport au débit d'azote sert à distinguer les différents dépôts (Eq. 2.2). La gamme de dépôt testée varie de 0 à 44%.

$$\% \, O_2 = \frac{D(O_2)}{D(O_2) + D(N_2)} * 100 \qquad (2.2)$$

2.4 Méthodes de caractérisation

Les méthodes et techniques de caractérisation sont de deux catégories :

- Celles qui permettent de caractériser les propriétés des matériaux obtenus
- Celles qui permettent d'évaluer les performances des systèmes

2.4.1 Analyse de la composition chimique

La caractérisation des dépôts passe dans un premier temps par l'analyse de la composition chimique. Elle a été déterminée par analyses EDX, la composition en extrême surface a été évaluée par analyse XPS, l'homogénéité de cette dernière a été vérifiée par analyses EELS et pour finir, les diffractogrammes, développés plus loin, ont permis de compléter la composition sur la base des phases cristallines en présence.

Un MEB JEOL JSM-IT200 à filament de tungstène a été utilisé pour réaliser des analyses EDX et avoir une information sur la composition chimique des revêtements. Pour les dépôts de TiO_2:Ta, ces analyses ont été faites sous une tension de 5 keV afin d'avoir la réponse du Ta à 1,7 keV tout en évitant que la poire d'interaction n'atteigne le substrat. Pour les dépôts de TiON, plus épais, la tension d'accélération a pu être augmentée à 7 keV et a permis d'obtenir une information sur la concentration en azote et en oxygène.

Pour préciser la composition en surface des échantillons, des analyses XPS ont été effectuées sur un appareil PHI 5000 Versaprobe II de ULVAC-PHI Inc. Ces analyses ont notamment permis

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

de déterminer la valence du titane pour les dépôts de TiO_2:Ta ainsi que la nature des liaisons pour les dépôts de TiON. L'analyse a été effectuée avec une source Al Kα monochromatique (1486,6 eV). La taille de spot utilisée est de 200 µm. Un système de neutralisation de charge est utilisé pour limiter les effets de charge. L'effet de charge restant a été corrigé en fixant le pic C1s du carbone provenant de la couche de contamination adsorbée en surface à 284,8 eV. Les spectres des régions C1s, N1s et Ti2p ont été obtenus en utilisant une énergie de passage de 23 eV. Tous les pics ont été traités avec le logiciel CasaXPS en utilisant une ligne de base de Shirley. La quantification a été effectuée en utilisant la fonction de transmission de l'appareil et la correction de la distribution angulaire pour un angle de 45°. Les facteurs de sensibilité ont été extraits de [Wagn81], ils intègrent la correction de section et de profondeur d'échappement.

Des analyses de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) sur un TEM JEOL NEOARM 200F ont été conduites pour déterminer l'homogénéité de la composition chimique des revêtements d'oxynitrure de titane. La technique consiste à soumettre des lames minces à un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise dans une plage étroite et d'analyser leur perte d'énergie en traversant le matériau. Ces pertes d'énergie inélastique donnent des renseignements sur la composition de l'échantillon traversé. Les lames FIB des revêtements ont été réalisées par l'IEMN à Lille sur toute l'épaisseur des dépôts. L'épaisseur analysée de ces lames est inférieure à 100 nm. Le traitement des données a été fait sur le logiciel GMS 3 de Gatan.

Pour finir, les analyses des phases cristallines des revêtements ont été menées à partir de diffractogrammes obtenus avec un Bruker D8 Advance. Le logiciel DIFFRAC^{Plus} EVA permet l'exploitation des résultats. La configuration Bragg-Brentano a été utilisée pour faire la plupart des analyses et certaines mesures ont été faites avec un faisceau parallèle (mode rasant) avec un miroir de Geobel. Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel Maud par la méthode de Rietveld qui a permis d'identifier les phases cristallines des dépôts et leur paramètre de maille.

2.4.2 Analyse de la morphologie et de la microstructure

La composition chimique n'est pas la seule source pouvant influer les performances du matériau. La morphologie et la microstructure des revêtements peuvent aussi impacter les performances des revêtements étudiés.

La caractérisation de l'épaisseur des dépôts est réalisée par des mesures de marche avec un DektakXT de Bruker. Ces mesures sont réalisées en plaçant un masque au feutre sur des lames de verre et sur des plaquettes d'acier M2. Le masque est enlevé après le dépôt et laisse apparaitre une marche dont la hauteur peut être mesurée. Ces mesures permettent aussi

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

d'appréhender les différences d'épaisseur de dépôt entre un substrat isolant et conducteur liées à la densification par le bombardement ionique.

Nous avons eu accès à la rugosité des revêtements et leur topographie grâce à un AFM NanoSurf. Des images de la surface de dimension allant de 80x80 µm à 1x1 µm ont ainsi pu être faites en mode contact. Les données ont été traitées avec le logiciel Gwyddion. Ces images renseignent qualitativement de l'aspect de la rugosité et permettent de calculer des paramètres de rugosité donnant ainsi une information quantitative de son amplitude. Dans ces travaux, nous utilisons notamment le Sa qui est la hauteur moyenne arithmétique de la surface et est généralement utilisé en première approche pour évaluer la rugosité.

Pour finir, un MEB FEI ESEM XL-30 FEG a été utilisé sur des coupes transversales des dépôts sur substrat 316L et silicium avec une haute résolution permettant d'observer la microstructure colonnaire des revêtements PVD. Pour cela, la tension d'accélération a été fixée à 2 keV et le WD entre 6 et 7 mm.

2.4.3 Mesures optoélectroniques

La nature d'oxyde d'une partie des dépôts de cette thèse a permis la caractérisation de certaines de leurs propriétés semiconductrices via des mesures optoélectroniques. La mesure du gap optique des dépôts d'oxyde a été réalisée par des mesures de transmittance optique grâce à un spectromètre Perkinelmer Frontier Optica. Le tracé de la quantité $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$, avec α étant l'absorbance, en fonction de l'énergie $h\nu$ permet de déterminer le gap optique à l'aide de la relation de Tauc : $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B\left(h\nu - E_g\right) = f(h\nu)$. Le gap optique peut ainsi être lu graphiquement à l'intersection de la droite de coefficient directeur B avec l'axe des abscisses (lorsque $h\nu = E_g$).

La réflectance des dépôts dans l'infrarouge a été mesurée par FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) sur un appareil de type Lambda 1050 Perkinelmer pour caractériser qualitativement la présence d'électrons libres dans les dépôts d'oxyde. Toutes les mesures optiques ont été réalisées sur lame de verre dont le domaine de transparence est compris entre 290 nm et 8000 nm. Ces deux techniques de caractérisation optique ont permis d'obtenir des informations sur les propriétés semiconductrices des revêtements.

2.4.4 Mesures électriques

Les propriétés électriques des revêtements sont essentielles pour l'application visée. Les revêtements doivent être conducteurs électriques pour réduire les pertes ohmiques dans l'empilement de la PEMFC. C'est pourquoi des mesures de résistivité ont été faites sur lame de verre par mesure 4 pointes à l'aide d'un Keithley 2400. Pour déterminer la résistivité de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

couche mince il faut mesurer, avec 4 pointes alignées et équidistantes, sa résistance carrée (R□) caractéristique puis la multiplier par son épaisseur. Des mesures par effet Hall ont aussi permis de vérifier le type de dopage des dépôts et de déterminer une densité de porteurs de charge. Ces mesures en géométrie de van der Pauw (carrée) sont faites en déposant 4 contacts à base de Ni dans les coins d'un échantillon sur lame de verre. La taille et le placement des contacts sont importants. Les contacts doivent être des contacts ponctuels situés symétriquement sur la périphérie. Dans la pratique des erreurs sont introduites dues à l'écart avec le contact idéal. Ces erreurs s'additionnent et ont été prises en compte pour évaluer une erreur relative de plus ou moins 50% liée à la mesure [Schr05b].

2.4.4.1 Mesure de la résistance de contact interfaciale (RCI)

La RCI entre le revêtement et la couche de diffusion des gaz (GDL) est l'un des critères de performance du revêtement dont il faut chercher à minimiser la valeur pour avoir le meilleur rendement possible. Elle correspond à la résistance électrique qui s'oppose au passage du courant d'une surface à l'autre. Cette RCI est déterminée en mesurant la résistance de l'empilement de la Figure 2.19, optimisée pour minimiser l'effet des autres contacts et avoir la plus grande sensibilité sur le contact d'intérêt :

Figure 2.19 : Schéma de l'empilement permettant de mesurer la RCI

La pression de contact est appliquée à l'aide d'un poids placé au bout d'un bras de levier. Il est possible de faire varier la pression de contact en bougeant le point d'application du bras de levier. Un générateur de type Keithley 2400 mesure la résistance en faisant circuler un courant de 0,1 A à travers un échantillon de 1 cm². La résistance de cet empilement correspond à la somme des résistances des matériaux traversés additionnées aux résistances de chaque interface. Pour déterminer la valeur de RCI entre la GDL et le revêtement, il faut soustraire chacune des valeurs de résistance. Une première mesure est faite en plaçant en contact uniquement les deux blocs de cuivre. Cette mesure permet de déterminer « l'offset » de l'ensemble appareil - câbles - cuivre. Ensuite, la valeur de la RCI entre le cuivre et la GDL est

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

déterminée en plaçant la GDL entre les deux plots de cuivre. Enfin, le revêtement et son substrat sont ajoutés dans l'empilement. Le substrat n'étant pas revêtu des deux côtés, le côté non revêtu est dépassivé avec une solution commerciale décapante vendue par Umicore (solution B1), nettoyé avec un mélange de solvant (solution B2) et recouvert d'une peinture à base de nickel en spray afin d'avoir un revêtement homogène, de diminuer la résistance de contact avec le plot de cuivre et d'améliorer la précision de la mesure.

2.4.5 Mesures électrochimiques

Les revêtements ont été testés en électrochimie pour évaluer leur stabilité chimique, leur capacité à protéger le substrat de la corrosion et aussi pour caractériser leur nature. Le montage utilisé est à 3 électrodes. L'électrode de travail correspond à l'échantillon à tester qui peut être un clinquant 316L revêtu ou bien une lame de verre revêtue. La contre électrode est en platine ou bien en graphite et l'électrode de référence est en Ag/AgCl/KCl saturée avec un potentiel de + 0,138 V/ENH stable à 80°C. La surface de l'électrode de travail exposée à l'électrolyte est délimitée à l'aide d'un masque de 1, 3 ou 9 cm² selon le type d'échantillon et le type de test électrochimique. Les tests *ex-situ* sont menés dans des conditions cherchant à se rapprocher de celles de la PEMFC : 80°C ; acide sulfurique pH 3 ; barbotage d'air pour simuler le compartiment cathodique. Les expériences sont conduites avec un potentiostat Gamry interface 1000 ou Biologic VSP.

2.4.5.1 Mesures stationnaires

2.4.5.1.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert

Cette mesure correspond au suivi du potentiel en fonction du temps en circuit ouvert (OCV). Lorsqu'un matériau est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel nommé potentiel libre, potentiel d'abandon, potentiel mixte ou encore potentiel de corrosion. Ce potentiel (E_{corr}) est mesuré en comparaison du potentiel de l'électrode de référence. Il correspond au potentiel où les vitesses de réaction d'oxydation et de réduction sont égales sur la surface du matériau. Plusieurs phénomènes peuvent être déduits de la forme de la courbe comme par exemple une passivation de la surface ou des phénomènes de corrosion généralisée. La noblesse du matériau et les risques de corrosion galvanique peuvent être déterminés par le potentiel libre atteint par le matériau. La durée de la mesure a été fixée à 2h dans ces travaux.

2.4.5.1.2 Courbe de polarisation par voltampérométrie linéaire

Les courbes de polarisation permettent de mesurer la densité de courant à un potentiel donné et de déterminer le domaine d'existence des réactions électrochimiques ayant lieu pour le système étudié. Avec ces expériences, il est possible d'étudier la passivation d'un matériau, son domaine d'existence, la quantité de courant nécessaire à la passivation ou encore

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

l'entretien du film passif. Les courbes de polarisation ont été obtenues après 2 h au potentiel de corrosion et sous barbotage d'azote. Le potentiel est balayé entre -0,05 V/E_{corr} et +1,7 V vs Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1}.

2.4.5.1.3 Chronoampérométrie

Les tests chronoampérométriques suivent l'évolution de la densité de courant en fonction du temps lorsqu'un potentiel constant est appliqué à l'échantillon. Cette technique permet de tester les matériaux dans des conditions proches de celles rencontrées par une pile PEMFC lorsqu'elle est en circuit ouvert. Le potentiel appliqué est de +0,8 V vs Ag/AgCl pendant 24 h, correspondant au potentiel maximal vu par la cathode en conditions normales, et sous bullage d'air. Le comportement électrochimique des échantillons (passivation, dissolution…) peut être déduit à partir des courbes obtenues. Ces dernières peuvent aussi renseigner sur la nature du courant (réduction ou oxydation).

2.4.5.2 Mesures transitoires

2.4.5.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes électrochimiques des matériaux étudiés. Celles-ci consistent à imposer une perturbation sinusoïdale de potentiel de la forme $x(t) = Asin(\omega t)$. Le système répond avec un signal de la forme $y(t) = Bsin(\omega t + \varphi)$ pour une fréquence f, une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ. L'impédance électrochimique est définie comme le nombre complexe $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0, et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Figure 2.20). Il est possible de représenter $Z(\omega)$ à partir de son module et sa phase en coordonnées polaires (dit de Bode) ou en coordonnées cartésiennes (dit de Nyquist) dans lequel est représenté la partie imaginaire en fonction de sa partie réelle.

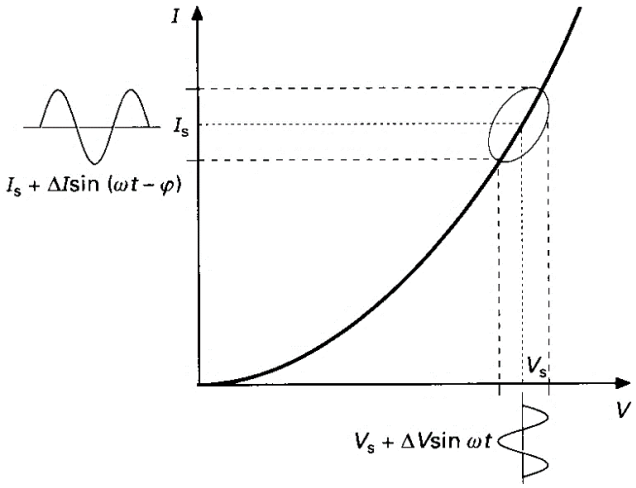

Figure 2.20 : Schéma de la réponse d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [Gabr94]

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette technique permet de discriminer les phénomènes réactionnels à partir de leur temps de relaxation. A hautes fréquences, les phénomènes rapides peuvent être caractérisés alors qu'à basses fréquences ce sont les processus lents comme le transport ou la diffusion des espèces dans la solution. L'analyse des spectres d'impédance permet d'associer à chaque phénomène des grandeurs physiques représentatives. D'une manière générale, un circuit électrique équivalent (CEE) est composé de trois éléments simples :

- La résistance d'impédance $Z = R$, indépendante de la pulsation
- La capacité d'impédance $Z = \frac{-j}{C\omega}$
- L'inductance d'impédance $Z = jL\omega$

Cependant, les éléments précédemment cités ne peuvent pas rendre compte des dispersions en fréquence souvent présentes sur les diagrammes d'impédance. Ces dispersions en fréquence sont liées à une distribution des lignes de courant à la surface de l'échantillon et sont exprimées à partir d'un élément de phase constante (CPE) d'impédance $Z = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$. La valeur de α apporte une information sur le comportement du CPE. Plus cette dernière est proche de 1, plus le CPE est proche d'une capacité. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions que les essais précédents, avec l'ajout de 10 g/L de Na_2SO_4 pour augmenter la conductivité électrique de la solution et réduire la résistance liée à l'électrolyte, R_e. Les mesures d'impédance ont été réalisées en appliquant un signal sinusoïdal de 15 mV d'amplitude autour du potentiel de corrosion et à +0,8 V vs Ag/AgCl. La gamme de fréquence comprise entre 10^5 et 0,01 Hz avec 9 points de mesure par décade.

2.4.5.2.2 Mesures de Mott-Schottky

L'analyse Mott-Schottky est une méthode particulière qui s'appuie sur les mesures d'impédance réalisées à une fréquence fixe et à différents potentiels. Elle permet de caractériser le caractère semiconducteur du film en surface de l'échantillon à partir de la capacité d'interface en fonction du potentiel. Le choix des paramètres de l'analyse est guidé par les conditions suivantes :

- Le domaine de potentiel d'étude doit correspondre à celui de l'existence d'un film passif. Les courbes de polarisation permettent de choisir une plage de potentiel avec une faible densité de courant. Pour nos analyses, la plage de potentiel utilisée est de -0,2 à +0,7 V vs Ag/AgCl avec un pas de 45 mV.
- La fréquence choisie doit être supérieur aux fréquences caractéristiques des réactions liées aux espèces redox présentes dans la solution. Ainsi, la gamme de fréquence pouvant être utilisée est en général entre quelques dizaines de Hz et plus d'un kHz.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La capacité totale de l'interface mesurée s'écrit : $\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$ avec C_{SC} et C_H respectivement la capacité de charge d'espace dans le semiconducteur et la capacité de double couche développée dans la solution. Lorsque $C_{SC} \ll C_H$ en situation de déplétion, la capacité totale est déterminée par la seule couche de charge d'espace. Elle peut être décrite par la relation de Mott-Schottky (Eq. 2.3) en fonction de : N_q la densité de porteurs de charge, ε la constante diélectrique du film, ε_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, T la température, V_{bp} le potentiel de bandes plates et q la charge élémentaire.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_q}\left(V - V_{bp} + \frac{kT}{q}\right) \tag{2.3}$$

Le terme $kT\ /\ q$ dont la valeur est de 25 mV à température ambiante est négligé devant les incertitudes provenant des mesures. La capacité totale de l'interface est calculée à partir du logiciel EC-Lab qui permet de traiter et visualiser les expériences réalisées avec les potentiostats Biologic.

La densité de porteurs de charge et leur type (p ou n) sont obtenus à partir de la pente de la courbe $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué, tandis que le potentiel de bande plate est déterminé par l'intersection de la pente avec l'axe des abscisses.

2.5 Conclusions

Ce chapitre a présenté le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron ainsi que la méthode mise en place pour réaliser les revêtements dont il est question dans les 2 prochains chapitres. Les dépôts d'oxyde de titane dopé tantale ont été réalisés par co-pulvérisation réactive dans une atmosphère d'oxygène. Les revêtements d'oxynitrure de titane proviennent de la pulvérisation d'une cible de titane en contrôlant la pression d'azote et d'oxygène dans l'enceinte sous vide. Ce travail s'intéresse tout particulièrement aux propriétés de surface des revêtements. C'est pourquoi les caractérisations électrochimiques ainsi que la mesure de RCI entre le revêtement et la GDL ont une place centrale. Néanmoins, les techniques de caractérisation restent variées et reflètent à quel point la réalisation de revêtement pour plaque bipolaire croisent de nombreux domaines de la science des matériaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

2.6 Références

[Ardi22] ARDIGO-BESNARD, MARIA-ROSA ; BESNARD, AURÉLIEN ; NKOU BOUALA, GALY ; BOULET, PASCAL ; PINOT, YOANN ; OSTORERO, QUENTIN: Effect of Pre-Oxidation on a Ti PVD Coated Ferritic Steel Substrate during High-Temperature Aging. In: *Crystals* vol. 12, MDPI (2022), Nr. 12, p. 1732

[Ande10] ANDERS, ANDRÉ: A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. In: *Thin Solid Films* vol. 518 (2010), Nr. 15, p. 4087-4090

[Buly22] BULYARSKIY, SERGEY V. ; KOIVA, DARIA A. ; BELOV, VLADISLAV S. ; ZENOVA, ELENA V. ; RUDAKOV, GRIGORY A. ; GUSAROV, GEORGY G.: Titanium oxide thin films stoichiometric composition dependence on the oxygen flow at magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* vol. 741 (2022), p. 138991

[BoSW74] BOONE, D. H. ; STRANGMAN, T. E. ; WILSON, L. W.: Some effects of structure and composition on the properties of electron beam vapor deposited coatings for gas turbine superalloys. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* vol. 11 (1974), Nr. 4, p. 641-646

[Gabr94] GABRIELLI, CLAUDE: Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances. In: *Corrosion Vieillissement* (1994)

[Harp90] HARPER, JAMES M E: Particle bombardement effects in thin film deposition. In: , 1990, p. 30

[Hoff77] HOFFMAN, D.W. ; THORNTON, JOHN A.: The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures. In: *Thin Solid Films* vol. 45 (1977), Nr. 2, p. 387-396

[HoTh77] HOFFMAN, D.W. ; THORNTON, JOHN A.: Internal stresses in sputtered chromium. In: *Thin Solid Films* vol. 40 (1977), p. 355-363

[Kame15] KAMENEVA, ANNA: Evolution of the film structure in the various evaporation processes (2015), p. 11

[Matt98] MATTOX, DONALD: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publication. Albuquerque, New Mexico, 1998 — ISBN 0-8155-1422-0

[Mich13] MICHIELS, MATTHIEU ; KONSTANTINIDIS, STEPHANOS ; SNYDERS, RONY: La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS). In: *Traitements des métaux* (2013)

[Movc69] MOVCHAN, B. A. ; DEMCHISHIN, A. V.: Structure and Properties of Thick Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxides, and Zirconium Dioxide in Vacuum. In: *Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969).* (1969). — Institution: Originating Research Org. not identified

[Ougi19] OUGIER, MICHAEL: *Etude de l'élaboration de revêtements autocicatrisants pour le développement de matériaux robustes en condition nucléaire*, Paris Saclay

[Panj20] PANJAN, PETER ; DRNOVŠEK, ALJAŽ ; GSELMAN, PETER ; ČEKADA, MIHA ; PANJAN, MATJAŽ: Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques. In: *Coatings* vol. 10 (2020), Nr. 5, p. 447

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Petr12] PETRACONI, G ; NETO, A B GUIMARÃES ; MACIEL, H S ; PESSOA, R S: Studies of the cathode sheath of a low pressure hollow cathode discharge. In: *Journal of Physics: Conference Series* vol. 370 (2012), p. 012041

[Poin98] POINTU, ANNE-MARIE ; PERRIN, JEROME ; JOLLY, JACQUES: Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques. In: *Conversion de l'énergie électrique* (1998)

[Qi13] QI, DONG-CHEN ; BARMAN, ARKAJIT ROY ; DEBBICHI, LAMJED ; DHAR, S. ; SANTOSO, IMAN ; ET AL.: Cationic vacancies and anomalous spectral-weight transfer in Ti 1 − x Ta x O 2 thin films studied via polarization-dependent near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *Physical Review B* vol. 87 (2013), Nr. 24, p. 245201

[Roy12] ROY BARMAN, A. ; ANNADI, A. ; GOPINADHAN, K. ; LÚ, W. M. ; ARIANDO ; DHAR, S. ; VENKATESAN, T.: Interplay between carrier and cationic defect concentration in ferromagnetism of anatase $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ thin films. In: *AIP Advances* vol. 2 (2012), Nr. 1, p. 012148

[Rusy12] RUSYDI, A. ; DHAR, S. ; BARMAN, A. ROY ; ARIANDO ; QI, D.-C. ; ET AL.: Cationic-vacancy-induced room-temperature ferromagnetism in transparent, conducting anatase $Ti_{1-x}Ta_xO_2$ ($x \sim 0.05$) thin films. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol. 370 (2012), Nr. 1977, p. 4927-4943

[Russ75] RUSSEL, J. HILL: *Physical vapor Deposition*. AIRCO Temescal., 1975

[Schr05] Semiconductor Material and Device Characterization. In: SCHRODER, D. K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005 — ISBN 978-0-471-73906-7, p. i-xv

[Shay18] SHAYESTEHAMINZADEH, S.: *Growth of Functional Thin Films: By HiPIMS Fundamentals, Challenges, and Applications* : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018 — ISBN 978-3-659-82844-7

[ThHo89] THORNTON, JOHN A. ; HOFFMAN, D.W.: Stress-related effects in thin films. In: *Thin Solid Films* vol. 171 (1989), Nr. 1, p. 5-31

[ThLa84] THORNTON, JOHN A. ; LAMB, JAMES L.: Substrate heating rates for planar and cylindrical-post magnetron sputtering sources. In: *Thin Solid Films* vol. 119 (1984), Nr. 1, p. 87-95

[Thor82] THORNTON, JOHN A: Coating deposition by sputtering. In: *Deposition Technologies for Films and Coatings*. Noyes Publications. New Jersey, 1982 — ISBN 0-8155-0906-5, p. 585

[Todo14] TODORAN, A ; MANTEL, M ; BÉS, A ; VACHEY, C ; LACOSTE, A: Control of particle flux and energy on substrate in an inverted cylindrical magnetron for plasma PVD. In: *Plasma Sources Science and Technology* vol. 23 (2014), Nr. 6, p. 065039

[Wagn81] WAGNER, C. D. ; DAVIS, L. E. ; ZELLER, M. V. ; TAYLOR, J. A. ; RAYMOND, R. H. ; GALE, L. H.: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. In: *Surface and Interface Analysis* vol. 3 (1981), Nr. 5, p. 211-225

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires de titane : Dopage du TiO_2 par du tantale

3.1 Introduction 108

3.2 Recuit des dépôts de TiO_2 108

3.2.1 Le TiO_2:Ta après dépôt 108

3.2.2 Détermination des conditions de recuit 110

3.2.2.1 Détermination de la température de recuit 110

3.2.2.2 Effet de l'atmosphère de recuit 111

3.3 Revêtement de TiO_2 dopé tantale 112

3.3.1 Structure cristalline et composition chimique 112

3.3.1.1 DRX 112

3.3.1.2 XPS 114

3.3.2 Topographie des dépôts 117

3.3.3 Caractérisations électrochimiques 119

3.3.3.1 Courbes de polarisation 119

3.3.3.2 Test potentiostatiques 120

3.3.4 Propriétés électriques en fonction du dopage 121

3.3.4.1 Résistivité électrique 121

3.3.4.2 Quantité de porteurs de charge 122

3.3.4.2.1 Spectres FTIR 122

3.3.4.2.2 Effet Hall 123

3.3.4.2.3 Analyse Mott Schottky 125

3.3.4.4 Mesure de la RCI 126

3.4 Discussions sur la RCI élevée 127

3.4.1 Origines physiques 127

3.4.1.1 Effet du substrat 127

3.4.1.2 Faible surface de contact 129

3.4.2 Origines électroniques 131

3.4.2.1 Présence d'une diode Schottky 131

3.4.2.2 Illustration avec les diagrammes de bande du contact 133

3.4.2.3 Ajout d'une couche de carbone sur l'oxyde dopé 134

3.4.2.4 Cas d'autres oxydes 136

3.4.3 Proposition de voie d'amélioration de la RCI 139

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.4.3.1 Post-traitements 139
3.4.3.1.1 Plasma 139
3.4.3.1.2 Recuit 140
3.4.3.1.3 Electrochimie 141
3.4.3.2 Ajout de liaisons métalliques : TiO_2:Ta,N 142
3.4.3.2.1 Propriétés électriques 142

3.5 Conclusions 146

3.6 Références 148

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1 Introduction

Ce troisième chapitre du manuscrit est dédié à la caractérisation et la discussion des résultats obtenus pour l'étude du dopage du TiO_2 par du tantale. Le TiO_2 est connu pour être un oxyde dense et stable dans les acides dilués et en particulier dans le milieu de la PEMFC. Afin d'améliorer sa conductivité, il est donc envisagé de le doper en ajoutant un élément qui augmente sa concentration en porteurs de charge. Dans ce travail, le tantale est le dopant retenu pour le dopage de l'oxyde de titane. Cet atome est soluble jusqu'à 20 %at. dans le TiO_2 [Vand03] et il peut se mettre en substitution du titane dans la maille cristalline. En se plaçant en substitution du titane de valence +IV, le tantale de valence +V apporte un électron libre pour chaque atome substitué. Le dopage du TiO_2 par le tantale doit augmenter la conductivité électrique de l'oxyde et potentiellement réduire sa RCI face à la GDL.

Ce chapitre débute par la présentation des travaux menés pour trouver des conditions permettant d'activer les dopants. C'est-à-dire que le tantale doit se retrouver en substitution du titane dans la maille cristalline pour mettre à disposition son électron libre. Cela implique que les dépôts doivent être localement cristallins pour que l'effet de dopage puisse avoir lieu. Il a pour cela fallu essayer différentes conditions de recuit. Dans un second temps, les résultats de caractérisation de la composition chimique, des propriétés électriques et des propriétés électrochimiques sont discutés. L'étude du dopage a été mise en perspective avec les propriétés électroniques et les mesures de RCI des dépôts. La troisième partie a pour objectif de proposer des hypothèses sur l'origine des valeurs de résistance de contact interfaciale et de dégager des pistes d'amélioration. Enfin, le chapitre se termine en proposant de mettre en pratique les pistes évoquées avec des mesures de RCI après post-traitement ou encore avec de l'ajout d'azote, en gardant à l'esprit que ces pistes pourraient ne pas être applicable industriellement du fait de la détérioration de la plaque bipolaire par exemple lors d'un recuit à une température trop élevée.

3.2 Recuit des dépôts de TiO_2

Les dépôts de TiO_2 :Ta ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive à partir d'une cible de titane et de tantale dans une atmosphère d'oxygène contrôlée avec une régulation optique. Cette partie présente les travaux ayant permis de déterminer des conditions de recuit pour lui apporter le degré de cristallinité nécessaire au dopage.

3.2.1 Le TiO_2:Ta après dépôt

A la sortie de la machine de dépôt sous vide, les dépôts de dioxyde de titane dopé tantale (TiO_2 :Ta) sont entièrement amorphes. Aucune phase cristalline n'est détectable par analyse DRX (Figure 3.1). Les dépôts sont très isolants et les valeurs de résistivité électrique ne sont pas

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

mesurables avec l'appareillage 4 pointes. D'après l'épaisseur des dépôts de l'ordre de 50 nm, cela signifie que la valeur de résistivité électrique de ces dépôts est supérieure à 5000 Ω.cm. Cela est en accord avec la littérature expliquant qu'il faut un apport d'énergie pour permettre la cristallisation. Cet apport d'énergie est soit réalisé pendant le dépôt, soit avec un recuit après le dépôt. L'atome dopant peut ainsi s'insérer dans la maille cristalline et offrir un électron libre, il est dit activé. D'après la littérature, la température nécessaire pour activer les atomes de tantale est au minimum de 500°C. Même s'il est connu que les températures de cristallisation durant un dépôt sous vide peuvent être inférieures à celles nécessaires dans les conditions standards de température et de pression, les températures atteignables durant le dépôt (300°C) ne permettent pas de cristalliser les dépôts de TiO_2:Ta. Une étape de recuit post-traitement est donc obligatoire. La machine PVD utilisée pour réaliser les recuits atteint une température de 600°C sous atmosphères contrôlées. Il est ainsi possible de faire les recuits dans un vide secondaire ou en contrôlant la pression partielle.

Le TiO_2 sans Ta est dans un état métastable et l'élévation de la température de dépôt jusqu'à 300°C ne permet pas de cristalliser le dépôt de sorte que les cristallites soient suffisamment grosses pour être visible en DRX. La température homologue, définie comme le rapport entre la température du matériau durant le dépôt et sa température de fusion, semble donc trop faible pour activer une diffusion de surface ou dans le volume. L'ajout du tantale durant le dépôt ne favorise pas la cristallisation car c'est un atome lourd apportant beaucoup d'énergie (de l'ordre de 100 eV) qui peut déplacer des atomes de surface à l'impact sur le film en croissance.

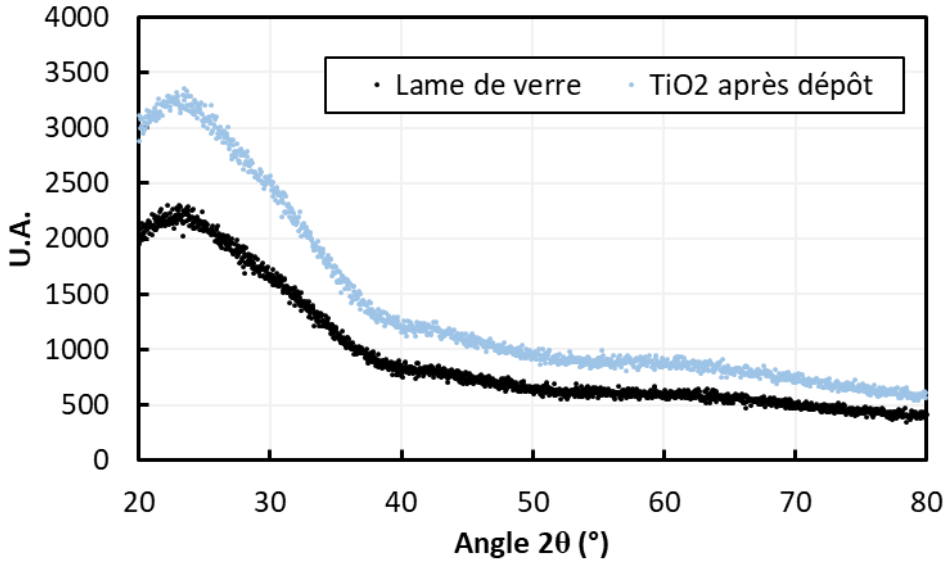

Figure 3.1 : Diffractogrammes au rayon X d'une lame de verre comme référence et d'un revêtement amorphe de dioxyde de titane après dépôt

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.2 Détermination des conditions de recuit

Les dépôts réalisés en statique et la disposition des cibles de Ti et de Ta à la verticale entrainent un gradient de composition sur les dépôts d'une même charge. Les simulations et les mesures de vitesses de dépôt des cibles faites en amont ont permis de déterminer la puissance à appliquer sur les cibles ainsi que la position des substrats afin d'obtenir une concentration en tantale donnée. Comme cela a été expliqué dans le chapitre II, pour s'assurer de la teneur en tantale réelle dans les dépôts, des analyses EDX ont été réalisées après les dépôts. Dans la suite de ce chapitre, les valeurs de concentration en tantale mentionnées proviennent des mesures effectuées en EDX dans l'épaisseur du film et elles sont données en rapport à la concentration totale en cation : $\frac{Ta}{Ta+Ti} * 100$. La quantité d'oxygène a aussi été déterminée pour voir notamment si les différentes conditions de recuit ont une influence visible sur la concentration en lacunes d'oxygène. Cependant, ces mesures EDX n'ont pas permis de déterminer une différence significative entre les conditions de recuit sur la concentration en oxygène. Cette limite de précision provient de la superposition des raies K_α de l'oxygène et L_α du Ti. L'épaisseur des dépôts (<100 nm) implique l'utilisation d'une tension d'accélération de 5 keV qui empêche l'usage la raie K_α du Ti pour sa quantification.

3.2.2.1 Détermination de la température de recuit

La température de recuit est le premier paramètre à avoir été testé pour activer les dopants de tantale. Les recuits de cette étape ont été réalisés sous vide secondaire à une pression de 2.10^{-7} mbar pour les recuits à 500°C et de 8.10^{-5} mbar à 550°C. Le Tableau 3.1 présente les résistivités électriques en fonction de la durée et la température de recuit. Jusqu'à 500°C, aucune cristallisation du dépôt n'est observée et sa résistivité électrique reste supérieure à la limite de mesure de l'appareillage 4 pointes. Même en augmentant la durée de recuit à 12 h, les dépôts, quelle que soit leur concentration en Ta, ne présentent pas de diminution de résistivité mesurable. A partir de 550°C, la résistivité du dépôt chute d'au moins 4 ordres de grandeur en étant de l'ordre du Ω.cm. Il semble donc que ce soit la température nécessaire pour enclencher une certaine mobilité des atomes permettant d'activer les dopants de Ta.

Tableau 3.1 : Résistivité électrique en fonction de la température de recuit

Ta %at.	Durée recuit (h)	T° recuit (°C)	Résistivité après recuit (Ω.cm)	Etat de cristallinité
1,5	12	500	> 10 000	Amorphe
4,2	12	500	> 10 000	Amorphe
1,7	3,5	550	4,7	Cristallin
5,2	3,5	550	0,9	Cristallin
0	3,5	550	> 10 000	Cristallin

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Les mêmes conditions de recuit ont été appliquées sur des dépôts de TiO_2 sans tantale. La résistivité électrique après recuit reste supérieure à ce qu'il nous est possible de mesurer. Cela indique que c'est bien la présence de tantale qui provoque une amélioration de la conductivité du matériau.

3.2.2.2 Effet de l'atmosphère de recuit

L'atmosphère de recuit a aussi été changée pour observer si celle-ci peut avoir un effet sur la résistivité électrique et l'activation des dopants. Le Tableau 3.2 indique les résultats obtenus pour différentes atmosphères de recuit. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène durant le recuit entraine une augmentation de la résistivité électrique par rapport à un recuit réalisé en vide secondaire. Ce phénomène souligne l'importance des lacunes d'oxygène dans la conductivité des oxydes et notamment dans celle de l'oxyde de titane. Mais ce n'est pas le seul effet de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électriques de ce revêtement. Comme le montre la Figure 3.2a tirée des simulations d'Osorio-Guillén [Osor08], certes une atmosphère riche en oxygène entraine une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène (flèche verte) mais il y a surtout une diminution de la concentration en site donneur d'électron (Ta_{Ti}) et une augmentation de la concentration en site accepteur d'électron, les lacunes de titane ($\square_{Ti}$) (cercle rouge). Ce phénomène provient de leur enthalpie de formation plus faible dans une atmosphère riche en oxygène (Figure 3.2b) et explique le caractère isolant des dépôts recuits dans une atmosphère riche en oxygène [Mazz15, Qi13]. A titre indicatif, les mesures EDX indiquent une stœchiométrie entre 1,6 et 1,8 sans qu'aucune tendance ne paraisse significative à cause de la faible précision de la mesure sur l'oxygène déjà mentionnée.

Tableau 3.2 : Résistivité électrique en fonction de l'atmosphère pendant le recuit

Atmosphère	**Pression (mbar)**	**T recuit (T°C)**	**Ta %at.**	**Résistivité après (Ω.cm)**
Air	PA	550	2,4	> 10 000
O_2	6.10^{-2}	550	1,7	> 10 000
Air	8.10^{-5}	550	1,7	4,7
Air	2.10^{-7}	**500**	1,7	>10 000

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

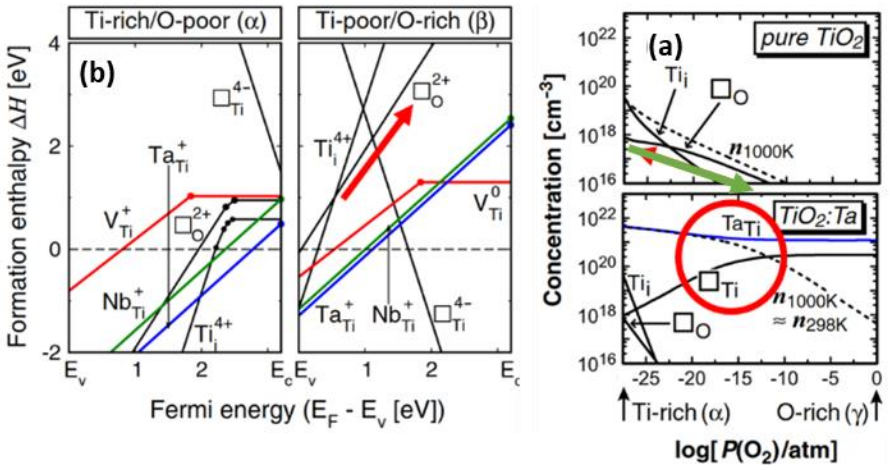

Figure 3.2 : (a) Simulation des enthalpies de formation des défauts d'un TiO_2 dopé en fonction du niveau de Fermi (b) Simulation des concentrations en défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène [Osor08]

3.3 Revêtement de TiO_2 dopé tantale

3.3.1 Structure cristalline et composition chimique

La première étape de caractérisation des revêtements consiste à déterminer les phases présentes dans les revêtements et à étudier quelle est l'influence de la composition chimique sur celles-ci.

3.3.1.1 DRX

Les analyses DRX des dépôts ont permis d'apporter des informations sur la cristallinité des revêtements et la phase d'oxyde de titane formée. Les spectres totaux de deux revêtements après recuit avec deux concentrations en tantale différentes (1,7 % et 9 % sur la concentration totale en cation) sont présentés sur la Figure 3.3. Les deux spectres ayant été réalisés dans des conditions similaires, l'intensité de leurs pics peut être comparée.

Comme cela a été mentionné plus tôt, les spectres des dépôts avant recuit ne présentent aucun pic, ce qui signifie que les dépôts sont amorphes en sortant de l'enceinte sous vide. Après recuit, les spectres présentent plusieurs pics correspondant à la phase cristalline d'anatase. Les dépôts sont donc à minima partiellement cristallisés. Aucun pic lié à une phase cristalline de Ta_2O_5 n'est trouvé même pour les dépôts les plus concentrés en Ta indiquant que soit la Ta est en solution dans l'anatase, soit la phase de Ta_2O_5 est amorphe (ou ses cristallites sont trop petites pour conférer assez de signal). La présence de l'anatase est cohérente avec la température de recuit et la littérature [Hana11]. En regardant plus en détail les différents pics présents et en les comparant entre les deux revêtements, il apparait que les intensités relatives varient en fonction de la proportion de tantale dans les dépôts. Ainsi le pic correspondant au plan (004) de l'anatase est beaucoup plus intense sur l'échantillon à 9 %at. A l'inverse, la croissance préférentielle se fait suivant le plan (101) pour le dépôt à 1,7 %at. L'ajout de Ta dans le dépôt modifie donc la direction préférentielle de croissance des cristallites durant le recuit.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

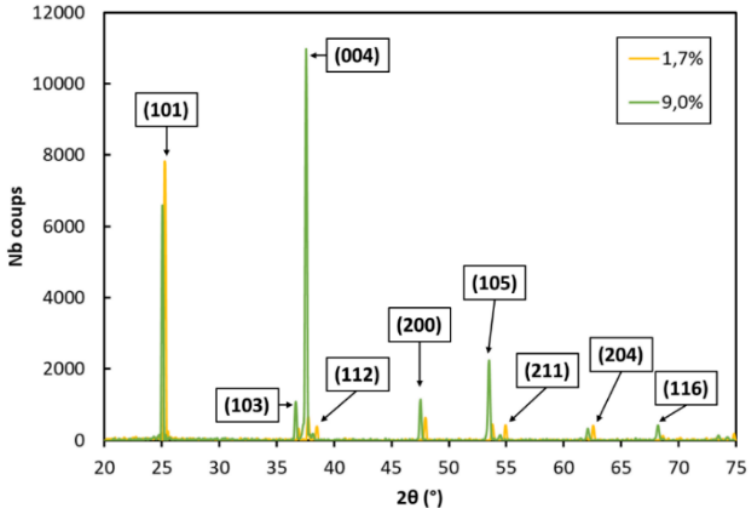

Figure 3.3 : Diffractogrammes X de deux oxydes de titane dopé tantale sur lame de verre (1,7 % et 9 %at.)

Le second constat est qu'un décalage de tous les pics se produit vers les plus petits angles lorsque la quantité de Ta augmente. Ce phénomène est bien visible sur la Figure 3.4 qui est un spectre centré sur le pic (101) de l'anatase à différentes concentrations en Ta. Le décalage se produit sur toute la plage de concentration testée, l'angle passant de 25,30° à 25,05°. Ce déplacement est constaté sur l'ensemble du spectre et correspond à la dilatation de la maille cristalline par les atomes de Ta. Le rayon ionique du Ta^{+5} (78 pm) étant plus important que celui du Ti^{+4} (74,5 pm), le paramètre de maille grandit (5,46 à 5,5 Å) et donc les pics se déplacent vers les plus petits angles. Enfin, la cristallinité du dépôt diminue nettement pour les dépôts à partir de 9 %at. de Ta et le dépôt à 16,5 %at. de Ta ne présente plus de pic sur son spectre indiquant un revêtement n'ayant pas cristallisé durant le recuit. La température du recuit ne semble pas fournir assez de mobilité aux atomes de tantale pour permettre la formation d'un biphasé avec des phases cristallines ayant une teneur de Ta suffisamment faible permettant la cristallisation.

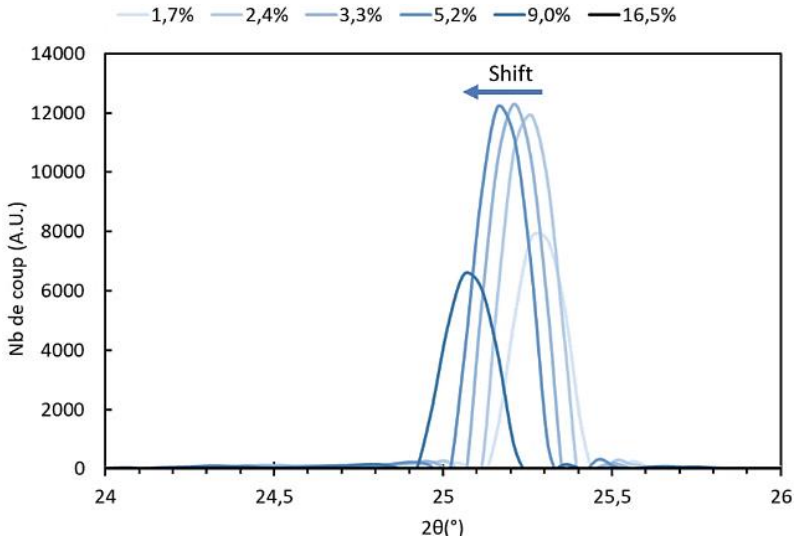

Figure 3.4 : Pic de l'anatase (101) en fonction de la quantité de Ta sur lame de verre

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

A partir de la formule de Scherrer (Eq. 3.1), la dimension des domaines de cohérence des dépôts cristallisés est comprise entre 50 et 60 nm. Ces dimensions sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur des dépôts.

$$t = \frac{k\lambda}{(H - s) * cos\theta} \quad (3.1)$$

Avec t la dimension de la cristallite (considérée comme sphérique), λ la longueur d'onde des rayons X (K_α du cuivre à 0,15418 nm), H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, k un facteur correctif sur la largeur (pris à 0,9), s la largeur due aux défauts optiques de l'appareillage (0,04 °), θ la moitié de la position du pic sur le diffractogramme.

3.3.1.2 XPS

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par analyses XPS pour déterminer la composition chimique de la surface. Ces analyses doivent aussi permettre de déterminer s'il y a la présence de Ti^{3+} dans le dépôt. En effet, la substitution du titane par du tantale de valence +V entraine la présence de titane de valence +III dans le revêtement pour garder la neutralité électronique. Les analyses ont été effectuées sur des dépôts à différentes concentrations en tantale après recuit.

La valence du Ti dans le dépôt est obtenue en déconvoluant le pic du Ti *2p* avec des pics combinant une Gaussienne et une Lorentzienne. Cette déconvolution s'est inspirée des travaux de Biesinger illustrée sur la Figure 3.5 [Bies10].

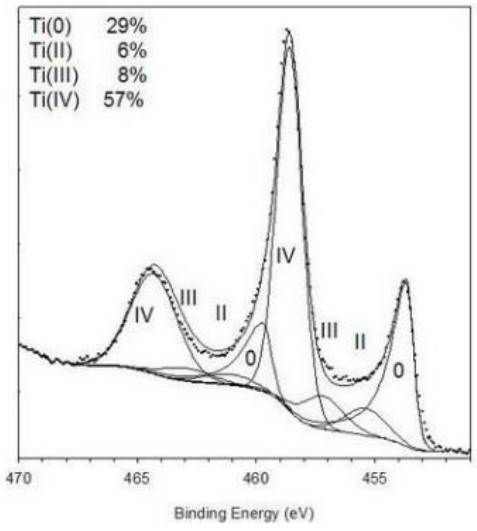

Figure 3.5 : Déconvolution du pic du Ti 2p par Biesinger [Bies10]

Ci-dessous, sont présentés les spectres du Ti *2p* pour un TiO_2 sans Ta et un TiO_2 dopé à 3,3 %at. Le spectre du Ti *2p* se présente comme un doublet avec le pic principal à 458,3 eV correspondant au Ti $2p_{3/2}$ de valence +IV. Dans le cas du TiO_2 pur (Figure 3.6 a), c'est le seul pic

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

présent avec le Ti $2p_{1/2}$. Lorsque du tantale est ajouté dans le dépôt, un épaulement apparait à 456,6 eV qui correspond au Ti $2p_{3/2}$ +III (Figure 3.6 b). La quantification de ce pic permet de déterminer la proportion de Ti^{3+}. Les résultats obtenus en fonction de la proportion de Ta sont présentés sur la Figure 3.7. Ainsi, la proportion de Ti^{3+} augmente jusqu'à 3,3 % at. de Ta et est directement reliée à la quantité de Ta en substitution du titane dans la maille d'anatase. Au-delà de 3,3 %, la proportion chute brutalement et pour les échantillons très chargés en tantale, le pic Ti (III) disparait pour ne laisser que le pic du Ti (IV).

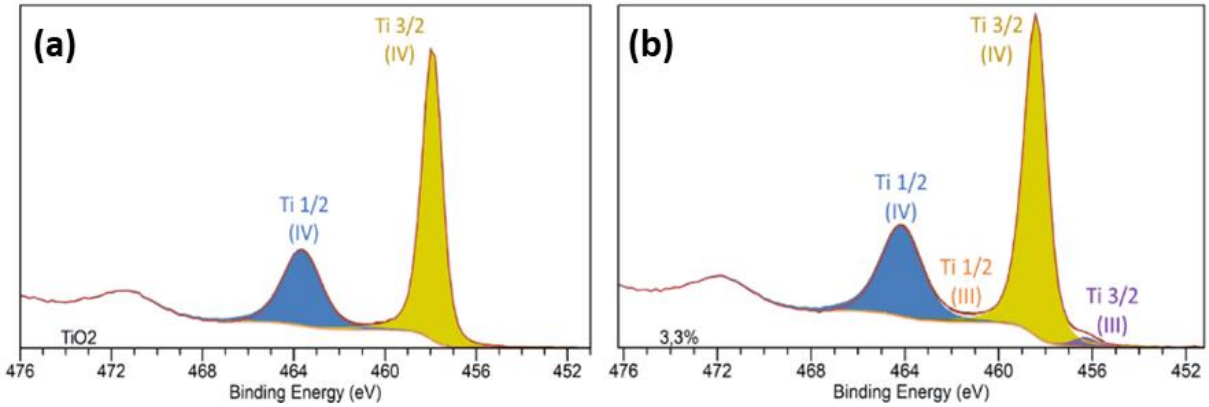

Figure 3.6 : Spectres du Ti 2p pour (a) un échantillon de TiO_2 stœchiométrique après recuit (b) un TiO_2:Ta (3 %at.) après recuit sur acier 316L

A partir de ces mesures de concentration en titane de valence +III, un taux d'activation a pu être calculé de la même manière qu'avec les mesures par effet Hall. Sur les dépôts avec le moins de Ta, le taux d'activation est aux alentours de 70 %. A partir de 5 % en Ta, le taux d'activation chute significativement pour atteindre 0 % pour le dépôt le plus concentré en tantale. Cela indique que la limite de solubilité du Ta affecte l'efficacité du dopage à partir de 5 % en Ta. D'après ces résultats, la concentration optimale en Ta semble être comprise entre 3 et 4 %at.

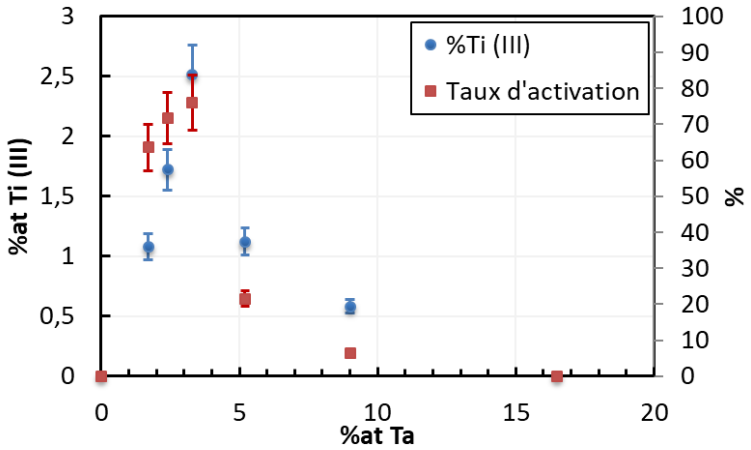

Figure 3.7 : Proportion de Ti (III) en fonction de la concentration atomique de Ta et taux d'activation résultant

Le reste du spectre XPS est intéressant pour évaluer la quantité de tantale et pour étudier sous quelle forme est présent l'oxygène. La Figure 3.8 présente les spectres XPS du Ti *2p*, Ta *4f*

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

et O *1s* des échantillons analysés. Les spectres Ta *4f* s'intensifient lors de l'ajout de tantale. L'analyse XPS étant une technique d'analyse de surface (profondeur d'analyse d'une dizaine de nm), la quantification des éléments est très dépendante de l'épaisseur de la couche de contamination à la surface qui peut varier d'un échantillon à l'autre. Les spectres O *1s* illustrent ce point avec des variations de la quantité d'eau adsorbée et le pic lié à l'hydroxyde. Le décapage de celle-ci n'a pas été réalisé car cela peut engendrer une modification de la surface et de la valence des atomes ou une pulvérisation préférentielle des atomes les plus légers.

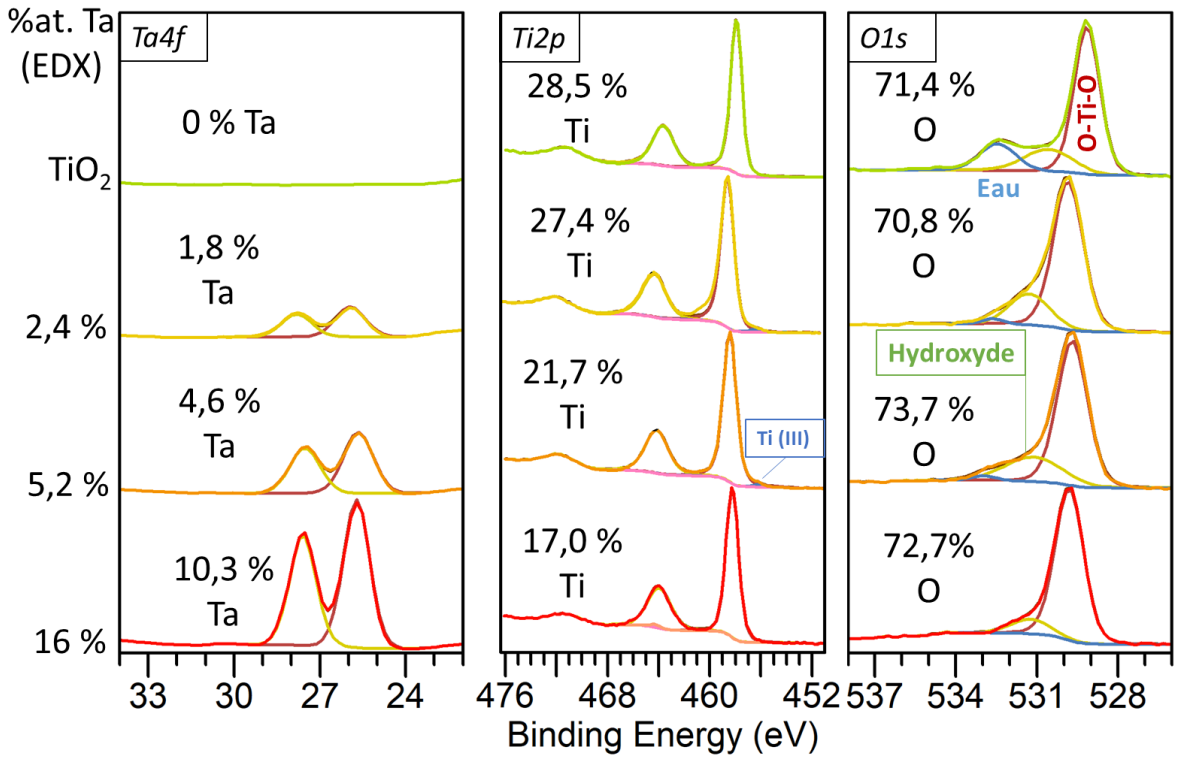

Figure 3.8 : Spectres du Ti 2p, Ta 4f et O 1s de différents échantillons sur acier 316L en fonction de leur concentration en Ta mesurée par analyse EDX

Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées de deux manières, l'une avec le survol rapide sur une large plage d'énergie (0 à 1100 eV) qui a l'avantage d'améliorer le rapport signal/bruit mais a une mauvaise résolution en énergie, l'autre en utilisant les spectres à haute résolution mais ayant une influence du bruit plus importante. Mettre en place ces deux méthodes permet d'avoir deux quantifications et s'assurer de leurs cohérence et précision. Les résultats présentés sur la Figure 3.9 sont à considérer comme semi-quantitatifs. En effet, la couche de contamination est d'épaisseur différente d'un échantillon à l'autre du fait des différences de réactivité des alliages et de leur temps de stockage. Elle perturbe donc significativement les mesures de concentrations de Ta et de Ti. D'après ces résultats, il semble que la concentration en tantale par rapport au titane soit 2 à 3 fois plus importante en extrême surface (< 10 nm) que celle obtenue par analyse EDX. Les valeurs de concentration en tantale par rapport au titane varient entre 6 % et 37 % par rapport au titane. Cela peut être une

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

indication d'une ségrégation du Ta en extrême surface. Ce phénomène est mentionné dans la littérature par Atanacio et Ikuma [Atan16]. Il a été démontré que la force motrice de la ségrégation des ions, tels que le tantale, est étroitement liée au désordre introduit par les défauts (lacunes de Ti ou O, Ti en interstitiel) dans le cœur du matériau et sa surface. Or, la pression partielle d'oxygène durant le recuit influence la concentration de ces défauts. Plus le $P(O_2)$ est faible, plus ces défauts sont en grande quantité et la ségrégation en surface potentiellement importante. La vitesse de refroidissement peut aussi être un facteur influant sur la quantité de défauts à la surface. Un refroidissement rapide fige la microstructure dans l'état d'équilibre à la température du recuit alors qu'un refroidissement lent peut entrainer des modifications de microstructure et des gradients de composition. D'après Vanderah, la solubilité du tantale dans l'oxyde de titane est de 20 % at. maximum [Vand03]. En comparant cette valeur avec les concentrations semi-quantitatives de la Figure 3.9, cette limite est atteinte en surface pour le dépôt avec 9 % at. de tantale. Or, cela est corrélé avec l'absence de Ti^{3+} en surface au-dessus de 9 % at.

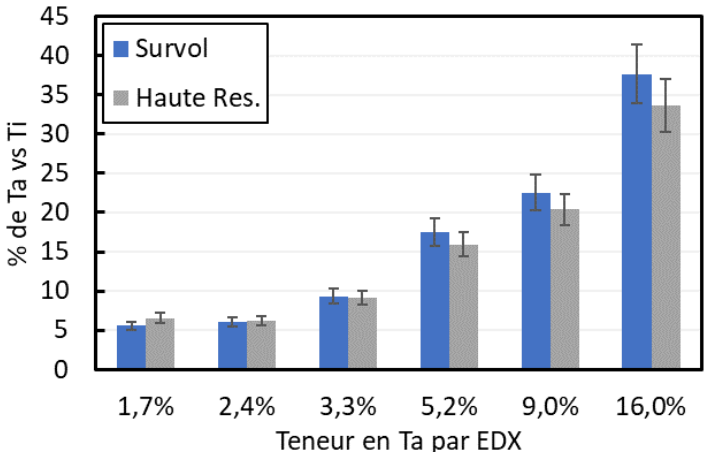

Figure 3.9 : Semi-quantification (% de Ta en fonction du Ti) des dépôts de d'oxyde de titane dopé Ta sur acier 316L en fonction de la concentration en tantale mesurée par EDX

Une comparaison relative de la concentration en oxygène dans les dépôts a été réalisée à partir des analyses XPS. Cependant, il n'a pas été possible de constater une différence significative ni entre les différentes compositions chimiques, ni entre les différents recuits.

Pour conclure, les résultats XPS renseignent sur le dopage au travers de la présence de Ti^{3+} en extrême surface. Ajouté aux données DRX, cela confirme la présence du tantale en substitution du titane dans la maille cristalline jusqu'à une teneur de 9 %at. en Ta.

3.3.2 Topographie des dépôts

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau ne sont pas uniquement liées à sa composition chimique. Sa morphologie intervient également sur ses performances. Des images des dépôts ont donc été réalisées et sont présentées ci-après.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La surface des dépôts a été observée par AFM et par MEB. Les images de la Figure 3.10 ont été faites sur lame de verre pour un dépôt de TiO_2 :Ta à 5,2 %at. en Ta. Les images AFM de 20 x 20 µm révèlent une surface très lisse avant recuit, seule une légère ondulation est visible provenant de la texture de la lame de verre. Après le recuit des dépôts, ceux-ci deviennent plus rugueux et laissent apparaitre le résultat de la cristallisation du dépôt après le recuit. Cette texture de la surface est uniquement visible sur les échantillons avec une concentration en Ta inférieure à 9 %at. Les dépôts très concentrés en Ta (≥ 9 %at.) gardent une surface très peu rugueuse, similaire à celle du substrat.

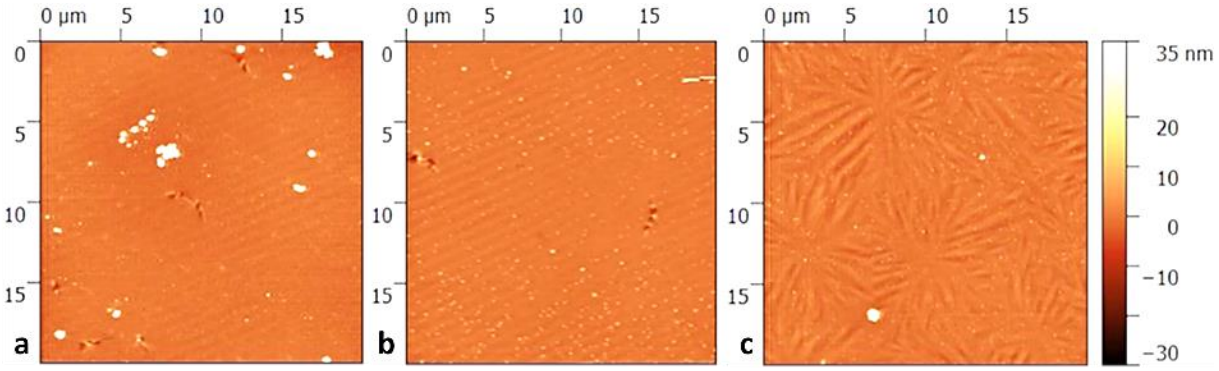

Figure 3.10 : Images AFM 20x20 µm (a) Surface d'une lame de verre nue (b) Dépôt de TiO_2 :Ta 5 %at. avant recuit (c) Dépôt de TiO_2 :Ta 5 %at. après recuit

Le constat est identique sur les clichés MEB avec la détection des électrons secondaires (Figure 3.11). Le dépôt à 5 %at. de Ta est cristallisé sur la totalité de sa surface comme tous les dépôts ayant une concentration en tantale inférieure. Sur le cliché du dépôt à 9 %at. de Ta, le dépôt est globalement non cristallisé avec de larges zones sans différence de contraste. Ce qui est cohérent avec l'absence de Ti^{3+} et la diminution de l'activation vu précédemment. Quelques régions présentent un contraste différent qui laisse penser à des cristallites qui se sont formées de façon sphérique. Ces cristallites sont généralement amorcées à partir d'un défaut présent sur le dépôt. Au-delà de 9 %at, les dépôts sont entièrement amorphes. Il y a donc bien un phénomène qui empêche la cristallisation du dépôt lorsque la teneur en tantale devient trop élevée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

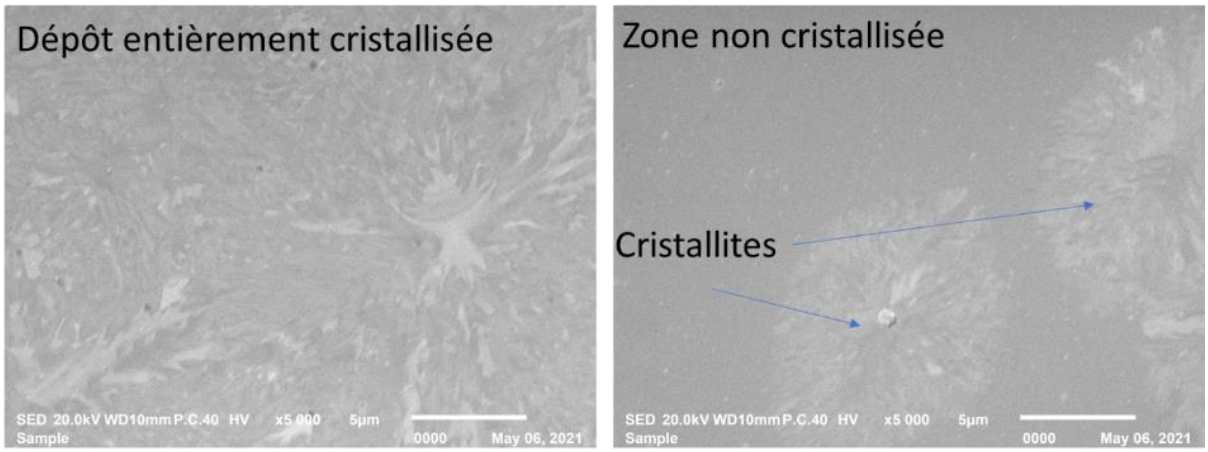

Figure 3.11 : Clichés MEB de deux dépôts de TiO_2 :Ta après recuit sur verre (Gauche) 5 % et (Droite) 9 % de Ta

A partir des données AFM, certains paramètres de rugosité ont pu être extraits pour rendre compte quantitativement de l'état de surface des dépôts. Cet état de surface peut avoir un effet sur la surface de contact effective entre la GDL et le revêtement. Dans le Tableau 3.3 sont présentés les paramètres de rugosité des dépôts obtenus sur lame de verre et mis en perspective avec un substrat d'acier 316L. Les paramètres de rugosité, notamment la hauteur moyenne quadratique (Sa), n'évoluent pas après avoir élaboré le TiO_2:Ta. Ceux-ci augmentent légèrement après le recuit lorsque le dépôt cristallise. Néanmoins, ces valeurs de rugosité sont à mettre en perspective avec la rugosité de véritables plaques bipolaires. Ces dernières sont nettement plus rugueuses du fait des étapes de laminage pour les obtenir. Les Sa des dépôts recuits sur lame de verre augmentent à peine passant de 0,5 nm à 1 nm, ce qui est négligeable au regard de la rugosité d'un clinquant d'acier 316L, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres (pour une image de 20 µm de côté).

Tableau 3.3 : Paramètres de rugosité des dépôts TiO_2 :Ta 1,7 %at. en fonction du recuit et du substrat

Echantillon	**Lame de verre (LV)**	**TiO_2:Ta ap dépôt sur LV**	**TiO_2:Ta ap recuit sur LV**	**TiO_2:Ta ap recuit sur 316L**	**Acier 316L nu**
Sa 5µm (nm)	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	10,6 ± 1,4	8,0 ± 1,2
Sa 20µm (nm)	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	28,0 ± 1,5	20,0 ± 3,1

3.3.3 Caractérisations électrochimiques

3.3.3.1 Courbes de polarisation

Les revêtements de TiO_2:Ta sur acier 316L ont été caractérisés par voies électrochimiques pour déterminer la stabilité du revêtement et sa capacité à protéger le substrat. Pour cela, des courbes de polarisation après 2h au potentiel de corrosion ont été réalisées pour étudier le comportement du revêtement et le comparer à un substrat de titane (Figure 3.12). Le

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

revêtement d'oxyde ne présente pas de pic d'activation et sa densité de courant est une décade plus faible que le titane métallique. La densification du film passif du titane conduit à une densité de courant plus importante que le revêtement de dioxyde de titane dopé dont la réactivité chimique est beaucoup plus faible. Le domaine de passivation des deux échantillons est très large, jusqu'à 1,5 V/ENH pour le TiO_2:Ta, potentiel où la densité de courant commence à augmenter en grande partie à cause de l'oxydation de l'eau.

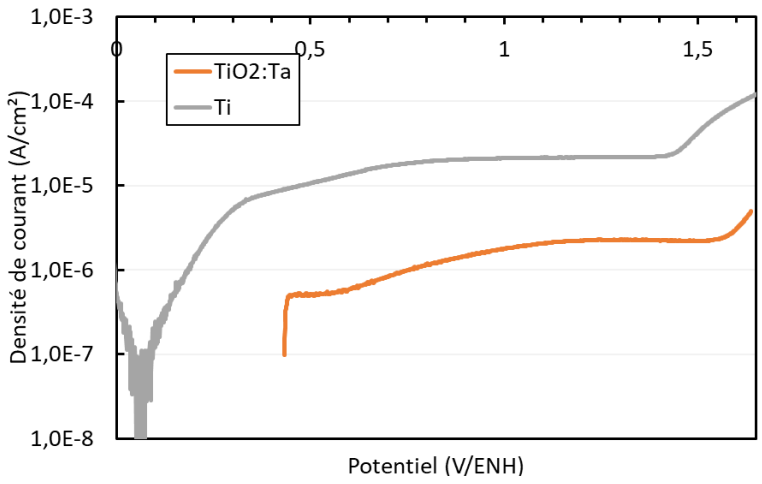

Figure 3.12 : Courbes de polarisation d'un revêtement de TiO_2:Ta 5 %at. élaboré sur 316L et de titane

3.3.3.2 Tests potentiostatiques

Les tests potentiostatiques pendant 24h à 1 V/ENH ont été réalisés sur un revêtement de TiO_2:Ta après recuit et un substrat de titane (Figure 3.13). La densité de courant est plus élevée en début de test car la surface du matériau subit un changement de potentiel forcé en passant de E_{corr} à 1 V/ENH et la double couche à la surface doit se conformer à ces nouvelles conditions. La densité de courant de l'oxyde de titane dopé chute très rapidement et atteint une valeur assez basse autour de 20 nA/cm². La surface étant déjà un oxyde dense et stable dans le milieu d'étude, peu de réactions chimiques à la surface se produisent. Cette faible densité de courant apporte l'information que le tantale présent dans le revêtement ne réagit pas ou ne se dissout pas. Il fait partie intégrante de l'oxyde. Le comportement du titane massif est comparé à celui du TiO_2:Ta. La réactivité du titane est plus importante que le revêtement d'oxyde expliquant la densité de courant dans un premier temps plus élevée. La densité de courant diminue vers une asymptote au fur et à mesure que le film passif s'épaissit et se densifie.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

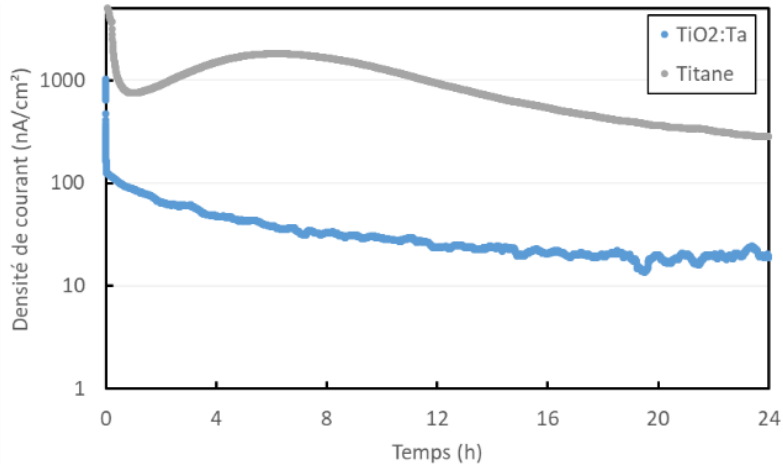

Figure 3.13 : Densité de courant pendant un test potentiostatique à 0,8 V/ENH de TiO_2:Ta 5 %at. élaboré sur 316L et d'un Ti

Aucune délamination n'a été observée sur les dépôts en solution aqueuse, ni aucune trace de corrosion ou d'oxydation. Ces rapides caractérisations électrochimiques permettent de confirmer l'efficacité du revêtement d'oxyde de titane dopé tantale pour les applications anticorrosion.

3.3.4 Propriétés électriques en fonction du dopage

3.3.4.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique des dépôts est le premier point qui a été étudié pour savoir si le dopage est efficace. Bien que cela ne soit pas forcément relié directement à la valeur de RCI, la résistance électrique induite par l'épaisseur de la couche doit être négligeable. Pour cela, nous avons défini arbitrairement que la résistance induite par l'épaisseur du film doit être inférieure à 10 % du seuil fixé par la DOE (10 mΩ.cm²) soit une résistance devant être inférieure à 1 mΩ. Avec ces considérations, le Tableau 3.4 donne les valeurs maximales acceptables de résistivité électrique des dépôts en fonction de leur épaisseur.

Tableau 3.4 : Valeurs de résistivité maximales autorisées pour garder une résistance induite par le dépôt inférieure à 10% du seuil de la DOE

Epaisseur du dépôt (nm)	**10**	**50**	**100**	**1000**
Résistivité maximale (mΩ.cm)	10^6	2.10^5	10^5	10^4

La Figure 3.14 présente les résistivités électriques des dépôts après recuit en fonction de la teneur en Ta du dépôt. Les dépôts de TiO_2 :Ta ont une résistivité qui diminue par rapport à un dépôt non recuit et qui semble dépendre de la concentration de tantale dans le dépôt. Dans un premier temps, l'augmentation de la concentration en Ta diminue la résistivité électrique de presque 5000 mΩ.cm à près de 500 mΩ.cm autour de 5 % de Ta. Ainsi, les résistivités de ces dépôts, dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm, sont inférieures aux valeurs limites définies

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

dans le Tableau 3.4. A partir de 9 %at., la résistivité est de nouveau très élevée et atteint des valeurs non mesurables. Ce changement de propriété qui se produit au seuil de 9 %at. en Ta est corrélé avec les caractérisations physico-chimiques précédentes, en particulier de cristallisation du dépôt et de présence de Ti^{3+} ou non en surface du film. Cela permet de confirmer que la réussite du dopage pour ce genre de matériau passe par sa cristallisation.

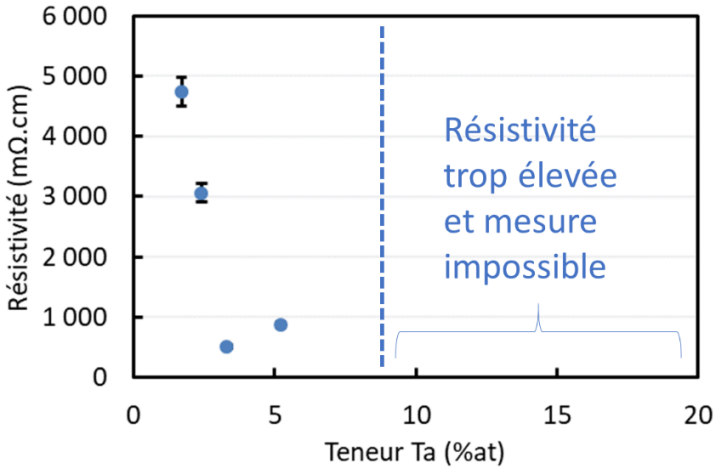

Figure 3.14 : Résistivité électrique des dépôts élaborés sur lame de verre en fonction de la concentration en Ta après recuit

La résistivité élevée du dépôt à 9 %at., alors que ce dernier semble tout de même être partiellement cristallisé (Figure 3.3), est expliquée par le gradient de concentration sur un même échantillon. La mesure de résistivité par la méthode 4 pointes peut se faire sur une zone assez précise de l'échantillon alors que l'analyse DRX représente la moyenne d'une zone de quelques cm^2 avec des disparités de composition. Il semble donc y avoir une corrélation entre la résistivité électrique et la cristallisation du dépôt. A des concentrations supérieures à 9 %at., la concentration en tantale atteint sa limite de solubilité dans le dioxyde de titane. Ainsi, il ne se substitue plus au titane dans la maille et par conséquent le dépôt devient isolant.

3.3.4.2 Quantité de porteurs de charge

3.3.4.2.1 Spectres IRTF

L'objectif du dopage est d'augmenter la concentration en porteurs de charge dans l'oxyde. Ces porteurs de charge sont des électrons libres grâce aux atomes de tantale qui sont des sites donneurs d'électrons. Plusieurs caractérisations ont été menées pour mettre en évidence la densité de ces porteurs de charge. Puisque les TiO_2:Ta sont des oxydes conducteurs transparents (TCO), ils offrent la possibilité de caractériser leurs propriétés électroniques via des analyses de spectroscopie. La Figure 3.15 compare la réflexion en infrarouge de deux échantillons à des concentrations différentes en Ta avant et après recuit. Ces spectres permettent d'évaluer qualitativement la présence de porteurs de charge qui participent à augmenter la réflectance des dépôts en infrarouge. Le spectre noir correspond à celui du

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

substrat en verre (référence). Les courbes verte et jaune pointillées correspondent aux spectres des dépôts non recuits et les spectres en orange et vert foncé en traits pleins sont ceux des dépôts après le recuit. Ces dernières sont nettement plus réfléchissantes qu'avant recuit passant de 40 % de réflectance à près de 80% autour de 20 µm. Cela provient de la présence d'électrons libres dans le matériau, similaire aux gaz d'électrons se situant dans un métal et réfléchissant les infrarouges. Ceci est un indice qualitatif concernant la présence d'électrons libres dans les dépôts après recuit.

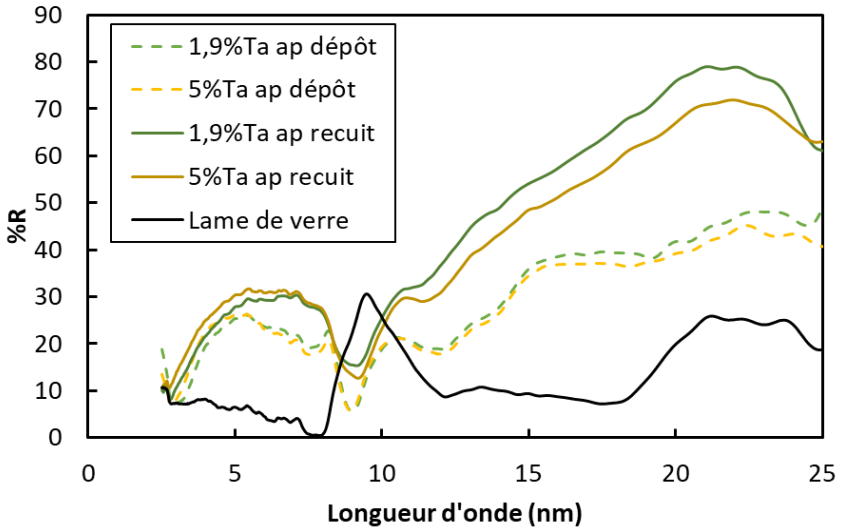

Figure 3.15 : Spectres IRTF de deux dépôts élaborés sur lame de verre avant et après recuit

3.3.4.2.2 Effet Hall

Afin de confirmer l'amélioration des propriétés semiconductrices des revêtements, des mesures plus quantitatives par effet Hall ont été menées sur des dépôts élaborés sur lame de verre. Ces mesures permettent de déterminer la concentration en porteurs de charge, leur mobilité et la résistivité électrique. Les résultats de concentration en porteurs de charge en fonction de la concentration en Ta sont présentés sur la Figure 3.16 (a) en bleu. Les mesures effectuées renseignent tout d'abord sur la nature des porteurs de charge. Comme attendu du fait de la substitution du Ti par du Ta, ce sont des charges négatives, des électrons, qui participent à la conduction. Entre 1,7 et 5,2 %at. de Ta, les dépôts ont un haut niveau de dopage avec des valeurs qui dépassent les 6.10^{20} électrons par cm^3. En comparant ce niveau de dopage avec les ordres de grandeur généralement rencontrés chez les semiconducteurs (Figure 3.16 b), il apparait que ces dépôts de TiO_2 :Ta peuvent être considérés comme des semiconducteurs très dopés. A partir de 9 %at. en tantale, le nombre de porteurs de charge n'est plus accessible car l'échantillon devient trop isolant ce qui rejoint les résultats obtenus par résistivité 4 pointes. Les valeurs de concentration en porteurs de charge présentées ici ont une incertitude liée à la mesure et la position des 4 contacts. En prenant en compte les 3 types d'erreur provenant de l'écart à l'idéalité des contacts, une incertitude de 50% sur la mesure est considérée [Schr05b].

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Un taux d'activation des dopants a été calculé (Figure 3.16 (a) en orange) afin de voir si l'ordre de grandeur des concentrations des porteurs de charge correspond bien à la concentration en Ta apporté dans l'oxyde. Ce taux d'activation est défini comme le pourcentage de dopant activé par rapport à la quantité d'atomes de tantale dans le dépôt. Il permet de déterminer la proportion du tantale qui a effectivement été activée et qui a permis l'apport d'électrons libres. Pour calculer ce taux d'activation, il a été considéré qu'uniquement les atomes de Ta participent à libérer des électrons, sans prendre en considération la présence de lacunes d'oxygène, ou d'atomes en position interstitielle. Pour estimer la quantité d'atomes de Ta par cm^3, la masse volumique du revêtement a été calculée à partir du paramètre de maille mesuré par DRX et en faisant l'hypothèse que la totalité du Ta est en substitution du Ti dans la maille (Eq. 3.2).

$$C_{Ta} = \frac{\rho_{dépôt}}{M_{dépôt}} * N_A * x_{Ta} \tag{3.2}$$

Avec x_{Ta} la teneur en Ta dans le dépôt, $M_{dépôt}$ la masse molaire du dépôt, $\rho_{dépôt}$ la masse volumique du dépôt et C_{Ta} la concentration en Ta en cm^{-3}.

$$\tau_{activation} = \frac{C_{é}}{C_{Ta}} * 100 \tag{3.3}$$

Avec $C_{é}$ la concentration en porteurs de charge majoritaires (électrons).

Le calcul du taux d'activation (Eq. 3.3) indique que pour une concentration en Ta inférieure à 2 %at. quasiment la totalité des dopants sont activés. En revanche, plus la concentration de tantale augmente, moins le taux d'activation est élevé. A 5,2% en Ta, seulement un quart du tantale participe à la conduction électrique. Ce résultat, ajouté au fait que le dépôt recuit est isolant au-delà de 9 %at. en Ta, laisse supposer que c'est l'insolubilité du tantale dans l'oxyde de titane à partir d'une certaine teneur en Ta qui devient un frein au dopage.

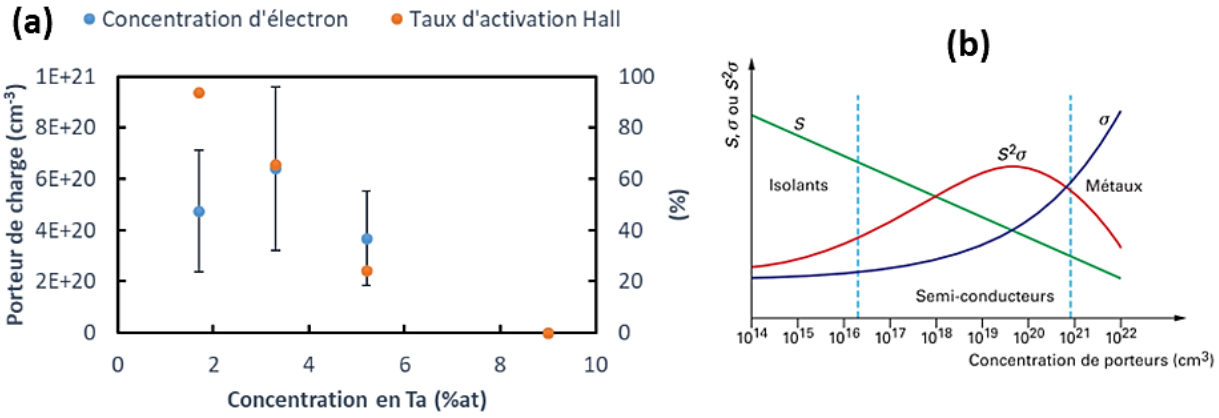

Figure 3.16 : (a) Résultats de concentration en porteurs de charge obtenus lors des mesures par effet Hall et du taux d'activation des dopants en fonction de la concentration en tantale (b) Graphique schématisant le caractère isolant, semiconducteur ou métallique d'un matériau en fonction de sa concentration de porteurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.4.2.3 Analyse Mott-Schottky

Des analyses Mott-Schottky ont été réalisées pour confirmer la quantité de porteurs de charge très élevés dans les revêtements mesurés par effet Hall. Cette analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser l'aspect semiconducteur de la surface d'un matériau. Les tracés de Mott-Schottky sont représentés sur la Figure 3.17. La pente de la droite indique un caractère semiconducteur de type n quelle que soit la concentration en Ta et dans la gamme de potentiel considérée, c'est-à-dire entre + 0,3 V/ENH et + 0,85 V/ENH (la largeur du domaine de passivation).

A partir de l'équation 3.4, il est possible de déterminer la concentration de porteurs de charge dans le film en surface :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_D}\left(V - V_{bp} + \frac{kT}{q}\right) \tag{3.4}$$

N_D la densité de porteurs de charge, ε la constante diélectrique du film, ε_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, T la température, V_{bp} le potentiel de bandes plates et q la charge élémentaire. D'après la littérature, la valeur de la constante diélectrique du film de TiO_2 (anatase) ε a été fixée à 45 [Blan19].

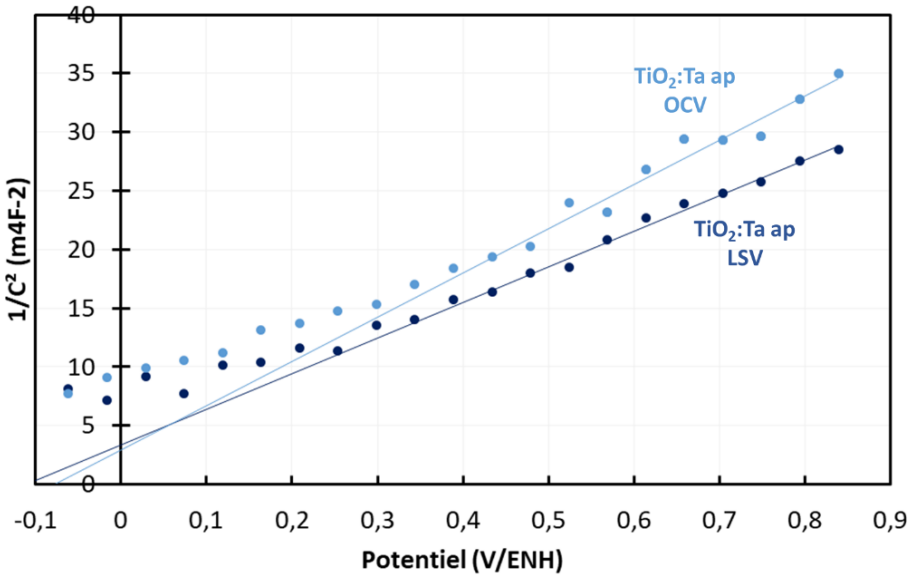

Figure 3.17 : Courbes Mott-Schottky d'un TiO_2:Ta (2,5 %at.) sur acier 316L après une OCV de 2h et après une LSV dans la solution test H_2SO_4

A partir de la pente de la régression linéaire, la quantité de porteurs de charge N_D est estimée à $8{,}4.10^{20}$ cm^{-3} et 1.10^{21} cm^{-3} respectivement pour le dépôt après une mesure du potentiel de corrosion (OCV) et le tracé d'une courbe de polarisation (LSV). Ces valeurs confirment le niveau de dopage important de l'oxyde. De plus, malgré l'immersion de l'échantillon dans l'électrolyte et sa polarisation, son dopage est proche des valeurs mesurées à l'air ambiant par effet Hall, ce

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

qui indique que les valeurs en milieu et par effet Hall sont cohérentes. Il serait intéressant de déterminer si ce comportement est maintenu après des tests plus longs de polarisation. Le Tableau 3.5 récapitule les données déterminées à partir des analyses Mott-Schottky.

Tableau 3.5 : Potentiels de bandes plates et densité de porteurs de charge pour 2 échantillons d'oxyde dopé

Film passif	**V_{bp} (mV/ENH)**	**N_D (10^{20} cm^{-3})**
TiO_2:Ta après OCV	-250	8,4 ± 1,5
TiO_2:Ta après courbe de polarisation	-223	10,0 ± 2,0

3.3.4.3 Mesure de la RCI

A partir de la caractérisation de la concentration en porteurs de charge des revêtements et des informations obtenues avec la spectroscopie, il apparaît que le dopage des dépôts d'oxyde de titane dopé à moins de 5 %at. en tantale soit confirmé avec une densité d'électrons libres élevée et des dépôts conducteurs après le recuit. Les valeurs de RCI à une pression de contact de 1,4 MPa des dépôts avant et après recuit sont présentées dans le Tableau 3.6. Elles sont mises en perspective avec l'objectif fixé par la DOE et la valeur typique pour des dépôts PVD d'or. Les valeurs de RCI pour les dépôts d'oxyde de titane sont environ 2 ordres de grandeurs trop élevés par rapport à l'objectif. Les revêtements de TiO_2:Ta avant recuit ont une RCI supérieure à 10 000 mΩ.cm² ce qui était attendu, du fait de leur caractère isolant électrique. C'est aussi le cas pour les dépôts après recuit avec une teneur en tantale trop élevée dont les dopants ne sont pas activés. En ce qui concerne les dépôts dont les dopants sont activés après le recuit, la RCI mesurée est dans une fourchette allant de 2000 à 9000 mΩ.cm². La Figure 3.18 présente la mesure de RCI de différents dépôts en fonction de leur résistivité électrique et il semble qu'aucune corrélation entre les deux paramètres n'existe pour ces dépôts.

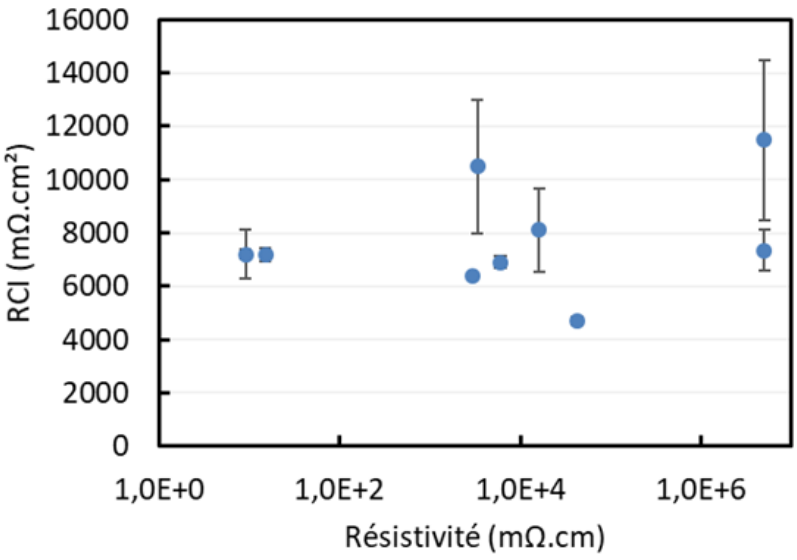

Figure 3.18 : RCI mesurée à 1,4 MPa en fonction de la résistivité électrique des dépôts

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.6 : Valeurs de RCI pour les TiO_2:Ta en regard de l'objectif de la DOE et du revêtement d'Or référence

Matériaux	**Objectif DOE**	**Or**	**TiO_2:Ta après recuit et Ta < 9%at.**	**TiO_2:Ta après dépôt ou %Ta ≥ 9%at.**
RCI (mΩ.cm²)	10	1	[2000-9000]	>10000

A ce stade, le TiO_2 :Ta ne permet pas de répondre au cahier des charges en terme de RCI. Il ne semble pas exister de lien direct entre la conductivité des revêtements et la résistance de contact interfaciale. La compréhension des phénomènes qui induisent une RCI élevée malgré une conductivité électrique suffisante doit permettre de mieux conceptualiser la démarche de développement des matériaux dédiés aux plaques bipolaires. La troisième partie de ce chapitre est donc dédiée à la détermination de l'origine de ce phénomène.

3.4 Discussions sur la RCI élevée

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer l'origine de la RCI élevée en considérant différentes hypothèses. Chacune d'entre elles est testée et discutée à partir des données déjà présentées et de nouvelles expériences ayant été menées spécifiquement. Comme la RCI est influencée à la fois par les propriétés de conduction et électroniques des surfaces et par l'aire de contact réelle entre les deux matériaux, ces deux notions font l'objet de deux parties distinctes dans la suite de la discussion.

3.4.1 Origines physiques

3.4.1.1 Effet du substrat

Le premier point soulevé concerne le type de substrat utilisé. En effet, les mesures de résistivité présentées jusqu'ici ont été réalisées avec des dépôts sur lame de verre alors que les mesures de RCI sont faites avec des dépôts sur clinquant 316L car le substrat doit être conducteur pour réaliser la mesure. Cela a plusieurs implications sur la réalisation des dépôts qui peuvent être ainsi de nature différente en fonction du substrat utilisé.

- Pendant le dépôt sous vide, les clinquants métalliques peuvent être polarisés alors que les lames de verre sont isolantes et ne subissent pas l'effet du bombardement ionique de manière aussi intense. Néanmoins, comme aucune polarisation supplémentaire n'est appliquée aux substrats durant le dépôt, l'effet du bombardement ionique est supposé sans aucun effet dans les deux cas.
- Durant le recuit à 550°C, le substrat pourrait jouer un rôle dans la cristallisation du dépôt par diffusion thermique d'éléments légers du substrat vers le dépôt comme C, N, O, voire Al ou Si. Des espèces du substrat métallique pourraient diffuser dans le dépôt et empêcher ou modifier le dopage sur clinquant 316L.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour répondre à cela, des analyses EDX sur lame de verre et sur clinquant 316L ont été réalisées pour chercher si une espèce chimique étrangère au dépôt est présente après le recuit dans le dépôt. Un exemple de spectre EDX pour un dépôt sur acier 316L est présenté sur la Figure 3.19. La sensibilité de détection de ces analyses ne permet pas de mettre en évidence la présence d'un autre élément provenant des deux substrats mentionnés.

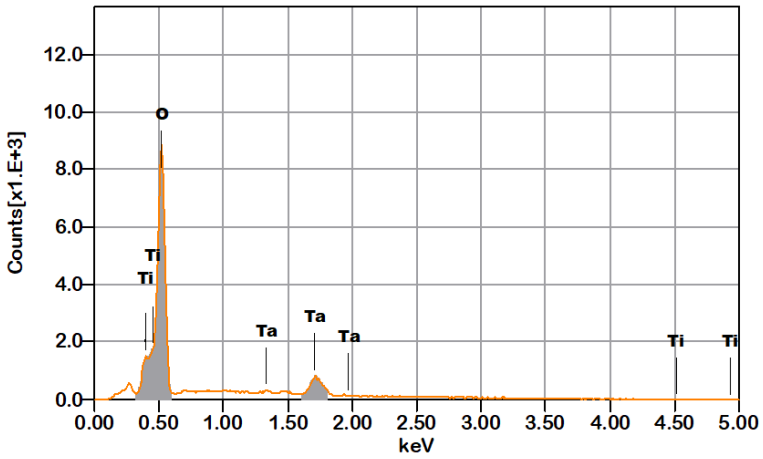

Figure 3.19 : Spectre EDX d'un dépôt après recuit sur plaquette d'acier M2 à 5 keV

Les analyses DRX sur lame de verre ont permis de confirmer la cristallisation du dépôt et de mettre en évidence la dilatation de la maille de l'anatase avec l'augmentation de la concentration en Ta. Les mêmes caractérisations ont été menées en incidence rasante sur des clinquants 316L pour vérifier si le même comportement est observable. La Figure 3.20 présente ces spectres DRX en se focalisant sur le pic (101) de l'anatase. Les conditions d'acquisition des spectres n'étant pas comparables entre les 3 spectres, l'intensité des pics ne peut pas être comparée. Néanmoins un déplacement du pic vers les plus petits angles confirme la dilatation de la maille cristalline. Les dépôts sur clinquant 316L sont donc aussi cristallisés et la maille est dilatée, indiquant la substitution du titane par du tantale.

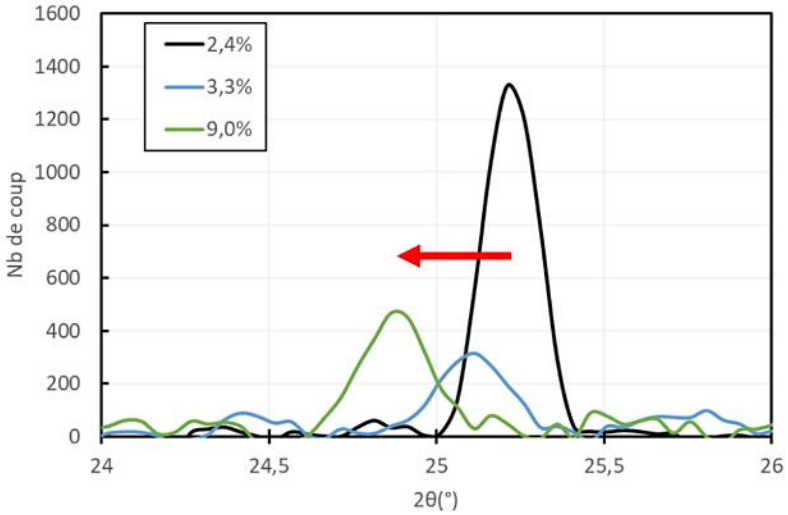

Figure 3.20 : Spectres DRX des dépôts à différentes concentrations en Ta sur clinquant 316L

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Enfin, des dépôts plus épais de 600 nm ont été réalisés et recuits sur clinquant pour mesurer leur résistivité plus facilement avec un multimètre et en mesure 4 pointes. Un dépôt plus épais permet d'isoler les pointes du substrat métallique lors de la mesure de résistance carrée, les électrons ne peuvent donc pas court-circuiter le dépôt par le substrat. Dans ces conditions, la résistance carrée (résistance caractéristique d'une couche mince) mesurée sur clinquant avant recuit indique une valeur très élevée de résistance alors que la même mesure après recuit du dépôt est beaucoup plus basse et correspond à la résistance carrée du clinquant 316L nu (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Mesures de la résistance carré avant et après recuit

TiO_2:Ta >300nm	**Après dépôt**	**Après recuit**
Résistance carrée	Élevée (≈100 kΩ)	Basse (0,003 Ω)

Grâce à ces expériences, il est clair que le protocole pour réaliser le dopage de l'oxyde donne des résultats équivalents que ce soit sur substrat isolant (lame de verre) ou bien conducteur (clinquant 316L). La cristallisation du dépôt et la diminution de la résistivité électrique sont confirmées sans que le type de substrat n'ait une influence perceptible sur les résultats.

3.4.1.2 Faible surface de contact

Il est important de vérifier si les deux surfaces en contact ne sont pas susceptibles d'avoir une aire de contact particulièrement faible. Pour cela, il faut étudier les rugosités des deux matériaux (la GDL et le revêtement), ainsi que leurs propriétés mécaniques. En effet, un revêtement particulièrement rigide et rugueux peut avoir une faible surface effective de contact à cause d'une capacité à se déformer limitée. Dans le cas du contact entre la GDL et le TiO_2 sous forme d'anatase, les propriétés mécaniques de l'anatase sont négligeables sur la surface de contact par rapport à la capacité de la GDL à se déformer du fait de sa porosité et sa faible résistance mécanique.

La Figure 3.21 présente des images MEB de la GDL. Elle consiste en un enchevêtrement de fibres de carbone imprégnées d'un composé fluoré pour augmenter son hydrophobicité. Le diamètre d'une fibre est inférieur à 10 µm. La GDL étant un matériau poreux, l'aire de contact effective est particulièrement dépendante de la pression appliquée. Cela peut se voir sur les courbes de RCI en fonction de la charge appliquée (Figure 3.22) où la RCI est toujours relativement élevée lorsque la pression exercée est faible, puis diminue rapidement jusqu'à atteindre une asymptote lorsque la pression devient très importante. A des pressions de quelques dizaines de MPa, la GDL se déforme macroscopiquement et devient inutilisable. Cela illustre le fait que la GDL a une capacité de déformation qui impacte au premier ordre la mesure de RCI dans le domaine de pressions appliquées. Lorsque la pression exercée est très élevée

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

(>10 MPa), l'influence de la surface de contact est plus réduite et doit laisser plus de place à la composante liée à la nature des matériaux en contact. Ainsi, même à des pressions élevées de contact, l'oxyde de titane dopé a toujours une RCI élevée de l'ordre de 200 mΩ.cm².

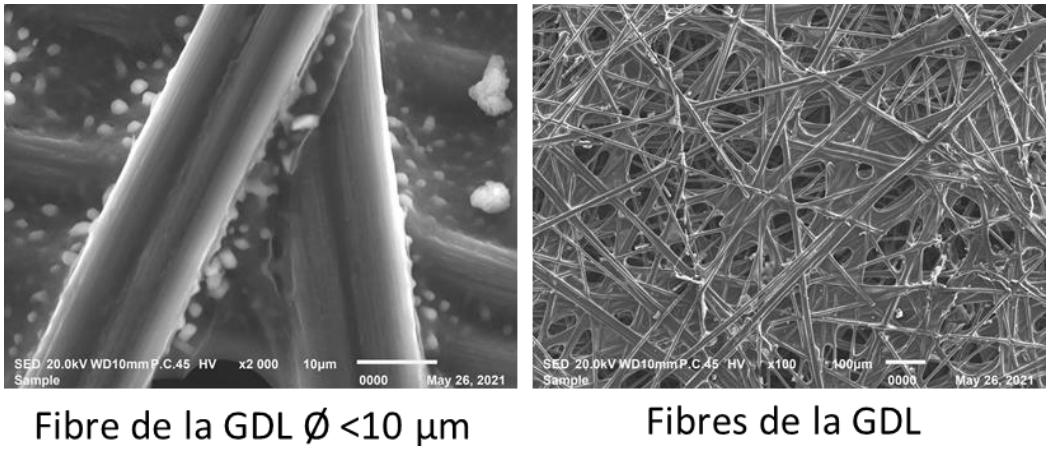

Figure 3.21 : Images MEB des fibres de la GDL

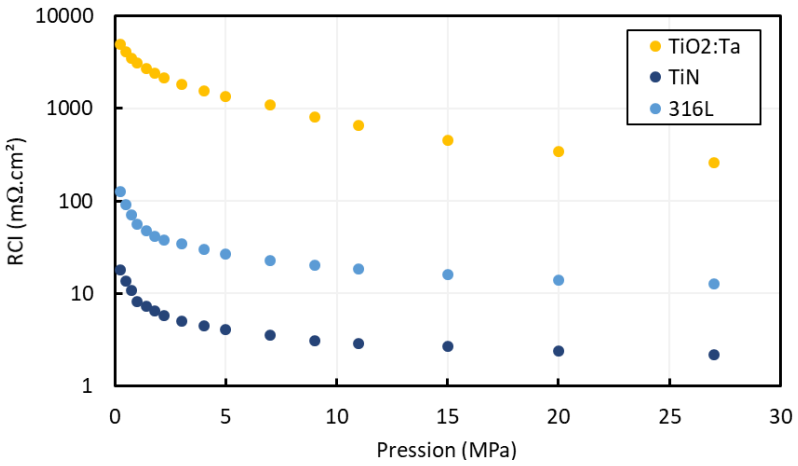

Figure 3.22 : Courbes de RCI en fonction de la pression exercée sur le contact Dépôt / GDL

Si les propriétés mécaniques du revêtement ne sont pas à l'origine d'une plus faible surface de contact, il reste à vérifier que ce n'est pas la rugosité (morphologie) du dépôt qui en est la cause. Les images AFM (Figure 3.23) comparent la rugosité liée au substrat et celle due au dépôt. Le substrat a une rugosité à l'échelle du micromètre, tandis que l'ajout d'un dépôt à sa surface (de 165 nm) introduit une rugosité à l'échelle de la centaine de nanomètres. Cette rugosité provient de la morphologie colonnaire du dépôt. La rugosité liée aux colonnes devient moins fine après le recuit du dépôt ce qui traduit une croissance des cristaux. La rugosité mesurée s'en retrouve légèrement diminuée en passant d'une hauteur moyenne arithmétique (Sa) de 11,9 nm à 10,6 nm (Tableau 3.8). Ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence une influence de la rugosité du dépôt.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

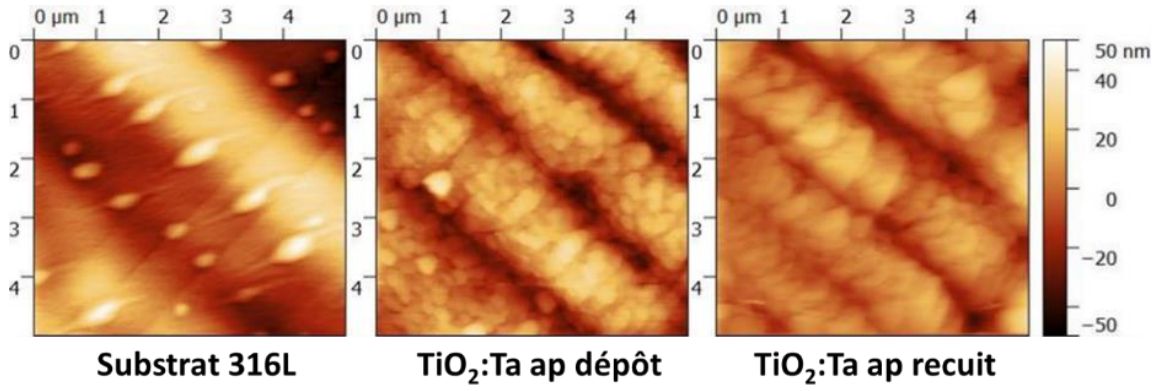

Figure 3.23 : Images AFM à 5 µm de la surface d'un dépôt de TiO_2:Ta 5 % sur clinquant 316L avant et après recuit

Tableau 3.8 : Valeurs de rugosité Sa à 5 µm aux différentes étapes du dépôt

Echantillons	**Substrat 316L**	**TiO_2:Ta ap dépôt**	**TiO_2:Ta ap recuit**
Sa (nm)	8,0 ± 1,2	11,9 ± 1,5	10,6 ± 1,4

Les images ci-dessus rendent compte de l'étroitesse des sillons des clinquants utilisés. A partir de la profondeur des sillons (f ≈ 100 nm) et de leur périodicité (c ≈ 2000 nm), il est possible de calculer leur rayon de courbure grâce à la formule suivante :

$$r = \frac{c^2}{8f} + \frac{f}{2} \tag{3.7}$$

Le rayon de courbure des sillons est d'environ 5 µm ce qui est assez étroit et peut avoir une influence sur la capacité de la GDL à venir en contact avec la vallée des sillons par déformation des fibres de carbone. Il est probable que même à de très hautes pressions de contact, la vallée de ces sillons ne soit pas en contact avec la GDL.

Pour conclure sur ce point, les propriétés mécaniques et la rugosité du dépôt ne présentent pas de points singuliers qui pourraient influencer significativement la résistance interfaciale de contact avec la GDL. Certes, l'effet de la rugosité du dépôt ne peut pas être exclue mais il est très faible par rapport à la rugosité du substrat ou au rôle de la déformation de la GDL sur la surface de contact. L'effet de la surface de contact ne peut donc pas expliquer les 2 ou 3 ordres de grandeur supérieurs de RCI.

3.4.2 Origines électroniques

3.4.2.1 Présence d'une diode Schottky

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie, l'aspect électronique du contact entre un métal et un semiconducteur n'est pas à négliger. Ainsi, la mise en contact du revêtement semiconducteur et de la GDL semi-métallique [Boeri07] peut induire la formation d'une diode

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

de Schottky à l'interface. Pour avoir une faible RCI, il est nécessaire d'avoir une barrière de Schottky la plus faible possible.

Pour savoir si l'interface a un comportement de diode ou non, une courbe d'intensité électrique en fonction du potentiel appliqué a été réalisée sur l'empilement permettant de mesurer la RCI (Figure 3.24). Pour tracer cette courbe, un générateur de courant a été utilisé et la tension a été relevée à différentes valeurs de courant. Ainsi, les courbes I = f(U) de l'empilement avec un TiO_2:Ta après recuit conducteur (3,3 %at.) ont pu être tracées. La courbe obtenue Figure 3.24 (a) correspond à la caractéristique d'une diode. La pente de la courbe varie en fonction de la tension avec un effet de seuil visible. Pour confirmer cela, la partie en tension positive a été tracée avec une échelle log (Figure 3.24 b) et la droite observée est caractéristique de celle d'une diode.

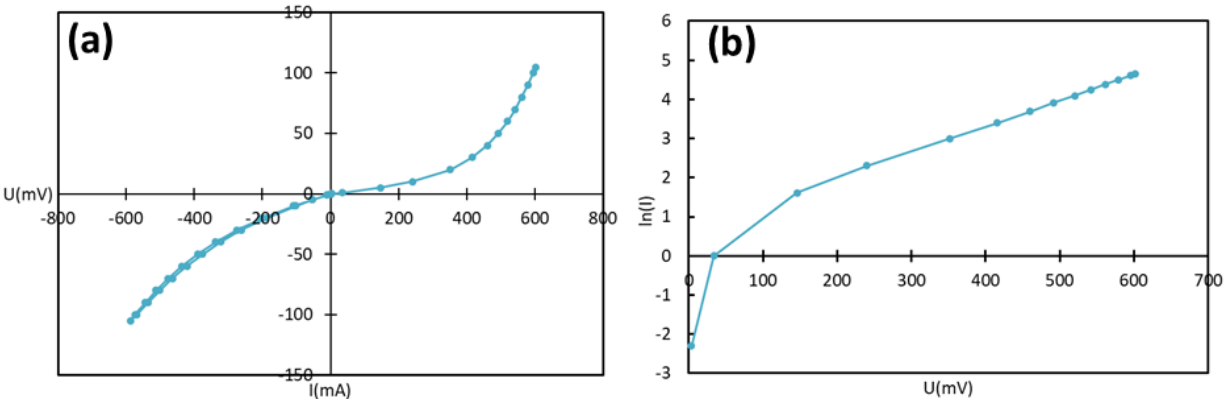

Figure 3.24 : Caractéristique I(U) de l'empilement (a) Echelle linéaire (b) Echelle log

Cette mesure de la caractéristique I(U) permet de valider la présence d'une diode de Schottky à l'interface dépôt/GDL engendrant une augmentation de la RCI. Il est néanmoins possible que la résistivité du contact soit accentuée par la présence d'un film isolant et non dopé en surface. En effet, l'hétérogénéité du dopage pourrait provenir entre autres d'une ségrégation du tantale durant le recuit à 550°C. Ce film ne serait pas perceptible à la mesure de résistivité 4 pointes à cause de sa faible épaisseur qui pourrait être percé par les plots lors de la mesure. Cependant, la mesure de RCI est plus sensible à l'extrême surface et serait influencée par ce film isolant.

Les analyses XPS présentées précédemment nous renseignent sur la présence de Ti^{3+} dans les 10 premiers nanomètres de la surface. A cela, il faut rajouter la prise en compte la couche de contamination de surface qui réduit la profondeur d'analyse de plusieurs nanomètres. Ainsi, s'il y a une couche non dopée en surface, celle-ci ne mesure pas plus de quelques nanomètres. Toujours en considérant la profondeur d'analyse en XPS, les taux d'activation des dopants estimés sont entre 70 et 80 % (Figure 3.7) ce qui laisse assez peu de place pour un film non dopé en surface. S'il existe, ce film isolant est extrêmement mince, de l'ordre du nanomètre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.4.2.2 Illustration avec le diagramme de bandes du contact

La partie suivante illustre via la construction du diagramme de bande de l'interface la barrière de Schottky qui augmente la RCI sur le TiO_2:Ta. Cela permet de bien identifier les pistes de travail pour résoudre le problème de RCI. La construction du diagramme de bande de l'interface GDL/ TiO_2:Ta se base sur les données présentées dans la bibliographie. Grâce aux mesures de quantité de porteurs de charge, nous savons que l'oxyde est dopé au point que ce dernier est probablement dégénéré. En effet, la densité d'état du dioxyde de titane dans la bande de conduction est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} alors que la densité de porteurs de charge est proche de 10^{21} cm^{-3} dans le TiO_2:Ta. Le niveau de Fermi peut-être calculé grâce à la formule 3.8 :

$$E_C - E_F = kTln\frac{N_C}{n} \tag{3.8}$$

Où k est la constante de Boltzmann ; T est exprimé en K ; N_C est la densité d'état dans la bande de conduction ; n est la quantité de porteurs de charge, E_C l'énergie de la bande de conduction. L'application numérique donne une position du niveau de Fermi au-dessus de la bande de conduction d'environ 0,1 eV et donc dégénéré.

Le diagramme de bandes est présenté sur la Figure 3.25. La différence entre le travail de sortie du carbone et l'affinité électronique de l'oxyde engendre une courbure de bande de 0,3 eV. Le niveau de Fermi élevé de 0,1 eV dans la bande de conduction diminue cette barrière à 0,2 eV. Cependant, la barrière de Schottky est dans les faits plus importante à cause des défauts à la surface qui piègent des électrons [ZhYa15]. Ce phénomène dépend de la densité de défauts à la surface de l'oxyde qui dépend elle-même de la nature de l'oxyde et des conditions de dépôt [Nili15].

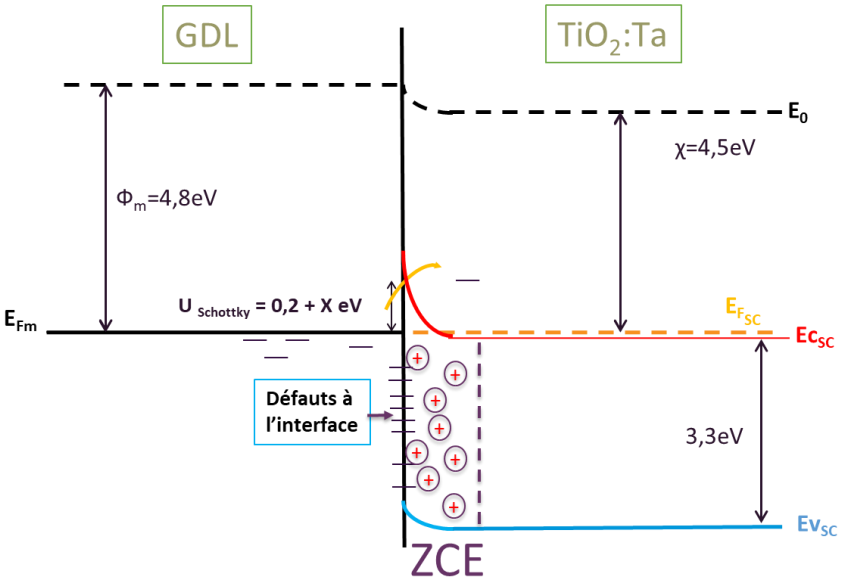

Figure 3.25 : Diagramme de bandes de l'interface GDL / TiO_2 :Ta après recuit

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La barrière de Schottky est donc au cœur du mécanisme régissant la RCI d'une interface métal-semiconducteur. Les travaux de Sun ont la même approche du problème en comparant notamment la barrière de Schottky de différents dopages du dioxyde de titane [Sun23]. Pour réduire la barrière de potentiel, il faut à la fois réduire la quantité de défauts à la surface de l'oxyde et réussir à diminuer la différence de travail de sortie et d'affinité électronique entre les deux matériaux en contact.

3.4.2.3 Ajout d'une couche de carbone sur l'oxyde dopé

Pour chercher à confirmer l'absence d'une couche d'oxyde non dopé en extrême surface, l'expérience suivante a été réalisée. Grâce à une machine de dépôt sous vide, l'extrême surface d'un dépôt conducteur de TiO_2:Ta recuit (2,4 %at.) a été décapée et un flash de carbone (≈ 10 nm) a été ajouté pour empêcher la remise en contact de la surface avec l'air et donc éviter une éventuelle réaction de la surface de l'oxyde au contact de l'air ambiant et qui rendrait la surface isolante (exemples : hydroxydation avec l'eau, saturation par oxygène…). Le décapage de la surface avec des ions argon a permis d'enlever une dizaine de nanomètres de dépôt. Les conditions de dépôt du carbone en pulvérisation cathodique ont été choisies pour qu'il soit conducteur et pour essayer d'améliorer son adhérence sur l'oxyde, suffisamment pour pouvoir effectuer la mesure de RCI. La Figure 3.26 schématise cette expérience avec un dépôt sans décapage et sans carbone ; un dépôt ayant uniquement le revêtement de carbone ; le dernier dépôt ayant subi un décapage et un dépôt de carbone :

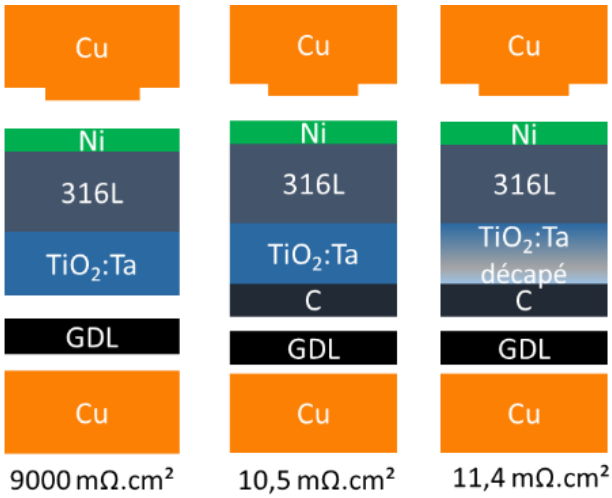

Figure 3.26 : Schéma de la mesure de RCI faite sur 3 échantillons : Le dépôt de TiO_2:Ta 3 %at. ; le TiO_2:Ta 3 %at. avec une couche de carbone déposé sous vide ; le TiO_2:Ta 3 %at. avec un décapage de sa surface avant de déposer le carbone

Alors que le dépôt d'oxyde dopé a une RCI extrêmement élevée (9000 mΩ.cm²), le simple fait d'y déposer du carbone en surface du TiO_2:Ta diminue drastiquement la RCI à des valeurs proches de l'objectif de la DOE alors que l'adhérence du dépôt de carbone reste malgré tout

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

assez faible. Le décapage de la surface du TiO_2:Ta ne change rien à la valeur de RCI mesurée et l'écart entre les deux mesures n'est pas significatif.

Cette expérience permet tout d'abord de confirmer que l'origine de la RCI élevée provient du contact dépôt / GDL. En effet, celle-ci aurait pu aussi provenir de l'interface entre le dépôt et le substrat puisque la valeur de RCI mesurée par le protocole de mesure inclut la valeur de RCI de l'interface dépôt / substrat. Or, puisque l'ajout de carbone sur la surface du revêtement entraine une forte diminution de la RCI, cela signifie que la RCI de l'interface entre le substrat et le revêtement est très faible et strictement inférieure à 10 mΩ.cm². Elle est d'ailleurs probablement assez négligeable puisque l'interface entre les deux est un contact beaucoup plus intime que le contact entre la GDL et le revêtement. L'interface problématique est donc bien celle entre la GDL et le dépôt. Il est même important de signifier à ce stade l'importance de l'intimité entre les interfaces pour contrôler la RCI.

La diminution de 9000 à 10 mΩ.cm² sans avoir décapé la surface montre que le problème ne provient pas d'une couche isolante en surface du dépôt. Il n'apporte pas d'effet significatif sur la RCI. En effet, l'incertitude liée à la mesure sur des valeurs autour de 10 mΩ.cm² est de plus ou moins 1,5 mΩ.cm².

Ainsi plusieurs hypothèses quant à l'amélioration apportée par un revêtement de carbone sur la surface du TiO_2:Ta, peuvent être formulées :

- Bien que la nature du carbone de la GDL et de celui déposé sur la surface du revêtement soient très probablement assez différentes (hybridation sp^2 / sp^3), la différence majeure entre le dépôt sans et avec couche de carbone provient de la surface de contact entre le dépôt d'oxyde et le carbone. La surface de contact est maximisée et plus intime avec le dépôt PVD que lorsque la GDL est posée et pressée à 1,4 MPa lors de la mesure de la RCI. Ainsi, même si la diode de Schottky existe toujours, son effet est fortement atténué du fait de la multiplication de la surface de contact réelle. Le contact entre le carbone déposé et la GDL étant composé de deux semi-métaux, celui-ci a une RCI assez faible.

- Le dépôt de carbone agit comme une couche de passivation de microélectronique qui comble les défauts de surface de l'oxyde [Schu08]. Les couches de passivation microélectronique désignent des films minces réalisés pour réduire les défauts de surface d'un matériau, ce qui n'est pas la même fonction qu'en corrosion. La plupart du temps ces défauts de surface sont liés à la discontinuité du cristal (atome avec un nombre de coordination faible) et à la présence d'impuretés qui sont caractérisées par des niveaux d'énergie supplémentaires dans le gap. Ces défauts sont des centres de recombinaison qui réduisent sensiblement la densité de courant en piégeant les

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

électrons. L'exemple historiquement étudié et couramment utilisé consiste à faire croitre thermiquement sous H_2O ou O_2 un film de SiO_2 à la surface du silicium [Pawl15]. Cet oxyde thermique de silicium permet de diminuer fortement la concentration en centre de recombinaison et la concentration de piège à la surface. Cela induit à la fois une augmentation de la durée de vie des porteurs de charge et une réduction de la vitesse de recombinaison [Maou15]. Le carbone a probablement un rôle similaire dans le cas des dépôts de TiO_2. La surface d'un semiconducteur est composée de défauts cristallins, des liaisons pendantes qui ont réagi avec l'atmosphère présente au moment où l'on arrête le dépôt, de l'eau ou du carbone pour former des groupes -OH, -COOH etc…. Ces défauts sont des états d'énergie dans la bande de gap qui écrantent le passage des électrons d'un matériau à l'autre. Le carbone comble ces pièges permettant aux électrons libres de circuler à nouveau à la surface et à la RCI de diminuer.

Cette expérience, au-delà de comprendre les différences d'approches nécessaires entre conductivité électrique des revêtements (ou plaques bipolaires) et la conductivité de surface, qui président à la résistance de contact interfaciale, a permis d'identifier une solution séduisante à l'échelle expérimentale d'amélioration de la surface des plaques bipolaires. L'élaboration d'un revêtement d'oxyde dopé + un dépôt de carbone serait une solution attractive pour la fonctionnalisation des plaques bipolaires. Il est difficile de dire à ce stade qu'elle est viable industriellement mais elle démontre au moins que l'on peut contourner le verrou de la RCI, qui freine actuellement le développement des revêtements de plaques bipolaires. Ces revêtements de carbone sont déjà une solution proposée par le groupe HEF pour revêtir des plaques bipolaires.

3.4.2.4 Cas d'autres oxydes

A ce stade, nous avons souhaité savoir si d'autres types d'oxydes dopés pourraient avoir une RCI plus faible que les dioxydes de titane dopé tantale. En effet, la nature de l'oxyde a un impact à la fois sur la valeur du travail de sortie du revêtement et sur la densité de défauts à la surface du dépôt. Pour minimiser la présence de défauts, il faut que la surface de l'oxyde soit la moins réactive possible. L'idéal est d'avoir une surface électriquement neutre avec des surfaces planes limitant la présence d'atomes avec un faible nombre de coordination. La nature de la surface peut dépendre de beaucoup de choses mais il est possible de mentionner la nature des liaisons de l'oxyde comme paramètre principal. Les oxydes n'ont pas de liaisons parfaitement ioniques et ils peuvent avoir une composante covalente plus ou moins significative. Par exemple, l'oxyde de zinc a des liaisons plus ioniques que l'oxyde de titane dont les liaisons sont plus covalentes. Un oxyde avec une forte ionicité des liaisons est plus susceptible de former une surface neutre électriquement ayant une succession de cation et d'anion qu'un oxyde covalent dont la surface comporte plus de liaisons pendantes qui réagissent avec

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

l'environnement de l'enceinte sous vide pour former par exemple des groupements -OH. Une extrême surface électriquement neutre est peu réactive et a moins de défauts de surface.

Selon les oxydes, les liaisons chimiques peuvent être plus ou moins covalentes ou ioniques, c'est le cas pour l'anatase dont les liaisons sont partiellement ioniques [Rahi16]. Cela a une influence notable sur les défauts à la surface de l'oxyde [Nili15]. Il est difficile de déterminer dans quelle proportion les liaisons d'un oxyde sont plus ou moins iono-covalentes, ce sujet fait encore l'objet de nombreux travaux de recherche notamment pour le TiO_2 [KoMa17, SoIl94].

Le tableau ci-dessous présente les différents oxydes qui ont également été testés. L'objectif étant de vérifier si les propriétés électroniques de certains de ces matériaux peuvent induire une RCI plus faible. Nous ne nous intéressons pas ici à leur capacité à résister aux conditions oxydantes de la pile. Pour la démonstration et par simplification, les oxydes sont comparés entre eux par rapport à la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'atome métallique principal (Tableau 3.9). Plus la différence d'électronégativité rapportée au degré d'oxydation de l'oxyde est importante plus les liaisons sont susceptibles d'être ioniques. De cette façon, il apparait clairement que l'AZO est nettement plus ionique (0,89) que le TiO_2 (0,48). Des fourchettes de valeurs de fonction de travail de ces oxydes sont présentées et proviennent des travaux de Ganose, Yeh et Hinuma [Gano16, Hinu18, Yeh15].

Tableau 3.9 : Différents oxydes dopés avec leur liaison, travail de sortie et RCI

Oxyde dopé	**≠ électronégativité / degré d'oxydation**	**Fonction de travail (eV)**	**Résistivité (mΩ.cm)**	**RCI (mΩ.cm²)**
TiO_2:Ta	1,9/4 = 0,48	[4-5]	[20-5000]	>2000
ZnO:Al (AZO)	1,79/2 = 0,89	[4,4-4,5]	≈ 4	≈ 30
In_2O_3:Sn (ITO)	1,66/3 = 0,55	[4,6-5,2]	≈ 2	≈ 15
SnO:Al (ATO)	1,48/2 = 0,74	[4,9-5,4]	[150-300]	≈ 300

En termes de RCI, les autres oxydes mesurés ont des valeurs nettement plus basses que les oxydes de titane. Les oxydes d'étain dopés aluminium testés ont des RCI de quelques centaines de mΩ.cm² mais il doit être possible d'augmenter leur dopage en améliorant leur conception. La stœchiométrie des dépôts d'ATO réalisés est proche de 1 d'après les mesures EDX et c'est cette valeur qui a été retenue pour calculer la différence d'électronégativité des liaisons dans le tableau ci-dessus. Comme c'est l'oxyde avec la valeur de travail de sortie la plus élevée trouvé dans la littérature cela laisse penser que c'est un bon candidat pour baisser la barrière de potentiel à l'interface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

L'oxyde d'indium dopé étain et l'oxyde de zinc dopé aluminium ont des valeurs de RCI plus faibles, de l'ordre de quelques dizaines de mΩ.cm². Ce résultat montre bien qu'il est possible d'obtenir une interface avec un semi-métal et un semiconducteur qui ne forme pas une diode de Schottky avec une barrière de potentiel trop élevée. Dans le cas de l'ITO, la quantité de porteurs de charge a été mesurée par effet Hall. Celle-ci est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} pour les meilleurs dépôts, ce qui est légèrement plus élevé que le dopage des TiO_2:Ta. La raison des performances des autres oxydes pourrait donc aussi se situer dans leur capacité à avoir un niveau de dopage plus important que celui du dioxyde de titane. Leur densité de porteurs de charge permettant de franchir facilement la barrière de Schottky. Ainsi, la solubilité du tantale est peut-être trop faible dans le TiO_2 pour apporter un apport suffisant d'électrons libres permettant de compenser la densité de défauts de surface de l'oxyde de titane et son travail de sortie. Or, le Ta semblait être l'un des meilleurs choix de dopage pour le TiO_2 sur ce point d'après la littérature. Le choix du TiO_2 n'est peut-être donc pas le plus adapté et un autre oxyde pourrait donner des résultats meilleurs en tant que revêtement, sans perdre de vue que cela pouvait être une contrainte de départ en considérant que les plaques bipolaires sont en titane.

Le diagramme de bandes suivant a pour objectif d'illustrer les effets d'un changement de travail de sortie sur la diode de Schottky. L'oxyde d'étain a été choisi pour construire ce diagramme car son travail de sortie est le plus important des quatre oxydes considérés. Pour l'exemple, l'oxyde d'étain est supposé dopé avec moins de défauts de surface que dans le cas de l'oxyde de titane. Sur la Figure 3.27, la barrière de Schottky est beaucoup moins importante du fait de l'affinité électronique de l'oxyde supérieure à la fonction de travail de la GDL et de la diminution arbitraire de la quantité de défauts à la surface. Même si la barrière de potentiel peut toujours être présente à la surface, l'énergie à apporter aux électrons pour franchir la ZCE est plus faible. De plus, si la ZCE est plus fine, il devient plus probable que les électrons franchissent la barrière par effet tunnel plutôt que par émission thermoïonique. Cela engendre une forte diminution de la résistance de contact. Pour finir, une augmentation du niveau de Fermi dans la bande de conduction et une plus grande quantité de porteurs de charge grâce à un meilleur dopage réduisent encore un peu plus la ZCE et améliorent donc la conductivité du contact.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

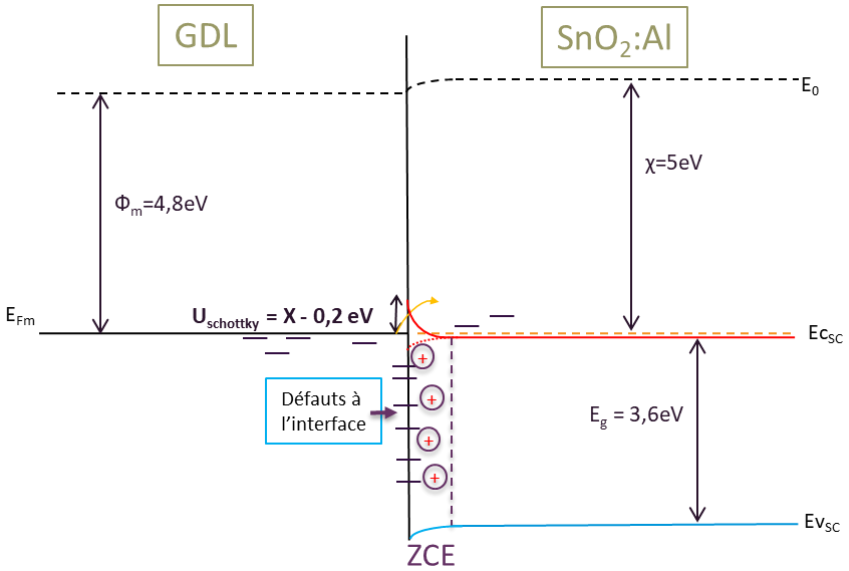

Figure 3.27 : Diagramme de bande schématique du contact GDL / SnO_2:Al

Pour conclure, la diode de Schottky d'un contact métal / semiconducteur n'est pas insurmontable pour l'application visée des plaques bipolaires. Il est possible de trouver des revêtements d'oxydes dopés ayant une RCI beaucoup plus faible que le dioxyde de titane dopé tantale. Leur meilleure performance peut provenir de la nature de leur liaison atomique limitant les défauts à leur surface, leur travail de sortie supérieur à celui de la GDL ou bien par un dopage plus important permettant d'avoir un excès de porteurs de charge similaire à celui d'un semiconducteur dégénéré.

3.4.3 Proposition de voie d'amélioration de la RCI

Les deux prochains points ont comme objectif de changer l'oxyde pour évaluer l'impact du travail de sortie et de la densité de défauts à la surface sur la barrière de Schottky et la modification de l'extrême surface du matériau pour diminuer la densité de défauts du TiO_2. Le dernier point propose de changer de paradigme : puisqu'un revêtement semiconducteur engendre une diode de Schottky à l'interface, il faudrait retrouver un contact métal/métal permettant d'améliorer grandement la RCI du contact.

3.4.3.1 Post-traitements

En prenant en considération le fait que ce sont les défauts de surface qui sont la cause principale de la formation d'une diode de Schottky, l'idée a été de proposer des post-traitements qui modifient l'extrême surface afin de modifier la concentration de défauts et d'observer une variation de la RCI.

3.4.3.1.1 Plasma

Les plasmas ont constitué les premiers essais de post-traitement des dépôts. Grâce aux machines de dépôts sous vide, des plasmas diodes avec différentes atmosphères ont pu être

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

réalisés sur des revêtements ayant déjà été recuits. Le plasma composé d'atomes du gaz introduit dans l'enceinte se forme autour des pièces à traiter en appliquant un potentiel négatif très élevé (>200 V) sur les pièces. L'objectif de ces plasmas est d'essayer de changer la chimie de surface pour combler les défauts présents, en décapant la surface et en y greffant des espèces provenant du plasma. Ainsi, des plasmas d'oxygène et d'azote ont été testés. Les résultats sur les valeurs de RCI de TiO_2:Ta sont présentés sur la Figure 3.28.

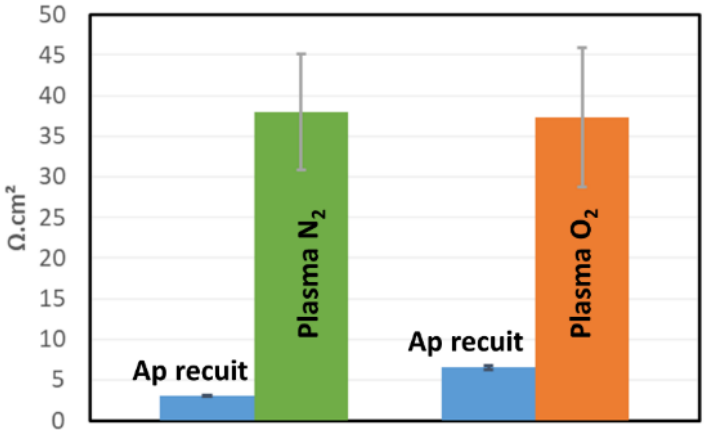

Figure 3.28 : Effet d'un plasma diode d'O_2 et de N_2 sur les RCI de deux TiO_2:Ta 1,7 %at.

Systématiquement, la RCI augmente après avoir réalisé un plasma à la surface des pièces revêtues. La RCI qui était de l'ordre de plusieurs Ω.cm² est presque multipliée par 10. Durant le traitement plasma, la surface du revêtement d'oxyde peut subir des modifications comme l'introduction de lacunes de titane qui entrainent la présence de centres de génération-recombinaison qui amplifie la barrière de Schottky [Yang18]. C'est ce qui est reporté dans le cadre du Ga_2O_3 où le traitement plasma ajoute des liaisons O-H qui modifient l'accumulation d'électrons à la surface [Gala18, Tadj18]. La densité de défauts à la surface augmente et engendre une augmentation de la taille de la zone de charge d'espace [Poly19]. Wang a caractérisé des dépôts de TiO_2 après les avoir traités avec des plasmas froids de CO_2, He et H_2. Il rapporte que le bombardement a tendance à rompre les liaisons Ti-O et à créer des défauts à la surface. Le caractère oxydant ou réducteur du plasma a aussi un effet sur la densité de défauts [Wang19]. Ainsi, les plasmas testés n'ont pas permis de réduire la résistance de contact mais ils ont permis de confirmer que la modification de l'extrême surface a un rôle prédominant sur la RCI.

3.4.3.1.2 Recuit

Des recuits sous vide ont été une autre voie de post-traitement mis en place afin de réduire la RCI des dépôts. Les recuits ont été réalisés à 500°C sous vide pendant 3h sur les dépôts d'oxyde d'étain mentionnés précédemment. La Figure 3.29 montre que quel que soit la RCI des dépôts avant le recuit, elles se trouvent être très similaires après le recuit (10 Ω.cm²). Ce

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

résultat est intéressant car il rappelle l'importance de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électroniques des dépôts d'oxyde. Dans le cas de l'oxyde d'étain, les propriétés électriques dépendent en partie des lacunes d'oxygène dans le dépôt [Cox88, Saye21]. Le recuit sous vide modifie la concentration des lacunes. Ainsi, deux dépôts qui avaient des stœchiométries en oxygène et des RCI différentes avant recuit se retrouvent avec une RCI très similaire autour de 10 Ω.cm² après recuit à une même pression partielle d'oxygène.

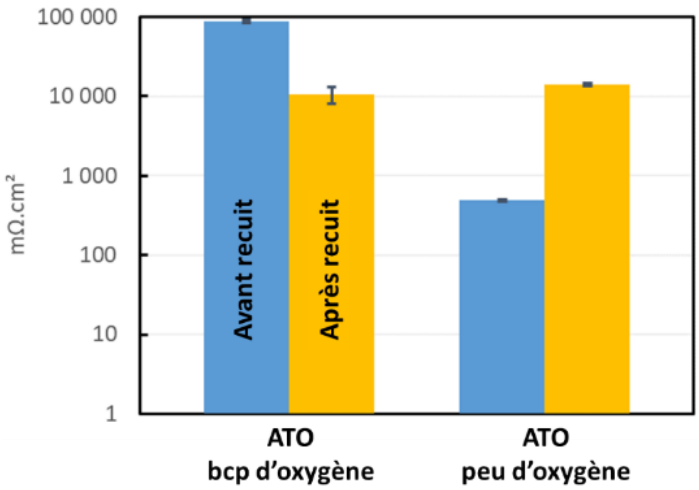

Figure 3.29 : Effet du recuit sur les RCI d'oxyde d'étain dopé aluminium

3.4.3.1.3 Electrochimie

Pour finir, la voie électrochimique peut être une méthode de post-traitement. Des polarisations des pièces dans le domaine cathodique et anodique ont été réalisées pour modifier leur surface. Un test potentiostatique de 24 h à un potentiel de +0,8 V/ENH dans H_2SO_4 à pH3 n'a pas entrainé de modification significative de la RCI. Les variations de celles-ci sont comprises dans l'incertitude de mesure. Après 1,5 h à -0,4 V/ENH dans H_2SO_4 à pH3, il semble que la RCI diminue par rapport à un dépôt après recuit. C'est ce que montrent les résultats de la Figure 3.30, la RCI passe de 6500 à 2800 mΩ.cm². A ce potentiel, le titane est toujours dans son domaine de passivation avec la présence de TiO_2 et c'est aussi le cas pour le tantale avec le Ta_2O_5. Pour expliquer la modification de la RCI, il faut donc plutôt regarder ce qu'il se passe dans la solution. A -0,4 V/ENH, l'eau est en dehors de son domaine de stabilité thermodynamique et elle se situe dans le domaine de prédominance du dégagement de H_2. Ainsi, l'hydrogène peut s'adsorber sur la surface et former des liaisons avec le titane pour former des hydrures. Il y a donc une modification de la chimie du matériau qui affecte ses propriétés électroniques en changeant la densité et la nature des défauts à la surface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

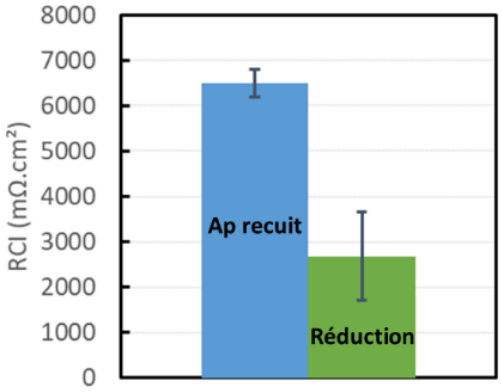

Figure 3.30 : Effet d'une réduction à -0,4 V/ENH du dépôt de TiO_2:Ta 1,7 %at. par voie électrochimique sur la RCI

Ces méthodes de post-traitement ont pour effet de modifier l'extrême surface en jouant notamment sur la pression partielle d'oxygène. Une part importante des variations de RCI peut être attribuée à ce phénomène et même si l'une de ces méthodes peut réduire la RCI, il est nécessaire que cette modification de surface soit durable une fois que le revêtement se trouve dans l'environnement de la pile [PaRa22]. Or, la surface du TiO_2 pourrait s'équilibrer vers la nouvelle pression partielle d'oxygène du milieu et retourner à une RCI plus élevée correspondant à ce milieu. D'autres solutions de post-traitements peuvent être envisagées et mériteraient d'être étudiées dans d'autres travaux comme des traitements chimiques de la surface à base de métaux [Ou18]. De manière générale, l'étude du lien entre l'extrême surface et la RCI est un axe de recherche qui mériterait d'être étudié plus en profondeur et notamment dans le cadre de la pile à combustible.

3.4.3.2 Ajout de liaisons métalliques : TiO_2:Ta,N

3.4.3.2.1 Propriétés électriques

La dernière proposition pour améliorer la conductivité de surface a pour approche de considérer le type de liaison présent dans l'oxyde de titane. Le TiO_2 :Ta est composé de liaisons iono-covalentes. La conductivité électrique est assurée par l'existence d'électrons libres apportés par le dopage par le tantale dans la structure. Cependant, la concentration maximale en électrons libres est limitée par la solubilité du tantale dans la maille cristalline de l'anatase.

Dans un métal, la conductivité électrique repose sur les spécificités des liaisons métalliques, qui reposent sur l'existence d'un gaz d'électrons qui circulent librement dans le matériau. La solution proposée dans cette partie est de fonctionnaliser l'oxyde de titane en introduisant une proportion de liaisons métalliques dans l'oxyde. L'azote a été choisi pour moduler la concentration en liaisons métalliques dans l'oxyde. A des concentrations suffisamment élevées, l'azote forme des liaisons métalliques avec le Ti et le Ta. Les structures cristallographiques de type NaCl des nitrures de titane et de tantale favorisent une conductivité électrique élevée. A

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

faible concentration, l'azote est un dopant du TiO_2 en se plaçant en interstitiel ou en substitution de l'oxygène [Obata07].

Pour réaliser ces revêtements, une pression partielle d'azote est ajoutée durant les dépôts de TiO_2:Ta, il s'agit alors d'un procédé par pulvérisation cathodique réactive. Différents débits d'azote ont été testés durant le dépôt tandis que la régulation optique est toujours effectuée sur le débit d'oxygène. Différents dépôts ont ainsi pu être étudiés et le Tableau 3.10 présente les différents échantillons de la charge ayant été effectués avec le débit d'azote le plus important. Les échantillons sont nommés en fonction du débit d'azote en sccm durant le dépôt et leur position sur le porte substrat. Le tableau rapporte la concentration en Ta dans l'échantillon, la vitesse de croissance du dépôt en $nm.min^{-1}$, ainsi que les valeurs de résistivité électrique et de RCI.

Tableau 3.10 : Récapitulatif des dépôts de TiO_2 dopé tantale et azote avec les valeurs de résistivités et de RCI mesurées

Echantillon	**Débit N_2 (sccm)**	**%at. Ta**	**Vitesse de dépôt (nm/min)**	**Résistivité (mΩ.cm)**		**RCI (mΩ.cm²)**	
				Après dépôt	**Après recuit**	**Après dépôt**	**Après recuit**
TiO_2:Ta,N #8 LV1	8	2,5	60,7	16 500 000	/	/	9 500
TiO_2:Ta,N #8 LV2	8	4	58,3	87 000	91	/	/
TiO_2:Ta,N #8 LV3	8	7,5	50,0	16 000	/	13 000	9 500

Alors que sans azote, la valeur de résistivité n'est pas mesurable du fait de la limite de l'appareil de mesure, les dépôts avec azote ont une résistivité mesurable et donc plus faible après dépôt. Les résultats semblent indiquer que les dépôts avec la résistivité la plus faible après dépôt sont ceux ayant eu la vitesse de dépôt la plus faible. Une diminution de la vitesse de dépôt réduit le flux d'atome en provenance des cibles arrivant sur le substrat alors que le flux de gaz réactif reste constant. Ainsi, l'apport d'azote est plus important pour les dépôts ayant une vitesse de croissance faible. Même si l'azote semble réduire la résistivité électrique, le recuit à 550°C du dépôt continue d'avoir un impact majeur sur la résistivité avec une réduction de 3 ordres de grandeur. Preuve que l'activation des dopants est toujours soumise à la cristallisation du revêtement sous l'effet du recuit. Les résistivités électriques obtenues après recuit sont similaires aux dépôts sans azote. Avant que l'azote soit introduit en quantité suffisante pour former des liaisons métalliques dans l'oxyde, il peut se positionner dans un premier temps en substitution de l'oxygène dans la maille cristalline d'anatase. De ce fait, il a

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

le même effet que le tantale en apportant un électron libre supplémentaire grâce à la substitution d'O^{2-} par N^{3-}. Cependant, la diminution de résistivité n'apporte toujours aucune modification sur la RCI mesurée.

La transparence des dépôts dans le visible indique qu'ils ont toujours une nature d'oxyde. Les concentrations d'azote incorporées ne suffisent pas à rendre les dépôts majoritairement métalliques. Cela permet de continuer à caractériser les revêtements par des méthodes de spectroscopies. Les dépôts ont été caractérisés pour déterminer qualitativement si la présence d'électrons libres peut être confirmée. La Figure 3.31 présente les spectres en réflectance infrarouge obtenus pour le dépôt de TiO_2:Ta,N #8 LV2 avant et après recuit et comparés avec un dépôt de TiO_2:Ta avant recuit. La courbe orange indique une réflexion plus importante dans une grande partie du spectre infrarouge étudié. Cela confirme la présence d'électrons libres dans le dépôt suite au recuit. La présence d'électrons libres dans le dépôt avant recuit est beaucoup moins évidente au regard du spectre de réflectance. Néanmoins, une augmentation de la réflexion aux plus faibles longueurs d'onde pourrait être un indice qui confirmerait la meilleure conduction électrique des dépôts de TiO_2:Ta,N.

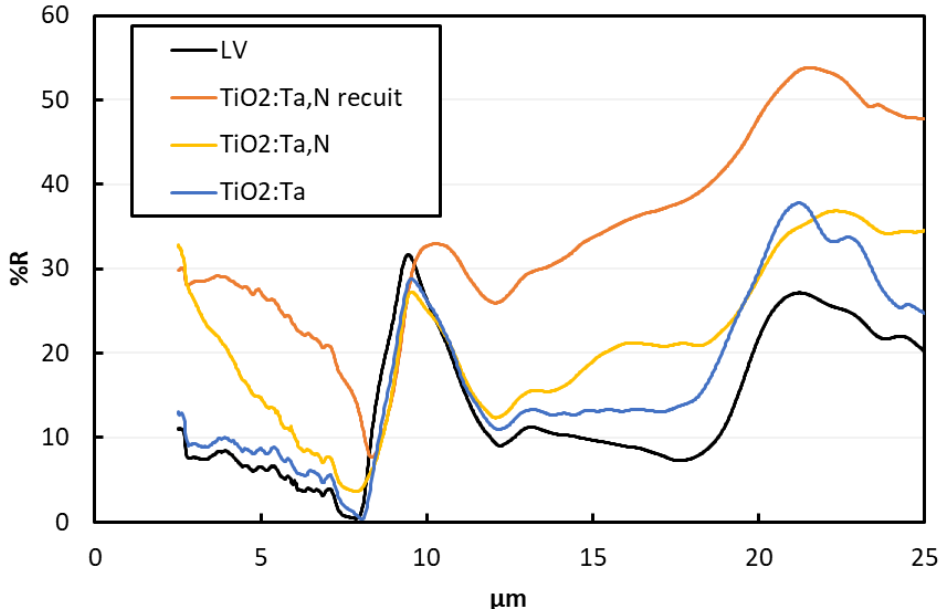

Figure 3.31 : Analyses IRTF des dépôts de TiO_2:Ta,N élaborés sur lame de verre avant et après recuit par rapport à un dépôt de TiO_2:Ta

La RCI a bien évidemment été mesurée sur ces nouveaux dépôts (Tableau 3.10). Cependant, comme pour les dépôts sans azote, elles sont toujours de l'ordre de quelques Ω.cm² que ce soit avant ou après le recuit. Ces résultats démontrent que la quantité d'azote dans le dépôt n'est toujours pas suffisante pour permettre de réduire significativement la RCI. D'après l'influence du recuit sur la résistivité du matériau, ce sont toujours les électrons libres apportés par les atomes de tantale qui participent majoritairement à diminuer la résistivité. Des revêtements

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

similaires ont été rapportés par Wang et son équipe dans l'optique d'un revêtement pour PEMFC [Wang21a]. Dans son article, il décrit un revêtement d'oxyde de titane dopé par Ta et N, fabriqué par procédé sol-gel. La RCI annoncée est de 71 mΩ.cm² ce qui est encore trop élevé même si cela est nettement plus faible que nos dépôts. Selon les analyses XPS, la conductivité électrique est portée par les atomes de tantale en substitution du titane plutôt que par l'apparition de liaisons métalliques Ti-N. Ces teneurs d'azote semblent encore insuffisantes pour voir l'apparition de liaisons métalliques dans le dépôt.

3.4.3.2.2 Propriétés électrochimiques

La stabilité chimique de ces revêtements a été testée avec des tests potentiostatiques à 1 V/ENH pendant 14 h (Figure 3.32). Il apparait que la densité de courant diminue sous les 10 $nA.cm^{-2}$ en moins de 20 min. Ces résultats semblent mêmes meilleurs que pour les dépôts sans azote. Cela provient de la présence d'azote dans le dépôt qui augmente le pH de la solution à proximité de la surface en formant des NH_3^+ [Lavi11, Norm95].

Il faut noter que la RCI après le test potentiostatique est un peu plus faible qu'après le recuit avec une valeur de 3500 mΩ.cm². Cependant, cette diminution de la RCI est peu significative avec une assez forte dispersion des résultats et l'ordre de grandeur reste trop élevé pour l'application.

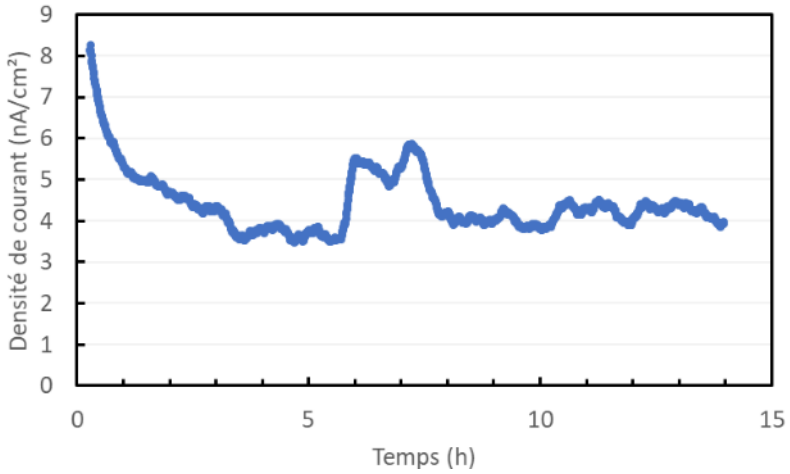

Figure 3.32 : Test potentiostatique sur un échantillon de TiO_2:Ta,N élaboré sur acier 316L à 1 V/ENH

Les résultats concernant les dépôts de TiO_2:Ta,N indiquent une amélioration de la résistivité électrique perceptible des dépôts grâce à l'azote. Il peut prendre la place de l'oxygène dans la maille cristalline et induire un dopage additionnel à celui du tantale. Cependant, la concentration en azote dans les dépôts reste insuffisante pour introduire une part significative de liaisons métalliques laissant les mesures de RCI à des valeurs toujours aussi élevées. Pour résoudre le problème de la RCI, il semble nécessaire de changer la méthode d'obtention des couches minces et faire de l'azote le gaz réactif principal durant le dépôt. L'objectif du chapitre

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

IV sera de réaliser ces dépôts d'oxynitrure dont la composition en liaisons métalliques sera suffisamment importante pour obtenir une RCI plus faible dans l'optique de l'application visée.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats concernant les dépôts d'oxyde de titane dopé tantale ont été présentés et discutés. Ces dépôts ont été choisis avec l'objectif de fonctionnaliser la surface des plaques bipolaires en titane. Le film passif de dioxyde de titane est particulièrement dense et stable ce qui protège la plaque bipolaire d'une oxydation supplémentaire et de la dissolution d'ions métalliques nocifs pour la PEMFC.

Cependant, il est nécessaire d'avoir un dépôt avec une conductivité de surface élevée. Pour cela, le tantale a été choisi pour doper le TiO_2 en substituant le titane. En incorporant une quantité de tantale inférieure à 5 %at. et en effectuant un recuit à 550°C, il est possible d'avoir un dépôt ayant une conductivité électrique de l'ordre du Ω.cm. En considérant l'épaisseur du dépôt de moins de 100 nm, cette conductivité électrique devrait être suffisante. Cependant, les mesures de RCI ont montré des valeurs trop élevées (> 1000 $m\Omega.cm^2$) et sans que les valeurs de résistivité soient corrélées à la RCI.

Tout d'abord, la réussite du dopage a été confirmée par différentes méthodes. La mesure de la quantité de porteurs de charge indique des concentrations élevées en électrons libres de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ce qui correspond à un dopage élevé d'un semiconducteur. Les analyses DRX indiquent une cristallisation des dépôts en anatase et une expansion de la maille en fonction de la quantité de tantale insérée. Les analyses XPS indiquent la présence de Ti^{3+} qui est une conséquence directe du dopage par Ta^{5+}.

Il ressort donc de ce travail que si le dopage est possible, des efforts doivent être entrepris pour diminuer encore la RCI. Les mesures I = f(U) indiquent qu'il convient de contourner la présence d'une diode de Schottky qui provoque une barrière de potentiel au contact entre la GDL et le revêtement d'oxyde dopé. Cette barrière de potentiel est provoquée en grande partie par la densité de défauts en surface de l'oxyde. Au lieu de franchir l'interface, les électrons en excès comblent les niveaux d'énergie et passivent la surface. Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron d'un revêtement de carbone sur le dépôt de TiO_2:Ta permet une chute significative de la RCI. Ce phénomène est attribué d'une part à l'intimité du contact entre l'oxyde dopé et le carbone qui permet de diminuer la RCI en augmentant la surface de contact. D'autre part, le carbone agit comme une couche de passivation qui comble les défauts de surface de l'oxyde permettant de réduire drastiquement la barrière de potentiel. La GDL et le carbone déposé étant des semi-métaux, la RCI du contact est entre les deux est faible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire la barrière de potentiel du TiO_2:Ta avec la GDL :

- Réduire la densité de défauts à la surface de l'oxyde. Pour cela, des post-traitements (recuits, plasma diode) ont été réalisés sur la surface des dépôts. Ceux-ci n'ont pas permis de réduire significativement la RCI. En particulier, les recuits sous atmosphère contrôlée ont plutôt un impact sur la densité de lacunes d'oxygène dans l'oxyde. La réalisation de post-traitements de la surface suppose aussi que ceux-ci soient stables une fois le revêtement placé dans l'environnement de la pile. Dans le cas d'un post-traitement modifiant la densité de lacunes d'oxygène, le revêtement une fois dans le milieu de la pile risque de voir sa concentration en oxygène se conformer au milieu en question.
- Choisir un oxyde différent avec un travail de sortie plus grand que le carbone de la GDL et une propension plus faible à avoir des défauts de surface. D'autres oxydes dopés comme l'ITO présentent des RCI nettement plus faibles que le dioxyde de titane et ont un intérêt pour l'application. Cependant, cette piste n'a pas été approfondie car l'objectif de cette thèse reste de chercher une méthode pour fonctionnaliser le film passif du titane (TiO_2).
- La dernière option envisagée a pour but d'augmenter la concentration en porteurs de charge disponibles pour élever le niveau de Fermi et faciliter le passage des électrons à travers la barrière de potentiel. La solubilité du tantale dans l'oxyde étant une limite qui empêche d'apporter plus d'électrons, il faut envisager une autre solution. En choisissant d'ajouter des liaisons métalliques dans le dépôt, il semble possible de résoudre le problème que pose la présence de la diode de Schottky. L'azote a été choisi pour sa capacité à former des liaisons Ti-N métalliques et une diminution de la résistivité électrique a été constatée sans avoir besoin de recuire le dépôt. Après recuit, la RCI est similaire à celles des couches sans azote. Cependant, la RCI reste toujours trop élevée dans ces conditions de dépôt.

Dans le chapitre suivant, l'objectif est d'approfondir l'idée d'un dépôt ayant un caractère métallique plutôt que de continuer sur un revêtement ayant des liaisons de nature iono-covalentes dont la conduction repose sur la capacité à amener les électrons dans la bande de conduction via un dopage. L'azote a ainsi été choisi pour fonctionnaliser le film passif de titane sur la base des connaissances sur l'azote disponibles au laboratoire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

3.6 Références

[Atan16] ATANACIO, ARMAND J. ; IKUMA, YASURO: Surface Segregation of Niobium and Tantalum in Titanium Dioxide. Overview. In: *Journal of the American Ceramic Society* vol. 99 (2016), Nr. 5, p. 1512-1519

[Boeri07] BOERI, LILIA ; BACHELET, GIOVANNI B. ; GIANTOMASSI, MATTEO ; ANDERSEN, OLE K.: Electron-phonon interaction in graphite intercalation compounds. In: *Physical Review B* vol. 76 (2007), Nr. 6, p. 064510

[Blan19] BLANCHART, PHILIPPE: Dioxyde de titane - Propriétés et applications. In: *Verres et céramiques* (2019)

[Bies10] BIESINGER, MARK C. ; LAU, LEO W.M. ; GERSON, ANDREA R. ; SMART, ROGER ST.C.: Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. In: *Applied Surface Science* vol. 257 (2010), Nr. 3, p. 887-898

[Cox88] COX, DAVID F. ; FRYBERGER, TERESA B. ; SEMANCIK, STEVE: Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO 2 (110)- *1×1* surface. In: *Physical Review B* vol. 38 (1988), Nr. 3, p. 2072-2083

[Gala18] GALAZKA, ZBIGNIEW: β-Ga_2O_3 for wide-bandgap electronics and optoelectronics. In: *Semiconductor Science and Technology* vol. 33 (2018), Nr. 11, p. 113001

[Gano16] GANOSE, ALEX M. ; SCANLON, DAVID O.: Band gap and work function tailoring of SnO2 for improved transparent conducting ability in photovoltaics. In: *Journal of Materials Chemistry C* vol. 4, The Royal Society of Chemistry (2016), Nr. 7, p. 1467-1475

[Hana11] HANAOR, DORIAN A. H. ; SORRELL, CHARLES C.: Review of the anatase to rutile phase transformation. In: *Journal of Materials Science* vol. 46 (2011), Nr. 4, p. 855-874

[Hinu18] HINUMA, YOYO ; TOYAO, TAKASHI ; KAMACHI, TAKASHI ; MAENO, ZEN ; TAKAKUSAGI, SATORU ; FURUKAWA, SHINYA ; TAKIGAWA, ICHIGAKU ; SHIMIZU, KEN-ICHI: Density Functional Theory Calculations of Oxygen Vacancy Formation and Subsequent Molecular Adsorption on Oxide Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 122 (2018), Nr. 51, p. 29435-29444

[KoMa17] KOCH, DANIEL ; MANZHOS, SERGEI: On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 8 (2017), Nr. 7, p. 1593-1598

[Lavi11] LAVIGNE, O. ; ALEMANY-DUMONT, C. ; NORMAND, B. ; BERGER, M. H. ; DUHAMEL, C. ; DELICHÉRE, P.: The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers. In: *Corrosion Science* vol. 53 (2011), Nr. 6, p. 2087-2096

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Maou15] MAOUDJ, M ; BOUHAFS, D ; BOUROUBA, N ; AMRANI, A EL ; FERHAT, A H: Etude de l'effet passivant d'une couche de SiO2 sur la surface de silicium CZ type P. In: *International Journal of Scientific Research* (2015)

[Mazz15] MAZZOLINI, P. ; GONDONI, P. ; RUSSO, V. ; CHRASTINA, D. ; CASARI, C. S. ; LI BASSI, A.: Tuning of Electrical and Optical Properties of Highly Conducting and Transparent Ta-Doped TiO_2 Polycrystalline Films. In: *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 119 (2015), Nr. 13, p. 6988-6997

[Norm95] NORMAND, B ; PIERRE, A ; PAGETTI, J: Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputtered-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H2SO4 solution, p. 13

[Nili15] NILIUS, NIKLAS ; STERRER, MARTIN ; HEYDE, MARKUS ; FREUND, HANS-JOACHIM: Atomic Scale Characterization of Defects on Oxide Surfaces. In: JUPILLE, J. ; THORNTON, G. (éd.): *Defects at Oxide Surfaces*, *Springer Series in Surface Sciences*. vol. 58. Cham : Springer International Publishing, 2015 — ISBN 978-3-319-14366-8, p. 29-80

[Obata07] OBATA, KEN ; IRIE, HIROSHI ; HASHIMOTO, KAZUHITO: Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO2 thin films under visible light. In: *Chemical Physics*, *Doping and Functionalization of Photoactive Semiconducting Metal Oxides*. vol. 339 (2007), Nr. 1, p. 124-132

[Osor08] OSORIO-GUILLÉN, JORGE ; LANY, STEPHAN ; ZUNGER, ALEX: Atomic Control of Conductivity Versus Ferromagnetism in Wide-Gap Oxides Via Selective Doping: V, Nb, Ta in Anatase TiO2. In: *Physical Review Letters* vol. 100 (2008), Nr. 3, p. 036601

[Ou18] OU, GANG ; XU, YUSHUAI ; WEN, BO ; LIN, RUI ; GE, BINGHUI ; ET AL.: Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction. In: *Nature Communications* vol. 9, Nature Publishing Group (2018), Nr. 1, p. 1302

[PaRa22] PACCHIONI, GIANFRANCO ; RAHMAN, TALAT S: Defect engineering of oxide surfaces: dream or reality? In: *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 34 (2022), Nr. 29, p. 291501

[Pawl15] PAWLIK, MATTHIEU: Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement (2015)

[Poly19] POLYAKOV, A. Y. ; LEE, IN-HWAN ; SMIRNOV, N. B. ; YAKIMOV, E. B. ; SHCHEMEROV, I. V. ; ET AL.: Defects at the surface of β-Ga_2O_3 produced by Ar plasma exposure. In: *APL Materials* vol. 7 (2019), Nr. 6, p. 061102

[Qi13] QI, DONG-CHEN ; BARMAN, ARKAJIT ROY ; DEBBICHI, LAMJED ; DHAR, S. ; SANTOSO, IMAN ; ET AL.: Cationic vacancies and anomalous spectral-weight transfer in Ti 1 − x Ta x O 2 thin films studied via polarization-dependent near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *Physical Review B* vol. 87 (2013), Nr. 24, p. 245201

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Rahi16] RAHIMI, NAZANIN ; PAX, RANDOLPH A. ; GRAY, EVAN MACA.: Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications. In: *Progress in Solid State Chemistry* vol. 44 (2016), Nr. 3, p. 86-105

[Saye21] SAYEED, MD. ABU ; ROUF, HASAN KHALED: Al-doped SnO2 thin films: impacts of high temperature annealing on the structural, optical and electrical properties. In: *Journal of Materials Research and Technology* vol. 15 (2021), p. 3409-3425

[Schr05] Semiconductor Material and Device Characterization. In: SCHRODER, D. K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005 — ISBN 978-0-471-73906-7, p. i-xv

[Schu08] SCHULTZ, OLIVER ; METTE, ANSGAR ; HERMLE, MARTIN ; GLUNZ, STEFAN W.: Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* vol. 16 (2008), Nr. 4, p. 317-324

[Soll94] SOUSA, CARMEN ; ILLAS, FRANCESC: Ionic-covalent transition in titanium oxides. In: *Physical Review B* vol. 50 (1994), Nr. 19, p. 13974-13980

[Sun23] SUN, HU ; XU, ZHU-TIAN ; ZHANG, DI: First-principles calculations to investigate doping effects on electrical conductivity and interfacial contact resistance of TiO2. In: *Applied Surface Science* vol. 614 (2023), p. 156202

[Tadj18] TADJER, MARKO J. ; MAHADIK, NADEEMULLAH A. ; JR, JAIME A. FREITAS ; GLASER, EVAN R. ; KOEHLER, ANDREW D. ; ET AL.: Ga2O3 Schottky barrier and heterojunction diodes for power electronics applications. In: *Gallium Nitride Materials and Devices XIII*. vol. 10532 : SPIE, 2018, p. 56-61

[Vand03] VANDERAH, T.A ; ROTH, R.S ; SIEGRIST, T ; FEBO, W ; LOEZOS, J.M ; WONG-NG, W: Subsolidus phase equilibria and crystal chemistry in the system BaO–TiO2–Ta2O5. In: *Solid State Sciences* vol. 5 (2003), Nr. 1, p. 149-164

[Wang21] WANG, YANLI ; TAN, QIANYUN ; HUANG, BO: Synthesis and properties of novel N/Ta-co-doped TiO2 coating on titanium in simulated PEMFC environment. In: *Journal of Alloys and Compounds* vol. 879 (2021), p. 160470

[Wang19] WANG, KANG ; ZHAO, WENJING ; LI, HUA ; LI, DAN ; LIU, ZHIKE ; WANG, DAPENG ; LIU, SHENGZHONG (FRANK): Oxidation, reduction, and inert gases plasma-modified defects in TiO2 as electron transport layer for planar perovskite solar cells. In: *Journal of CO2 Utilization* vol. 32 (2019), p. 46-52

[Yang18] YANG, JIANCHENG ; SPARKS, ZACHARY ; REN, FAN ; PEARTON, STEPHEN J. ; TADJER, MARKO: Effect of surface treatments on electrical properties of β-Ga_2O_3. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* vol. 36 (2018), Nr. 6, p. 061201

[Yeh15] YEH, T.C. ; ZHU, Q. ; BUCHHOLZ, D.B. ; MARTINSON, A.B. ; CHANG, R.P.H. ; MASON, T.O.: Amorphous transparent conducting oxides in context: Work function survey,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

trends, and facile modification. In: *Applied Surface Science* vol. 330 (2015), p. 405-410

[ZhYa15] ZHANG, ZHEN ; YATES, JOHN T.: Defects on TiO2—Key Pathways to Important Surface Processes. In: JUPILLE, J. ; THORNTON, G. (éd.): *Defects at Oxide Surfaces*, *Springer Series in Surface Sciences*. Cham : Springer International Publishing, 2015 — ISBN 978-3-319-14367-5, p. 81-121

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 4 : Fonctionnalisation de la surface des plaques bipolaires de titane : Couches minces et revêtements de TiO_xN_y

4.1 Introduction 154

4.2 Dépôt de TiN 154

4.2.1 Stœchiométrie du TiN 154

4.2.1.1 Analyses EDX 154

4.2.1.2 Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) 155

4.2.2 Effet des paramètres de dépôt 157

4.2.2.1 Electrochimie 157

4.2.2.2 Résistivité électrique et RCI 158

4.3 Dépôt de TiON 159

4.3.1 Caractérisation de la composition chimique 160

4.3.1.1 Colorimétrie 160

4.3.1.2 EDX 161

4.3.1.3 DRX 162

4.3.1.4 Analyse EELS 166

4.3.1.5 XPS 167

4.3.2 Microstructure et topographie 170

4.3.2.1 Microstructure (MEB et MET 170

4.3.2.2 Topographie (AFM) 172

4.3.3 Electrochimie 173

4.3.3.1 Courbes de polarisation 173

4.3.3.2 Mesures chronoampérométriques 174

4.3.3.3 Mesures d'impédance électrochimique 177

4.3.4 Propriétés électriques et RCI 181

4.3.4.1 Effet Hall 181

4.3.4.2 Résistivité électrique 182

4.3.4.3 RCI 182

4.3.4.3.1 Corrélation entre RCI et chimie de surface 183

4.4 Conclusions 186

4.5 Références 188

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

4.1 Introduction

Ce dernier chapitre a pour objectif de présenter les travaux de développement des revêtements de nitrure de titane et d'oxynitrure de titane. A partir des travaux du chapitre 3, il a été montré qu'un dépôt d'oxyde de titane dopé tantale ne permet pas de limiter la RCI à des niveaux acceptables pour l'application visée. Pour autant, ce travail a permis de démontrer que la mise en contact d'un semiconducteur avec un métal (ou GDL) engendre des RCI élevées à cause de la barrière de potentiel liée à la diode de Schottky à l'interface. Une façon de résoudre ce problème est de proposer un revêtement plus métallique, sans bande interdite, ne formant pas de diode à l'interface. Le TiN est un revêtement céramique qui présente des liaisons iono-covalentes et aussi métalliques. Il présente l'avantage d'être proche du CrN qui a déjà donné lieu à des résultats intéressants [Lavi12] et qui permettra de contourner la difficulté de la transpassivation liée au chrome, qui est en outre la motivation originelle de ce travail de thèse. A partir de ce matériau, l'impact de l'ajout d'oxygène sur l'amélioration de ses propriétés de réactivité électrochimique vis-à-vis de son oxydation en TiO_x a été étudié.

Ce chapitre est ainsi divisé en deux parties. La première concerne le dépôt de TiN, la caractérisation de sa chimie ainsi que ses performances pour l'application de revêtement des plaques bipolaires. La seconde partie présente les résultats obtenus sur les oxynitrures (TiON) car il s'agit de ne pas perdre de vue que les revêtements développés présentent deux objectifs : - Simuler des films passifs qui pourraient exister sur de nouveaux matériaux et alliages selon la méthodologie développée au sein de MATEIS ; - Elargir l'offre en matière de revêtements pour la société HEF en proposant un dépôt plus performant que le TiN.

4.2 Dépôt de TiN

La première section de ce chapitre se concentre sur la caractérisation des dépôts de TiN. Ceux-ci ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive à partir d'une cible de titane et dans une atmosphère d'azote. Il s'agit de caractériser leur composition chimique et leurs propriétés électriques et électrochimiques en regard avec l'application.

4.2.1 Stœchiométrie du TiN

La phase cristallographique du TiN peut être stable dans une large plage de teneur en azote allant de $TiN_{0,6}$ à $TiN_{1,2}$ [Gusev01]. Pour réaliser ces travaux, l'objectif a été d'être au plus proche d'un TiN stœchiométrique pour avoir un matériau de référence.

4.2.1.1 Analyses EDX

Des analyses EDX du dépôt de TiN ont permis d'obtenir une première estimation de la stœchiométrie du film (Figure 1.1). Les valeurs de composition chimique sont reportées dans le Tableau 1.1. Il apparait que même en l'absence d'un flux d'oxygène durant le dépôt, le TiN

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

est composé d'environ 1 % at. d'oxygène. Cet oxygène provient de la pression résiduelle de vapeur d'eau dans l'enceinte sous vide durant le dépôt. La littérature rapporte aussi la difficulté de réduire la concentration d'oxygène dans les dépôts de TiN du fait de l'affinité importante du Ti pour l'oxygène [Chap06]. Avec ces compositions chimiques, une stœchiométrie de 1,01 a été calculée pour le TiN, ce qui valide les conditions de dépôt choisies et notamment le point de régulation optique.

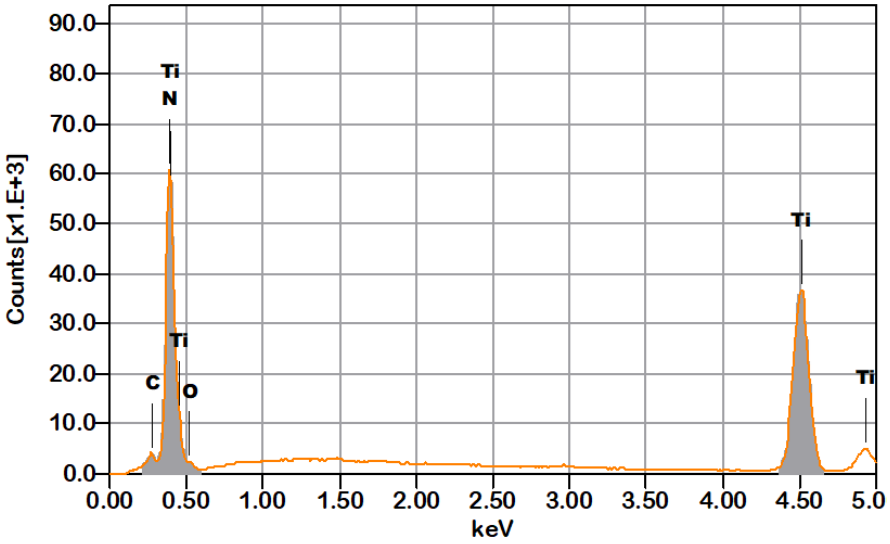

Figure 1.1 : Spectre EDX du dépôt de TiN sur acier 316L à 10 keV

Tableau 1.1 : Composition chimique du dépôt de TiN

Dépôt	**%at. O**	**%at. N**	**%at. Ti**	**% O/(O+N)**	**Stœchiométrie (O+N)/Ti**
TiN	1,0	49,2	49,8	2,1	1,01

4.2.1.2 Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Une autre méthode qui permet de s'assurer de la stœchiométrie des films de TiN est de comparer la forme du spectre EELS aux pertes élevées (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) au MET. L'analyse consiste à exposer une lame mince du matériau à un faisceau d'électrons à une énergie cinétique précise et de mesurer la perte d'énergie des électrons liée aux interactions inélastiques avec l'échantillon. Les pertes inélastiques dépendent de la nature chimique des éléments ayant été rencontrés par les électrons. Les pics correspondants à la présence du Ti se situent entre 455 et 470 eV (Figure 1.2) tandis que les pics principaux de l'azote sont entre 400 et 415 eV (Figure 1.3).

L'étude d'Abdallah permet de comparer nos résultats sur les pics Ti-$L_{2,3}$ [Abda19]. La diminution de la concentration en azote dans les dépôts de TiN entraine un déplacement des pics vers les plus faibles pertes d'énergie. Terada rapporte un déplacement d'environ 1,5 eV entre la position du pic Ti-L_3 d'un TiN et un Ti [Tera09] (Figure 1.2a). La sous-couche de titane

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

du dépôt de TiN permet de mesurer un écart de 1,9 eV entre les deux couches. Ce résultat tend à indiquer que les conditions de dépôts choisies permettent d'avoir un dépôt proche de la stœchiométrie avec potentiellement une légère sur-stœchiométrie. Une autre indication provient de la forme des pics N-K qui sont une signature de la stœchiométrie du film de TiN comme reporté Figure 1.3a. La résolution des mesures que nous présentons est plus faible que les données proposées par Mirguet [Mirg06], cependant, le plateau à 402 eV suggère que les dépôts sont bien de nature TiN.

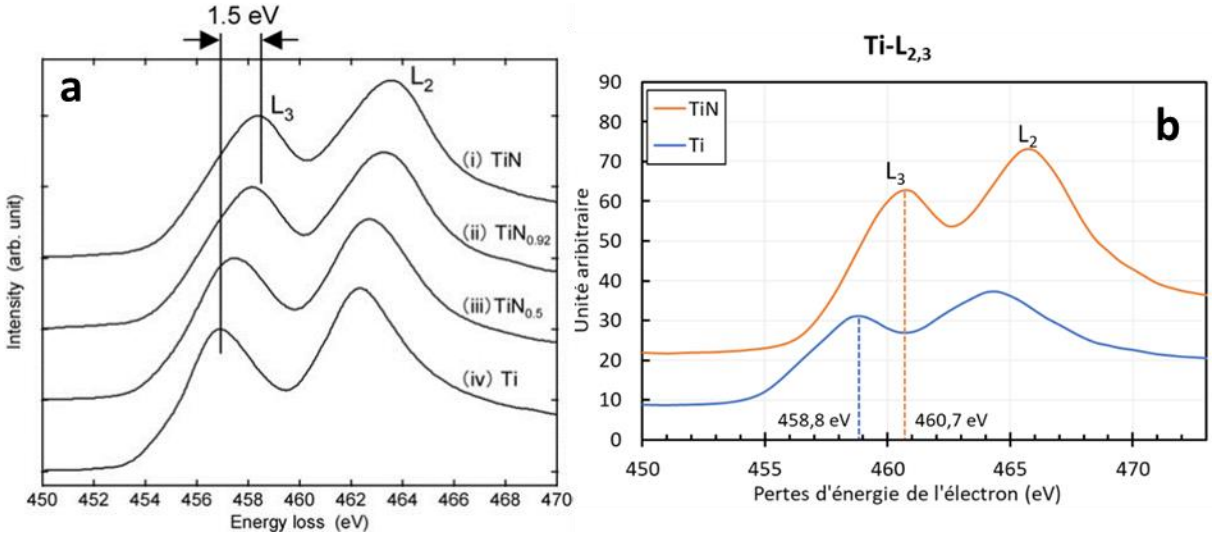

Figure 1.2 : Spectres EELS du pic Ti-$L_{2,3}$ (a) pour les dépôts de TiN, $TiN_{0,92}$, Ti_2N et Ti de Terada [Tera09] (b) Spectres expérimentaux obtenus pour le TiN et la sous-couche Ti

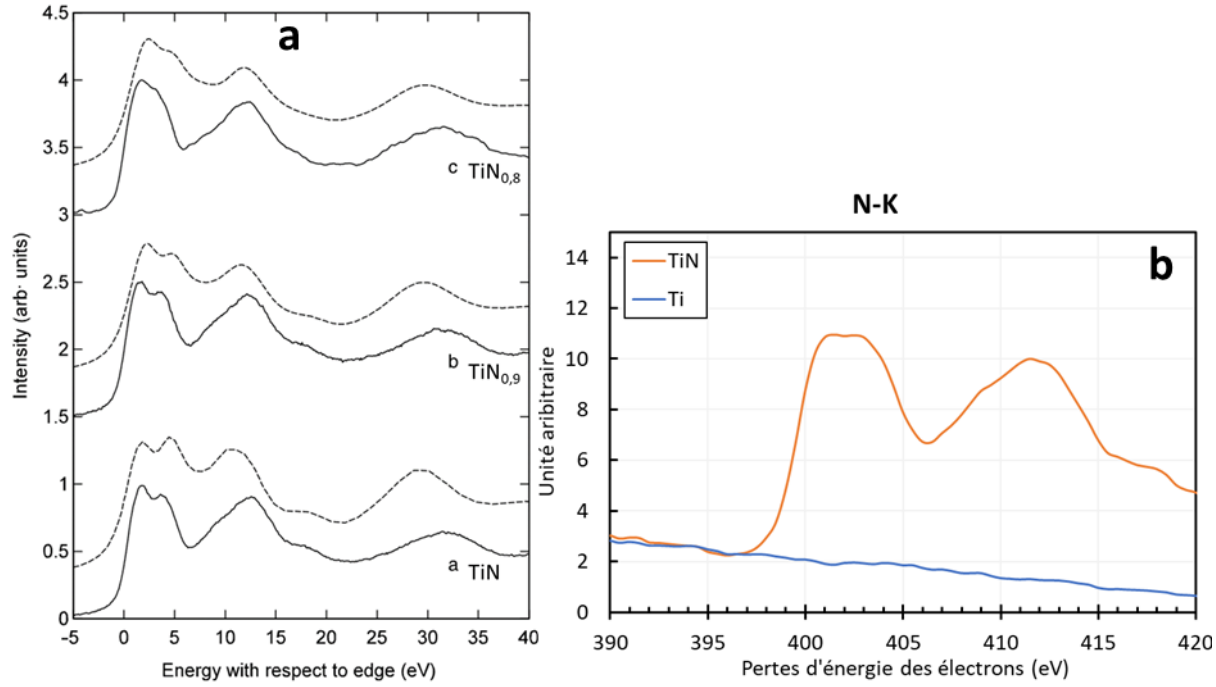

Figure 1.3 : Spectres EELS du pic N-K (a) expérimentaux (lignes pleines) et simulés pour du TiN, $TiN_{0.9}$ et $TiN_{0,8}$ d'après les travaux de Mirguet [Mirg06] (b) Spectres expérimentaux obtenus pour le TiN et la sous-couche Ti

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

L'ensemble de ces résultats confirme que le choix des conditions de dépôt et du point de régulation à 50 % de la raie d'émission du Ti à 500 nm permet d'obtenir des dépôts de nitrure de Ti proches de la stœchiométrie (1:1).

4.2.2 Effet du bombardement ionique

4.2.2.1 Sur la réactivité électrochimique

Les performances des dépôts de TiN en protection contre la corrosion ont été évaluées en traçant des courbes de polarisation après stabilisation de 2 h du potentiel de corrosion. Trois dépôts de TiN élaborés sur acier 316L avec différents niveaux de bombardement ionique ont été testés (Figure 1.4) et comparés avec un substrat en Ti. Les courbes de polarisation permettent de comprendre l'importance des paramètres relevant des procédés sur les propriétés finales du matériau. En augmentant la puissance de consigne sur le plasma auxiliaire, l'augmentation du bombardement ionique (augmentation du flux d'ions) entraine des modifications sur la microstructure du TiN. L'intensité du bombardement ionique est évaluée à partir des relevés de courant arrivant sur le porte-substrat (I_{PS}). Le bombardement faible correspond à une densité de courant de 1 A/m², le bombardement moyen à 3,9 A/m² et le bombardement élevé à 4,7 A/m².

Les 3 courbes de polarisation, reportées sur la Figure 1.4, présentent des évolutions similaires à des niveaux de densités de courant différentes. Un premier plateau de passivation (1) se trouve entre le potentiel de corrosion à +0,15 V/ENH et +0,4 V/ENH. Après une première augmentation de courant correspondant à l'oxydation partielle du TiN en TiO_xN_y par le remplacement d'azote par de l'oxygène dans la maille (2) (Eq. 4.1), un second plateau apparait entre +0,7 V/ENH et +1 V/ENH (3). L'oxydation suivante est attribuée à la formation d'un film passif de TiO_x à la surface (4) (Eq. 4.2 et 4.3). Ce comportement a déjà été rapporté par Oliveira sur des films minces [Oliv14]. Les deux étapes d'oxydation du TiN sont décrites par les équations de réactions suivantes [Pohr13] :

$$2TiN + 2yH_2O \rightarrow 2TiO_xN_y + (1-x)N_2 + 4yH^+ + 4ye^- \quad (4.1)$$

$$2TiO_XN_y + 2H_2O \rightarrow 2Ti^{3+} + (y+1)O_2 + xN_2 + 4H^+ + 10e^- \quad (4.2)$$

$$Ti^{3+} + xH_2O \rightarrow TiO_x + 2xH^+ + (2x-3)e^- \quad (4.3)$$

Les densités de courant des courbes de polarisation sont impactées par le bombardement ionique du dépôt en croissance. Entre un bombardement de 1 A/m² et 3,9 A/m², la densité de courant de corrosion diminue d'un ordre de grandeur. Continuer à augmenter le bombardement jusqu'à 4,7 A/m² permet de diminuer encore plus la densité de courant. L'augmentation du flux d'ions arrivant sur le dépôt en croissance entraine une densification du dépôt ainsi qu'une augmentation des contraintes de compression. Cela réduit la quantité de

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

défauts sur la surface et améliore le recouvrement du dépôt sur le substrat qui est donc mieux protégé. L'aire réelle en contact avec la solution peut elle aussi diminuer. En effet, la rugosité des dépôts peut diminuer lorsque l'intensité du bombardement augmente [Ma21].

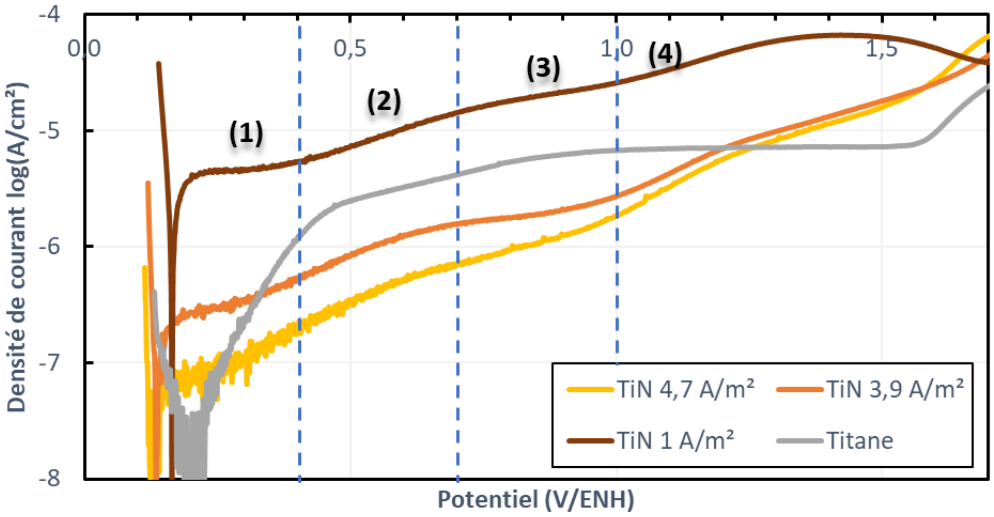

Figure 1.4 : Courbes de polarisation de dépôts de TiN à différentes conditions de bombardement ionique comparée à un substrat de Ti

Le Tableau 1.2 présente les densités de courant relevées à 0,8 V/ENH et 1,2 V/ENH. Ces deux valeurs correspondent respectivement à la tension de fonctionnement nominal de la pile lorsque la charge appliquée est constante et aux surtensions qui, comme cela a été discuté dans le chapitre 1, sont liées aux démarrages et arrêts de la pile. Les valeurs relevées dans le tableau confirment que le bombardement ionique peut diminuer d'un facteur 10 la densité de courant en corrosion du TiN. Le plateau de passivation entre 0,6 et 0,9 V/ENH confirme que le TiN peut être un candidat pour le revêtement des plaques bipolaires dans les conditions d'utilisation stationnaire de la pile. Cependant, ils mettent aussi en lumière le phénomène d'oxydation qui intervient à plus haut potentiel et qui peut être préjudiciable à la conductivité de surface lors d'un fonctionnement dynamique de la pile.

Tableau 1.2 : Valeurs de densité de courant de corrosion aux deux potentiels de référence des différents dépôts de TiN

Dépôt	**Bombardement ionique (A/m²)**	**Courant à 0,8 V/ENH ($x10^{-6}$) (A/cm²)**	**Courant à 1,2 V/ENH ($x10^{-6}$) (A/cm²)**
TiN 1 A/m²	1,0	18,0	46,0
TiN 3,9 A/m²	3,9	1,8	6,9
TIN 4,7 A/m²	4,7	0,9	5,7

4.2.2.2 Sur la résistivité électrique et la RCI

Les performances électriques du TiN ont été évaluées à partir des mesures de résistivité 4 pointes et de la RCI face à la GDL. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

L'augmentation du bombardement ionique affecte la résistivité électrique des TiN. Elle est divisée par 3 en passant de 0,15 à 0,05 mΩ.cm. Ce phénomène peut être attribué à la désorption de l'eau des dépôts en cours d'élaboration grâce à l'intensification du bombardement. Cela a pour effet de diminuer la quantité d'oxygène présent dans les dépôts qui a un impact notable sur la résistivité électrique des films. Ainsi, la teneur en oxygène a été divisée par 4 entre le TiN faiblement bombardé et celui bombardé intensément. Cependant, la conductivité du dépôt n'étant pas forcément corrélée à la valeur de RCI, aucune différence de RCI significative n'a été mesurée pour les différents dépôts de TiN. Les valeurs de RCI sont inférieures à 5 mΩ.cm² indiquant une très bonne conductivité de surface, compatible avec l'application visée.

Tableau 1.3 : Valeurs de résistivité électrique et de RCI avant et après polarisation de 24h à 1 V/ENH des différents dépôts de TiN

Dépôt	**Teneur oxygène (%at.)**	**Résistivité électrique (mΩ.cm)**	**RCI après dépôt (mΩ.cm²)**	**RCI après 24h CA (mΩ.cm²)**
TiN 1 A/m²	3,7	0,15	3,9 ± 1,2	9,3 ± 1,1
TiN 3,9 A/m²	1,1	0,06	3,8 ± 0,7	7,4 ± 0,9
TIN 4,7 A/m²	0,9	0,05	4,8 ± 0,8	7,1 ± 0,8

Les conditions de dépôts du TiN ont donc été optimisées pour avoir un matériau de référence ayant déjà une RCI inférieure à 10 mΩ.cm² et une tenue vis-à-vis de la corrosion qui satisfait les directives de la DOE au potentiel de fonctionnement. Cependant, ces caractéristiques peuvent être améliorées à haut potentiel (> 1 V/ENH) où les surtensions pourraient entrainer une oxydation du dépôt pour former un film de TiO_2 et augmenter la RCI [Bi21, Hong21]. La formation de ce dioxyde de titane a pu être confirmée sur des analyses XPS après des essais électrochimiques à des tensions de polarisation supérieures à 1 V/ENH. Suivant la durée de ces tests, la RCI peut augmenter à des valeurs de l'ordre du Ω.cm², c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les dépôts de dioxyde de titane dopé tantale vus précédemment.

4.3 Dépôt de TiON

A partir des observations faites sur les dépôts de TiN, l'objectif fixé a été d'améliorer la stabilité chimique de ceux-ci. La stratégie a été d'ajouter volontairement de l'oxygène dans le dépôt et de maitriser cet apport pour augmenter la proportion de liaisons iono-covalentes qui sont plus stables chimiquement que les liaisons métalliques Ti-N. Ce travail a aussi pour but d'étudier les propriétés d'un film passif de titane ayant été fonctionnalisé avec de l'azote et de déterminer comment ses propriétés évoluent en fonction de sa composition chimique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Les différents dépôts de TiON sont nommés à partir du pourcentage de débit d'oxygène par rapport au débit total de gaz réactif (O_2 + N_2). Le Tableau 1.4 présente les différents dépôts étudiés dans cette partie avec les débits de gaz présents durant le dépôt. Le débit d'argon est maintenu constant à 55 sccm pour chaque dépôt contrairement aux débits d'azote et d'oxygène qui varient pour chaque dépôt. Le débit d'oxygène est constant durant tout le dépôt alors que la régulation optique est réalisée sur le débit d'azote pour avoir une intensité lumineuse de la raie d'émission du titane à 500 nm à 50 %. Le tableau présente le débit d'azote lorsque celui-ci est stabilisé en fin de dépôt. Nous notons le pourcentage de débit d'oxygène en fonction du débit total (O_2 + N_2) pour chaque dépôt (de 0 à 44 %). La pression totale dans l'enceinte reste sensiblement la même autour de $2{,}45.10^{-3}$ mbar.

Tableau 1.4 : Conditions de dépôt des TiON

Nom dépôt	**Débit d'Ar (sccm)**	**Débit d'O_2 (sccm)**	**Débit de N_2 (sccm)**	**Ratio débit (%) $O_2/(O_2+N_2)$**	**Pression totale (x10^{-3} mbar)**
TiN	55	0	30,4	0	2,42
TiON 11	55	3,4	27,7	11	2,42
TiON 16	55	5,2	26,5	16	2,47
TiON 22	55	7,1	24,9	22	2,46
TiON 31	55	10,2	22,6	31	2,48
TiON 44	55	15,2	19,2	44	2,43

4.3.1 Caractérisation de la composition chimique

4.3.1.1 Colorimétrie

L'étude colorimétrique du TiN peut permettre d'avoir une première indication sur sa chimie et sa stœchiométrie. Il faut tout de même savoir que ces résultats peuvent être impactés par l'état de surface des revêtements et notamment la rugosité. Pour essayer de limiter l'impact de cette dernière, les mesures de colorimétrie ont été réalisées sur lame de verre. Cependant, la nature isolante de ces substrats réduit l'intensité du bombardement ionique que reçoit le dépôt en croissance en diminuant la tension de polarisation. Cela peut donc influencer les résultats obtenus. La Figure 1.5 compare la couleur d'un dépôt d'or et de TiN dans l'espace des couleurs a*b*. L'écart entre l'or et le TiN est relativement faible et en comparant ces résultats avec ceux obtenus dans d'autres études [Chap06, Gros00, Roqu99, Shir01b], il apparait que ces résultats sont assez similaires. Un TiN stœchiométrique doit avoir un paramètre a* et b* positif le plus élevé possible et se rapprochant de celui de l'or. Lorsque le paramètre a* diminue cela signifie que la stœchiométrie du TiN s'éloigne de 1 (supérieure ou inférieure). L'or a ici un paramètre b* plus élevé indiquant une couleur jaune plus prononcé que les Ti(O)N. Le paramètre a* des TiON diminue dans un premier temps jusqu'à atteindre un minimum pour les

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

TiON 22 et TiON 31, avant de remonter pour le TiON 44 mais avec un b* plus faible. Ce gradient de coloration peut être dû à un effet de l'oxygène à la fois sur la composition ou bien sur la microstructure du dépôt.

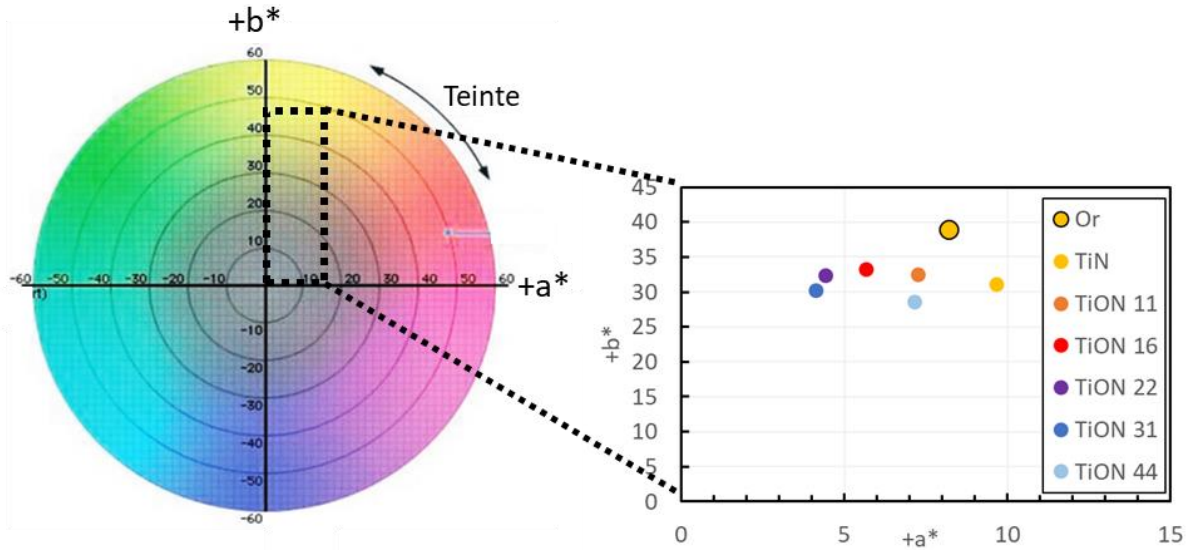

*Figure 1.5 : Espace des couleurs L*a*b* et mesure de colorimétrie de l'or et des TiON élaboré sur lame de verre*

4.3.1.2 EDX

Pour caractériser la composition chimique des revêtements, des analyses EDX ont été effectuées pour obtenir des informations sur les quantités d'oxygène, d'azote et de titane. La quantification peut s'avérer délicate à cause de la proximité de plusieurs pics aux faibles énergies, notamment le pic Kα de l'azote et Lα du Ti qui se confondent autour de 0,4 keV. Néanmoins, à partir du pic Kα du Ti et en s'assurant au préalable de l'étalonnage du dispositif en énergie, il est possible d'avoir une estimation précise des quantités présentes dans le revêtement. Ainsi, les concentrations obtenues sont répertoriées dans le Tableau 1.5. Sans surprise, la teneur en oxygène dans le TiON augmente lorsque le débit d'oxygène augmente. La mesure de la stœchiométrie des dépôts en considérant la teneur en titane par rapport à la somme des teneurs d'oxygène et d'azote montre que les dépôts sont proches de la stœchiométrie. Les résultats obtenus pour le TiON 11 et TiON 31 sont attribués à la difficulté de déconvoluer le pic du titane et de l'azote à 0,4 keV et ils sont probablement erronés. Un exemple des spectres obtenus pour le TiN et le TiON 44 est présenté sur la Figure 1.6. Les spectres du TiN et des TiON ont tous un pic plus ou moins intense vers 2,9 keV qui correspond à la présence d'argon piégé dans le dépôt provoqué par l'intensité élevée du bombardement ionique. La présence d'un gaz inerte comme l'argon dans le film n'a pas d'impact en lui-même sur la réactivité des dépôts dans lequel ils sont piégés, par contre un bombardement excessif peut provoquer des défauts de microstructure préjudiciables au recouvrement du substrat.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans les conditions du dépôt, le titane semble plus enclin à réagir avec l'azote que l'oxygène. En effet, lorsque le pourcentage d'oxygène par rapport au débit total des flux de gaz réactifs est de 16 % (TiON 16), la concentration en oxygène atteint 4,1 % at. dans le revêtement. La composition en oxygène du dernier dépôt, TiON 44, semble être particulière du fait de l'augmentation nette de la concentration d'oxygène dans le dépôt (18,2 %at.).

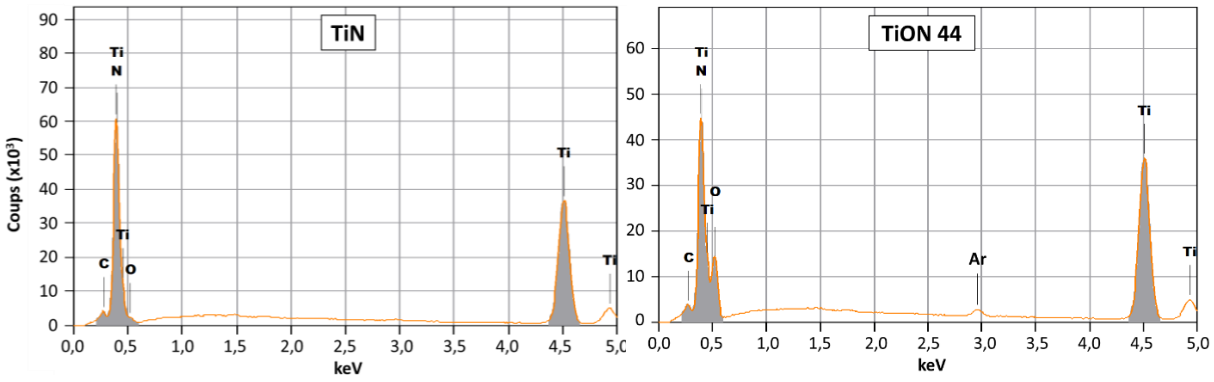

Figure 1.6 : Spectres EDX du TiN et du TiON 44 sur acier 316L

Tableau 1.5 : Quantification des éléments dans les dépôts de TiON sur acier 316L à partir des données EDX

Nom dépôt	**% O Débit**	**%at. O**	**%at. N**	**%at. Ti**	**Stœchiométrie (O+N)/Ti**
TiN	0	1,0	49,2	49,8	1,01
TiON 11	11	2,5	43,6	53,9	0,85
TiON 16	16	4,1	47,2	48,7	1,05
TiON 22	22	4,7	45,9	49,4	1,03
TiON 31	31	5,7	42,2	52,1	0,92
TiON 44	44	18,2	32,8	49,0	1,04

4.3.1.3 DRX

Les analyses des diffractogrammes sont présentées sur la Figure 1.7 pour fournir des informations sur les phases présentes dans les revêtements. Il est possible de distinguer deux familles de pics. L'une provenant de la sous-couche de titane et l'autre du revêtement de TiON. Les pics autour de 35°, 38,5° et 40° correspondent à la sous-couche de Ti, tandis que les pics à 36,4° et 42,3° sont liés respectivement aux plans (111) et (200) du TiN. TiN et TiO peuvent tous les deux cristalliser suivant une structure cubique faces centrées de type NaCl dans les conditions de dépôt PVD [Tren09]. Les calculs de paramètres de maille à partir des données DRX sont présentés sur la Figure 1.8 en fonction de la teneur en oxygène. Le paramètre de maille a d'abord tendance à augmenter, passant de 0,426 nm (TiN) à 0,429 nm (TiON 31) sur

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

lame de verre. Puis, il diminue à 0,427 nm pour le TiON 44 étant le dépôt le plus concentré en oxygène.

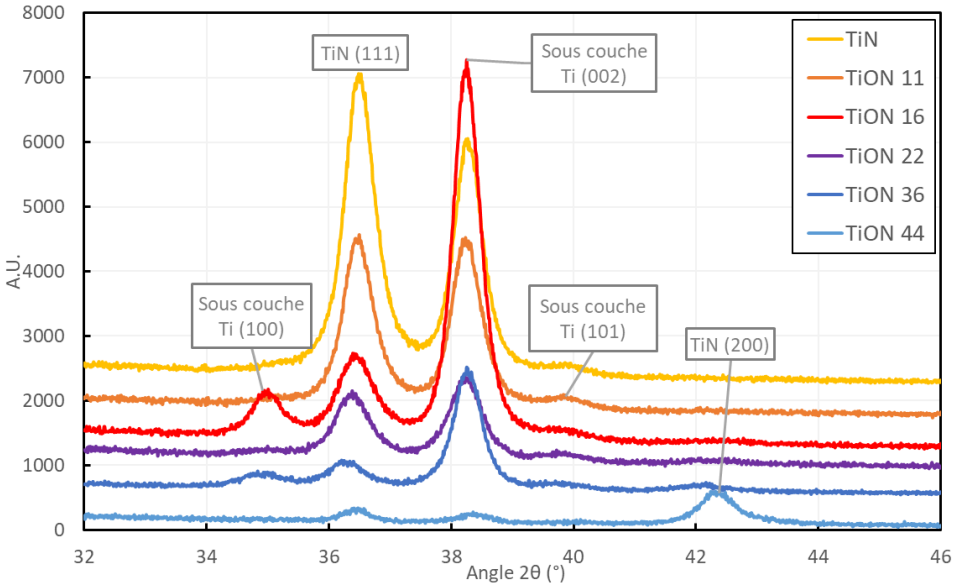

Figure 1.7 : Spectres DRX des dépôts de TiON sur lame de verre

À notre connaissance, c'est la première fois que l'augmentation du paramètre de maille est reportée lorsque la concentration en oxygène augmente dans les dépôts de TiON [Chap06, Guil02, Vaz03]. En considérant que le rayon ionique de l'oxygène est plus petit que celui de l'azote, et que les paramètres de maille théorique du TiN et du TiO sont respectivement de 0,424 nm et 0,418 nm [Jain13, PDSTiO], l'ajout d'oxygène devrait au contraire faire diminuer le paramètre de maille. Ici aussi, les contraintes résiduelles du revêtement pourraient expliquer le phénomène observé. La contrainte et la composition chimique affectent le paramètre de maille de la structure CFC des revêtements mais il n'est pas possible de décorréler ces deux phénomènes uniquement par DRX. Pour ce faire, les contraintes résiduelles de différentes compositions ont été évaluées par la méthode Stoney. Pour réaliser cette expérience, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium conducteurs de 0,19 µm d'épaisseur. La déflection est mesurée avec un palpeur et permet de savoir si le dépôt est contraint en extension ou en compression ainsi que de remonter aux valeurs de ces contraintes. Le revêtement TiN indique une contrainte de compression résiduelle de 2,6 ± 0,5 GPa tandis qu'un TiON avec 10 at% d'oxygène a une contrainte de compression résiduelle d'environ 0,8 ± 0,2 GPa. La diminution des contraintes résiduelles internes par l'ajout d'oxygène est corrélée avec l'augmentation du paramètre de maille jusqu'à TiON 31. Pour le TiON 44, une augmentation des contraintes résiduelles de compression est observée (1,5 ± 0,1 GPa) et est également corrélée au paramètre de maille qui diminue par rapport au TiON 31.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

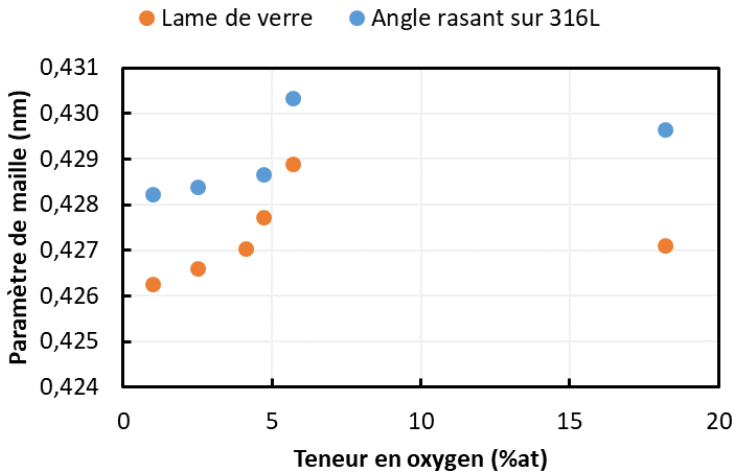

Figure 1.8 : Paramètre de maille des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène et du type de substrat

La même tendance est observée sur substrat 316L mais avec un décalage vers des paramètres de maille plus grands. En supposant la composition chimique identique quel que soit le substrat, les différences peuvent s'expliquer par une différence de contraintes dans les dépôts. En ce qui concerne les contraintes cristallographiques, le dépôt en croissance subit un bombardement ionique plus intense sur l'acier 316L que sur la lame de verre. Cette dernière est isolante et n'est pas polarisée. Les contraintes thermiques proviennent de la différence de coefficient de dilation entre le substrat et le dépôt lors du refroidissement des pièces. Le coefficient de dilatation du verre est de 9.10^{-6} K^{-1} [Verre04], celui de l'acier 316L est de $17,5.10^{-6}$ K^{-1} à 200°C [316L], température atteinte par les substrats durant le dépôt et celui du TiN de $9,4.10^{-6}$ K^{-1} [Oca04]. Les contraintes thermiques doivent être faibles sur les lames de verre du fait de la proximité des coefficients de dilatation entre le verre et le TiN. En revanche, le 316L se rétracte environ 2 fois plus que le TiN lorsque la température de la pièce retourne à la température ambiante. Par conséquent, le dépôt est contraint par le substrat et subi des contraintes de compression en refroidissant. Ces deux aspects des contraintes devraient entrainer un paramètre de maille plus faible sur acier 316L que sur lame de verre. Or, c'est l'inverse qui est constaté sur les diffractogrammes. A ce stade, aucune réponse satisfaisante à ce phénomène ne peut être proposée.

La Figure 1.9 présente la taille des domaines de cohérence en fonction de la teneur en oxygène des dépôts, calculée à partir de la relation de Debye-Scherrer en géométrie Bragg-Brentano sur le pic des plans (111) et (200). Leur taille semble rester constante autour de 15 nm pour les échantillons du TiN au TiON 31 et diminue légèrement à 13 nm pour le TiON 44 comme la largeur et l'intensité des pics le suggèrent [Chap06, Hong21]. Ce comportement indique un raffinement de la microstructure et suggère une amorphisation du dépôt pour des concentrations d'oxygène élevées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

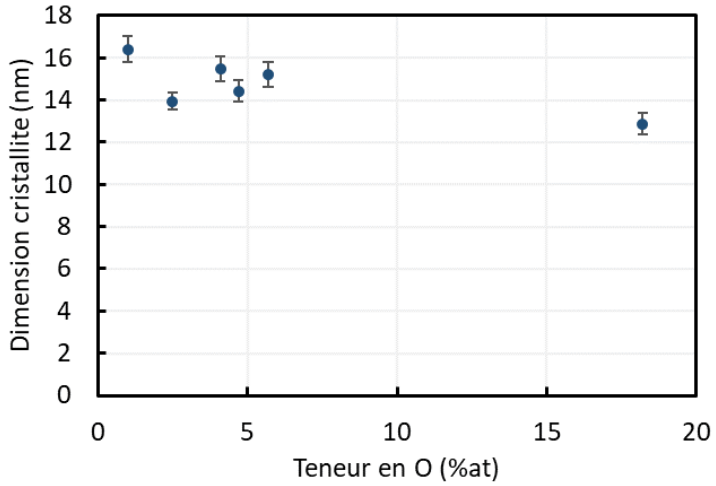

Figure 1.9 : Dimension de la taille des cristallites des dépôts de TiON élaborés sur acier 316L en fonction de la teneur en oxygène

La Figure 1.10 présente le rapport des intensités diffractées entre les plans (111) et (200) en fonction de la teneur en oxygène. Comme cela a déjà été rapporté dans la littérature [Hong21], le rapport d'intensité des pics (111)/(200) évolue notamment par rapport à la quantité d'oxygène dans le revêtement. La direction de croissance préférentielle est la direction <111> pour un TiN et lorsque la teneur en oxygène augmente, le plan (111) est progressivement remplacé par le plan (200) (effet de texturation du dépôt). Ce comportement est une indication quant au caractère oxynitrure (TiON) du dépôt tel que présenté dans la littérature.

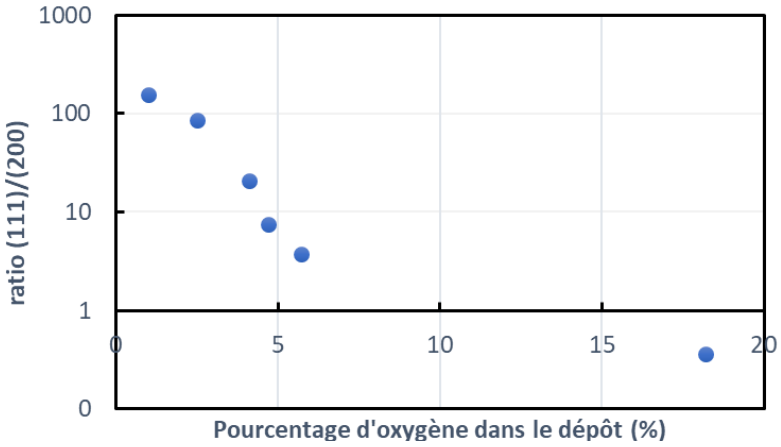

Figure 1.10 : Rapport de l'intensité des plans (111) / (200) selon de la teneur en oxygène des dépôts de TiON

Les diffractogrammes permettent de caractériser uniquement les phases cristallines du dépôt. Une phase amorphe peut apparaitre pour des concentrations élevées en oxygène [Tren09]. Les paramètres de maille et de contraintes résiduelles particulières du TiON 44 pourraient être un indice de la présence du caractère biphasé du revêtement selon la décomposition suivante : TiON cristallin et TiO_2 amorphe. La présence de cette phase amorphe

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

est d'autant plus probable que la taille des grains et l'intensité des pics diminuent. Néanmoins, aucune bosse sur les diffractogrammes ne pourrait être reliée à une phase amorphe.

4.3.1.4 Analyse EELS

Pour savoir si les dépôts sont tous monophasés ou bien s'il existe une concentration d'oxygène à partir de laquelle le dépôt devient biphasé, des analyses EELS ont été réalisées au MET ; ont été étudiés : un dépôt de TiN, un TiON 22 et TiON 44. A partir d'une même acquisition réalisée entre deux colonnes (1), les Figure 1.11 et Figure 1.12 présentent deux analyses EELS dans deux zones différentes (petits carrés de 9 pixels) pour le TiON 44. La taille des pixels de cette image est de 0,43 x 0,43 nm. Les figures montrent les spectres des hautes pertes d'énergie des électrons sur une plage d'énergie de 390 à 570 eV (2) où l'on peut voir la réponse liée principalement à l'azote (400 à 450 eV), au titane (450 à 530 eV) et à l'oxygène (530 à 570 eV). Le graphique inséré en haut à droite (3) correspond à la comparaison des spectres des deux zones rouges de chaque image. La large zone rouge à droite de l'image est identique à la Figure 1.11 et la Figure 1.12. Elle permet de moyenner le signal et sert de spectre de référence. La différence des spectres (3) a été moyennée sur 10 eV pour limiter les effets du bruit. La quasi-totalité des résultats sont résumés par la Figure 1.11 : Il n'y a pas de différence notable entre les deux zones au niveau du signal et donc la composition chimique parait homogène sur une grande partie du dépôt. En revanche, la Figure 1.12 met en évidence une inhomogénéité locale du film avec une diminution de la quantité d'azote dans la petite zone en rouge. Il y a très localement une concentration en azote plus faible que dans le reste du dépôt TiON 44. Pour les deux autres dépôts testés (TiN et TiON 22), aucune hétérogénéité n'a pu être décelée par cette méthode. Ce résultat semble confirmer qu'à partir d'une certaine concentration d'oxygène, plusieurs phases peuvent apparaitre. Elles pourraient correspondre à une phase amorphe de TiO_x entre les phases cristallines de TiON. Cependant, la taille de ces phases rend difficile leur détection même au MET.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

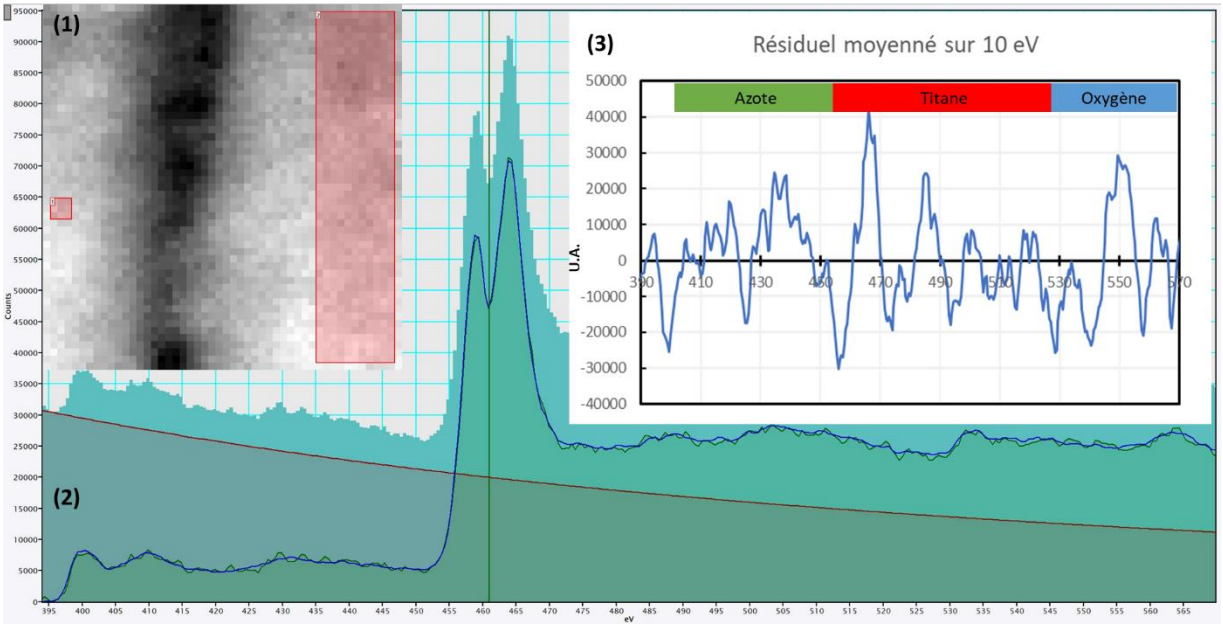

Figure 1.11 : Analyse EELS d'une zone du dépôt ayant une concentration similaire au reste du TiON 44

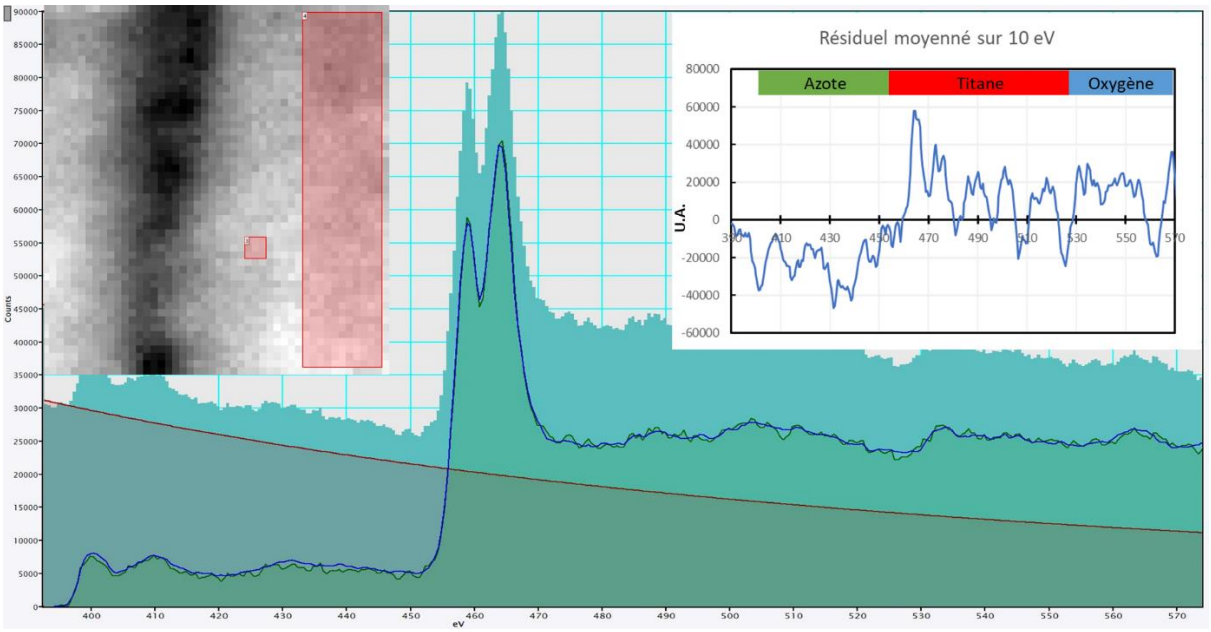

Figure 1.12 : Analyse EELS d'une zone du dépôt ayant une concentration plus faible en azote du TiON 44

4.3.1.5 XPS

Des analyses XPS ont permis la détermination de la composition chimique et la nature des liaisons présentes dans les TiON en fonction du débit d'O_2 durant les dépôts. Les spectres de Ti *2p*, O *1s* et N *1s* sont présentés ci-dessous et sont caractéristiques d'un oxynitrure de titane (Figure 1.13 et Figure 1.14) [Guil02, Jeag12, Jin20]. Les spectres du Ti *2p* sont composés d'un doublet avec les Ti $2p_{3/2}$ entre 454 et 459 eV et $2p_{1/2}$ de 459 à 465 eV dont l'aire est la moitié des pics $2p_{3/2}$. Des contraintes sur les paramètres d'ajustement ont été utilisées. La position des pics a été fixée en fonction du pic de Ti-N et O-Ti-O. Pour chaque dépôt, 4 pics différents

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

ont été considérés pour déconvoluer les données expérimentales. Sur le Ti *2p*, le pic le plus à droite à 455 eV correspond aux liaisons Ti-N et présente une asymétrie provenant de son caractère conducteur. Il tend à diminuer avec l'ajout d'oxygène dans le dépôt. Le pic le plus intense à 458 eV correspond aux liaisons O-Ti-O et il augmente lorsque la teneur en O augmente. Entre ces deux pics, nous avons considéré deux autres pics : un pic satellite du TiN (shake up) dont l'aire est fixée à 0,7 fois celui du Ti-N et dont la largeur à mi-hauteur a aussi été fixée à partir du pic de Ti-N ; un autre pic lié à la présence de O-Ti-N à une énergie supérieure de 1,5 eV par rapport au pic de Ti-N. La largeur à mi-hauteur des autres pics a été bornée pour rester dans une fourchette cohérente vis-à-vis de la littérature sur le sujet. Le fond choisi pour réaliser l'ajustement est calculé avec un « light shirley » car un fond de type « shirley » ne permet pas de satisfaire la condition du coefficient 0,5 sur le ratio des pics $_{1/2}$ et $_{3/2}$. Le fait que le Ti-O-N n'est pas un composé défini mais qu'il correspond plutôt à un continuum de composition plus ou moins concentré en oxygène, l'ajustement aux données expérimentales est relativement difficile autour de 456 eV.

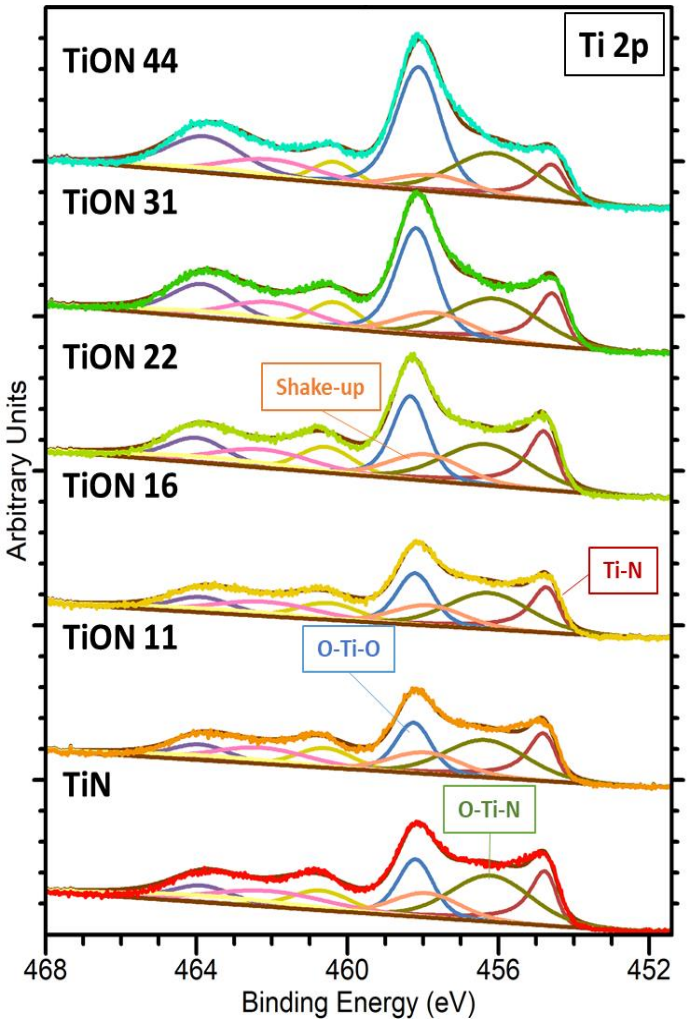

Figure 1.13 : Spectres XPS du Ti 2p des différents TiON

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour les deux autres spectres (N et O *1s*), l'ajustement aux données est plus simple avec des pics ayant la même composante gaussienne et lorentzienne. Pour le spectre N *1s*, le pic central à 397 eV est la preuve de la présence de liaisons Ti-N. Autour de ce pic, deux autres pics à 399 eV et 396 eV correspondent à des liaisons N-O. L'ajout d'oxygène diminue l'intensité du pic Ti-N tandis que le pic lié à la liaison N-O augmente. Enfin, pour les O *1s*, le pic à 530 eV qui provient de la liaison Ti-O augmente lorsque l'oxygène est incorporé. Le pic au-dessus de 532 eV provient des groupes -OH et il y a un pic Ti-O-N entre les deux pics précédents autour de 531 eV.

A partir de ces spectres, des quantifications par type de liaisons ont été proposées sur la Figure 1.15. Ces quantifications donnent une indication sur le type de liaisons en surface des échantillons et apportent des explications sur les résultats de RCI et les données électrochimiques. Il ne faut pas extrapoler ces données aux proportions de liaisons absolues dans le cœur du revêtement à cause de la couche de contamination en surface. Les premiers échantillons jusqu'à 4,1 % at. d'oxygène ne montrent pas de variation notable sur la nature des liaisons. C'est à partir du TiON 22 que la proportion des liaisons O-Ti-O augmente au détriment des liaisons Ti-N. Les liaisons N-Ti-O ont tendance aussi à diminuer. La part importante de O-Ti-O en surface même pour le TiN provient de la passivation du film à l'air. Ces résultats montrent que l'ajout d'oxygène a un impact sur la nature des liaisons, visible même en extrême surface malgré les quelques nanomètres de la couche de contamination.

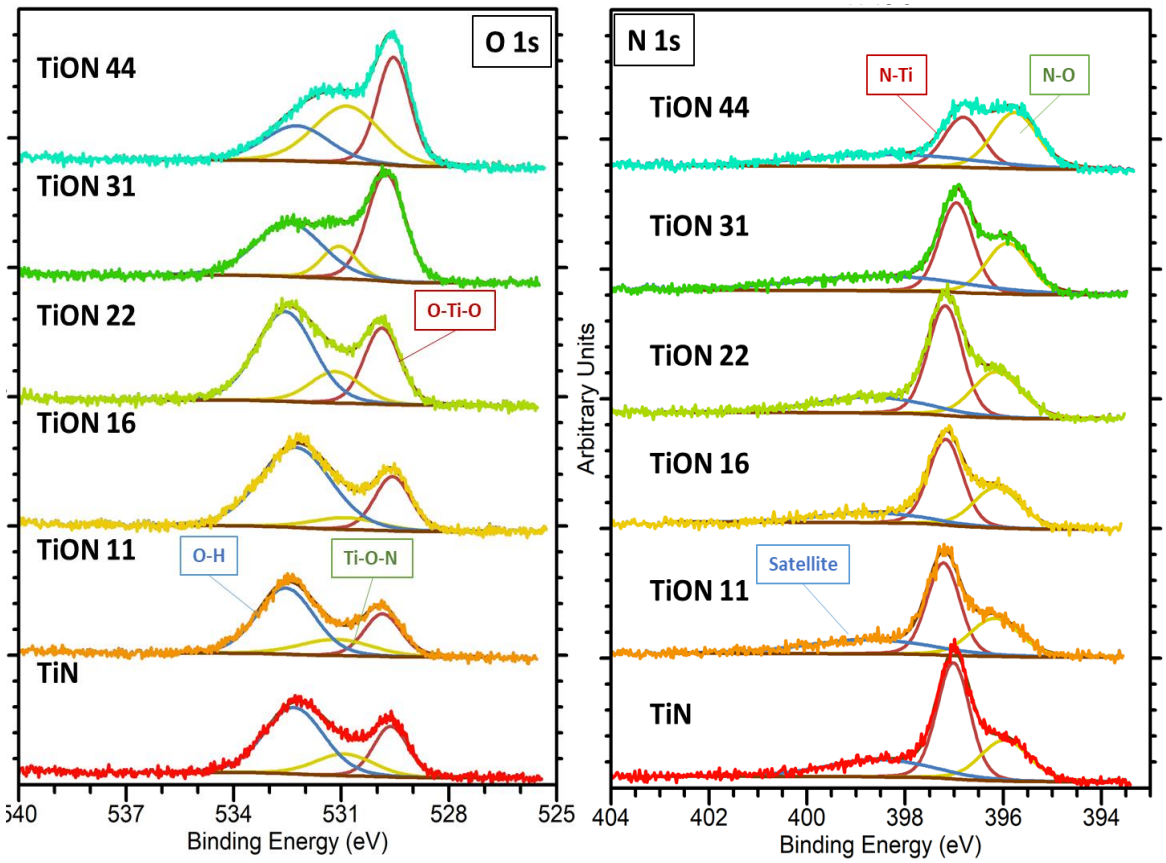

Figure 1.14 : Spectres XPS de l'O 1s et du N 1s des différents TiON élaborés sur acier 316L

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

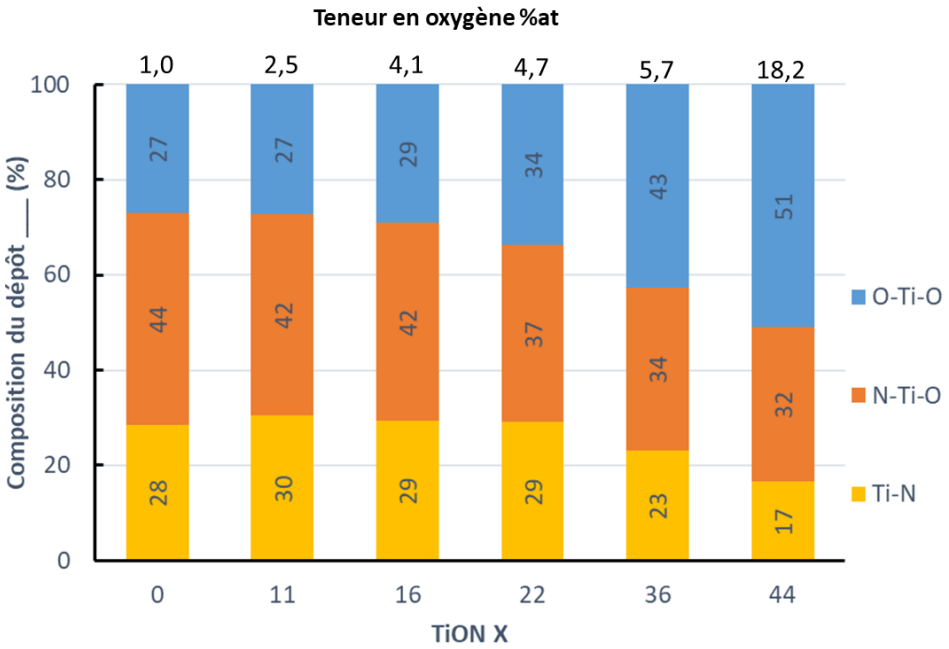

Figure 1.15 : Quantification de la composition des liaisons des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène

Ces résultats nous montrent qu'il est possible de maitriser la composition chimique des revêtements d'oxynitrure de titane à partir de paramètres de dépôt définis ayant des teneurs en liaisons métalliques et iono-covalentes différentes. Cependant, les performances des revêtements ne sont pas seulement impactées par leur chimie mais aussi par leur microstructure et leur morphologie qu'il convient de caractériser.

4.3.2 Microstructure et topographie

Dans cette partie, des images de la surface et la microstructure des dépôts en fonction de la concentration d'oxygène ont été étudiées.

4.3.2.1 Microstructure (MEB et MET)

Des fractographies de revêtements ont été observées par MEB (Figure 1.16 et Figure 1.17). Ces images ont été réalisées sur silicium conducteur pour faciliter le clivage. Sur ces images, les deux couches de revêtement sont identifiables. L'épaisseur totale des revêtements est d'environ 400 nm tandis que la sous-couche de Ti est estimée entre 30 nm et 50 nm. La microstructure colonnaire typique d'un revêtement TiN élaboré par PVD est parfaitement identifiable. Cette microstructure est toujours présente sur TiON 44 mais les colonnes sont moins nettes que sur le TiN et elles sont aussi plus larges.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

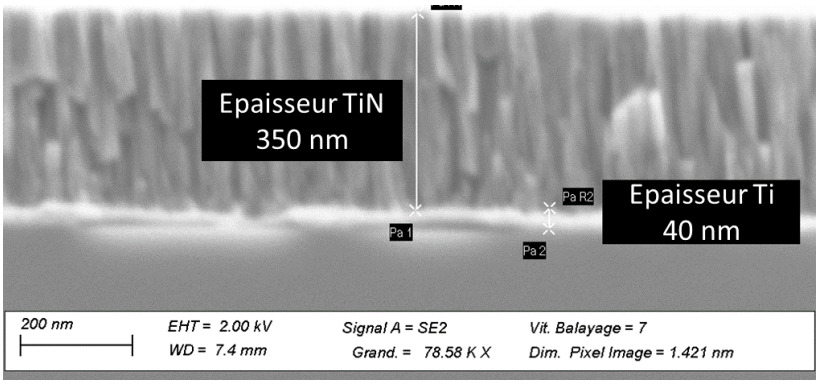

Figure 1.16 : Fractographie d'un dépôt de TiN sur silicium

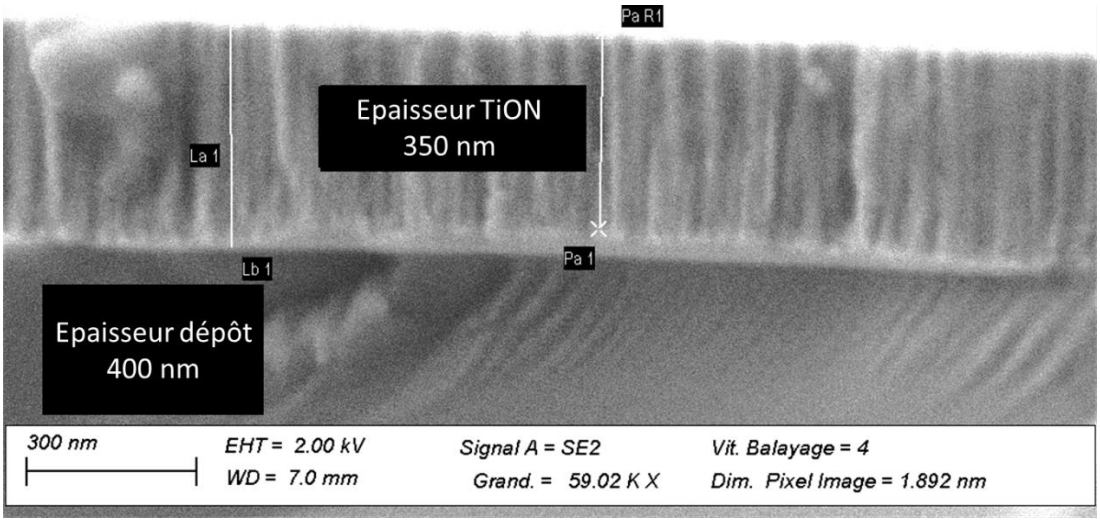

Figure 1.17 : Fractographie d'un TiON 22 sur silicium

Pour confirmer ces observations au MEB, des images des dépôts sur lames minces ont été réalisées au MET (Figure 1.18). Ci-dessous sont présentées les images des dépôts de TiN et du TiON 44 en coupe. La comparaison de ces deux images, ayant été réalisées sur des lames minces d'épaisseurs similaires, permet de distinguer une morphologie très différente avec des colonnes plus fines et prononcées sur le TiN et des espaces intercolonnaires moins profonds et moins marqués pour le TiON 44. Ces images laissent penser que la surface réelle exposée au milieu extérieur est plus importante dans le cas du TiN. Il y a potentiellement aussi moins de crevasses et de zones de confinement pouvant induire une corrosion en milieu désaéré dans le cas du dépôt de TiON 44.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

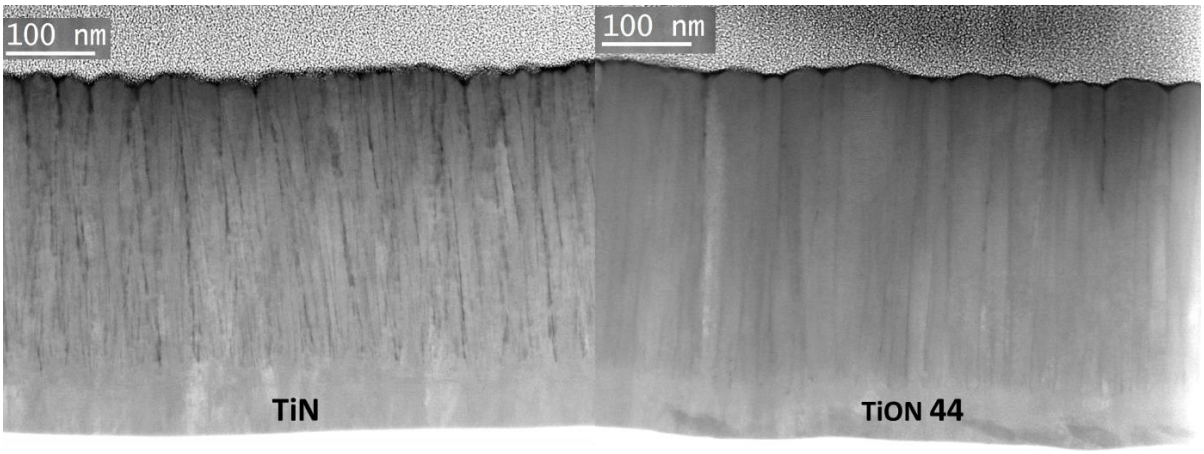

Figure 1.18 : Images MET d'une lame FIB d'un dépôt de TiN et d'un dépôt TiON 44 sur acier 316L

4.3.2.2 Topographie (AFM)

La modification de la microstructure est également visible avec les images AFM de la surface des dépôts (Figure 1.19). Ces images 1x1 µm sont réalisées sur lame de verre pour s'affranchir de la composante liée à la rugosité du substrat 316L. La largeur de la colonne est d'environ 30 nm sur les TiN et les TiON avec un débit d'oxygène inférieur ou égal à 22 % alors que la largeur augmente à 95 nm pour TiON 44. Le changement de microstructure est également visible sur la rugosité où le Sa diminue de 4,0 nm à 1,1 nm entre le TiN et TiON 44 (Tableau 1.6).

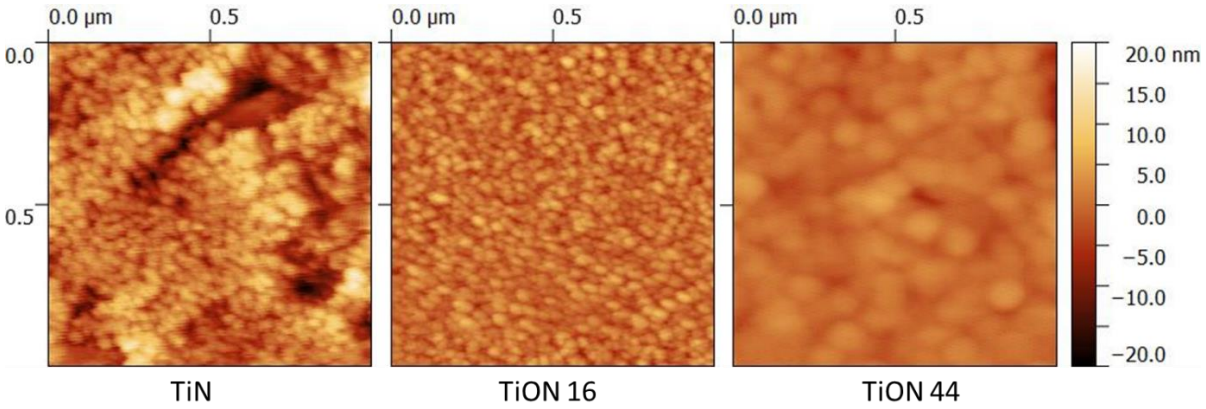

Figure 1.19 : Images AFM 1x1 µm de dépôts de TiON élaborés sur lame de verre à différentes teneurs en oxygène

Tableau 1.6 : Rugosité arithmétique moyenne et largeur des colonnes des dépôts de TiON

Echantillon	Sa 1x1 (nm)	Largeur colonne (nm)
TiN	4,0 ± 0,3	32 ± 5
TiON 11	1,7 ± 0,1	30 ± 4
TiON 16	1,9 ± 0,1	28 ± 4
TiON 22	1,9 ± 0,1	30 ± 4
TiON 31	2,5 ± 0,1	45 ± 5
TiON 44	1,1 ± 0,1	95 ± 6

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

La Figure 1.20 récapitule les effets de l'oxygène sur la topographie des échantillons de TiON. L'augmentation de la teneur en oxygène dans le dépôt augmente la largeur des colonnes et diminue la rugosité du dépôt. Un autre effet de l'oxygène serait donc sur la microstructure du film mince. Les TiON les plus chargés en oxygène ont moins d'espace intercolonnaire que le TiN et leur surface est plus lisse. Il est donc très probable que les TiON aient moins de surface active exposée à l'environnement oxydant que le TiN.

Les données obtenues en DRX sont en accord avec l'analyse de la microstructure. Les pics de diffraction de faible intensité indiquent un raffinement des grains du film lorsque la teneur en oxygène augmente (Figure 1.7). Les phases cristallines plus petites et l'apparition de potentielles phases amorphes peuvent réduire les phénomènes d'ombrage provoqués par les phases cristallines plus anguleuses durant le dépôt. Néanmoins, cela ne permet pas d'éliminer la totalité des défauts liés au dépôt PVD (poussières, ombrages...).

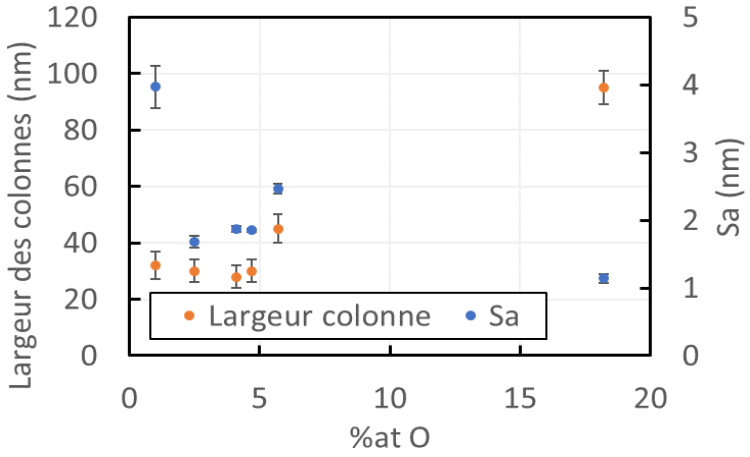

Figure 1.20 : Largeur des colonnes et rugosité des dépôts de TiON en fonction de la teneur en oxygène

4.3.3 Comportement électrochimique

Les techniques électrochimiques ont été utilisées avec l'objectif de déterminer les performances des revêtements vis-à-vis de l'application « plaque bipolaire » en les testant dans des conditions se rapprochant de celles rencontrées dans la PEMFC. Nous souhaitons ainsi comprendre quels sont les mécanismes en action pour réduire les phénomènes de corrosion et d'oxydation.

4.3.3.1 Courbes de polarisation

En premier lieu, le comportement des échantillons vis-à-vis de la corrosion a été caractérisé par des courbes de polarisation (Figure 1.21). Les courbes de polarisation ont été réalisées après 2 h d'OCV et commencent à -50 mV/E_{corr} pour limiter la durée passée dans le domaine cathodique et éviter une modification de la surface par des phénomènes de réduction. Les courbes de polarisation ont été réalisées sur des dépôts sur lame de verre pour éviter d'avoir

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

la contribution du clinquant 316L sur les mesures. La courbe de polarisation d'un substrat titane est proposée pour mettre en perspective les résultats obtenus. Le TiN a déjà une densité de courant inférieure à celle du substrat en titane sur une large plage de potentiel. Son second domaine de passivation s'étend jusqu'à +1 V/ENH [Oliv14], puis la densité de courant commence à augmenter en raison de l'oxydation du revêtement. Trois autres revêtements de TiON sont représentés sur la Figure 1.21 (TiON 11, TiON 22, TiON 44). La densité de courant a globalement tendance à baisser avec la concentration en oxygène. Le TiON 11 conserve un domaine de passivation similaire à celui du TiN, en revanche le domaine de passivation des TiON 22 et 44 est plus étendu avec une densité de courant à +1,2 V/NHE moins importante. Ces résultats sont reproductibles que ce soit sur clinquant 316L ou sur lame de verre. Des courbes similaires ont été observées sur substrats 316L signifiant que le recouvrement du substrat est de bonne qualité et que la chimie des revêtements n'est pas particulièrement différente en fonction du substrat. Les TiON montrent une stabilité chimique plus importante en particulier à +1,2 V/NHE, qui est le potentiel autour duquel se produisent les phénomènes de surtension provoqués pour les fronts d'O_2 et d'H_2. Cela suggère que les TiON pourraient être plus résistants à la corrosion que les TiN aux phases de démarrage et d'arrêt de la pile.

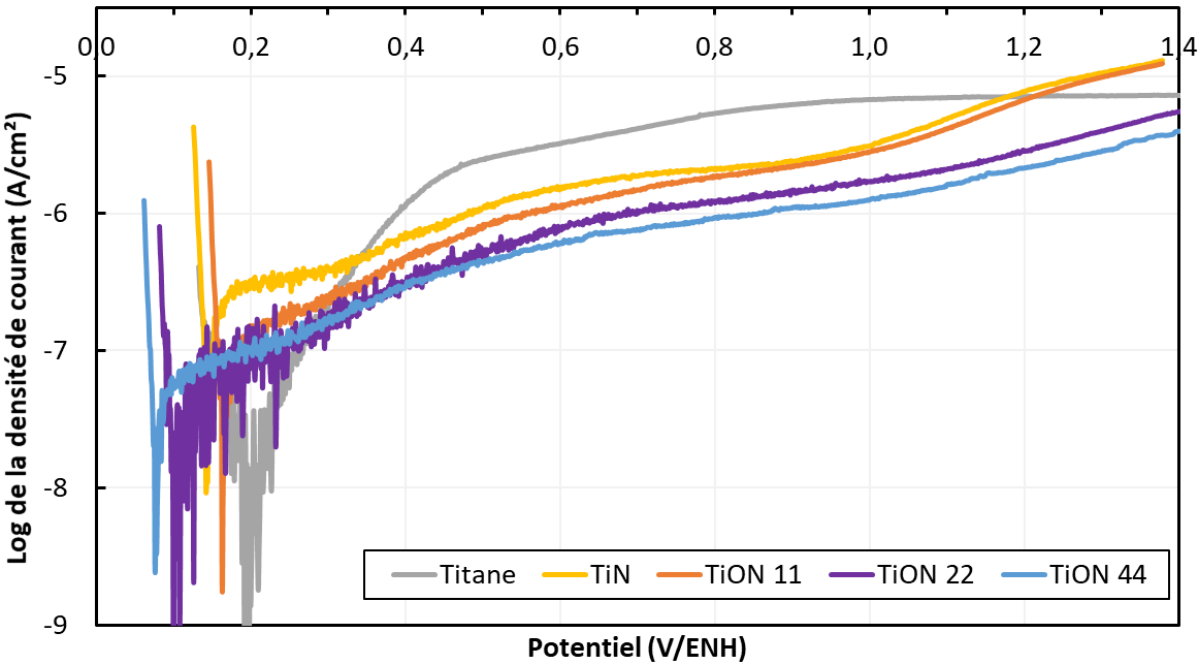

Figure 1.21 : Courbes de polarisation de différents dépôts de TiON sur acier 316L

4.3.3.2 Mesures chronoampérométriques

Le test électrochimique de référence pour évaluer la résistance contre la corrosion des revêtements et des plaques bipolaires est le test chronoampérométrique. Ce test ex-situ permet de solliciter le système à une tension fixe équivalente à celle rencontrée durant les phase de fonctionnement de la PEMFC en circuit ouvert. Après 24 h de polarisation à 1 V/ENH,

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

le revêtement est testé en RCI pour vérifier si la surface de l'échantillon a subi une oxydation diminuant sa conductivité de surface.

La Figure 1.22 présente les densités de courant relevées pour chacun des échantillons de TiON élaborés sur acier 316L comparées à celles obtenues pour un substrat en titane. Une différence de comportement est visible entre les revêtements de TiON et le titane. L'allure de la courbe de ce dernier est typique d'une surface qui s'oxyde dans les premières heures du test avec un pic de courant autour de 6 h puis se passive avec une diminution progressive de l'intensité du courant. En ce qui concerne les revêtements de TiON, la densité de courant est élevée en début d'expérience du fait de l'adaptation de la double couche face au nouveau potentiel imposé. Néanmoins, la densité de courant diminue rapidement pour l'ensemble des échantillons indiquant le caractère passif de la surface en accord avec le domaine de passivation caractérisé sur les courbes de polarisation. Il est possible d'observer un effet de l'oxygène à partir de ces courbes. Plus la concentration en oxygène est élevée plus le courant atteint à l'asymptote est bas et plus celui-ci est atteint rapidement. Par exemple, il faut deux fois plus de temps au TiN (2 h) pour atteindre la valeur de 50 nA/cm² que le TiON 44 (1 h).

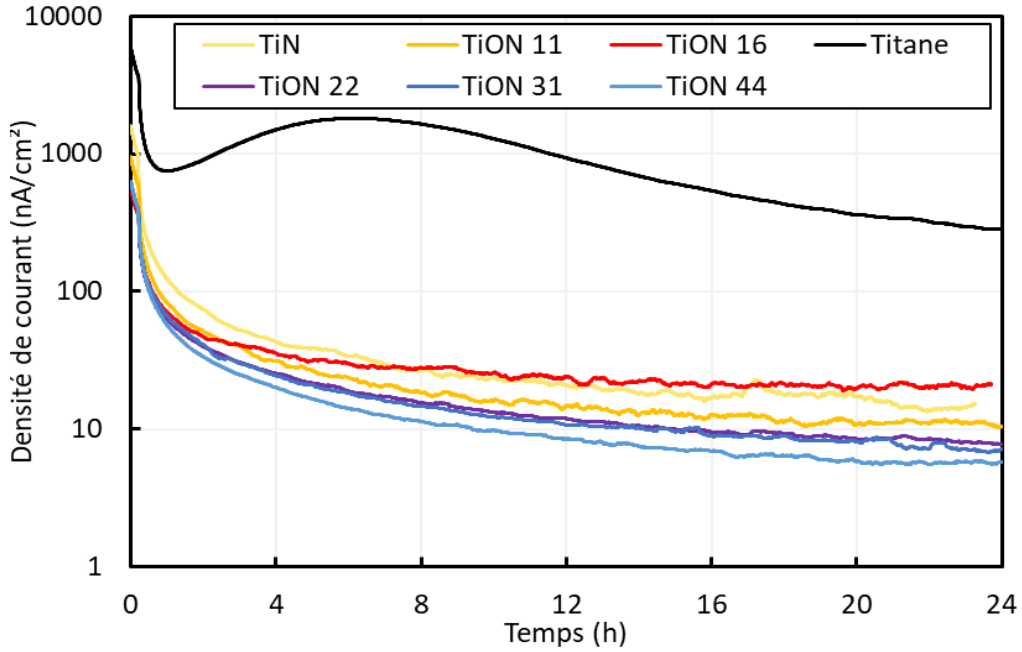

Figure 1.22 : Tests de polarisation de 24 h à 1 V/ENH des différents dépôts de TiON élaborés sur acier 316L

A la fin de ces essais électrochimiques, la surface des revêtements a été observée au microscope optique. Aucune délamination des dépôts n'a été observée mais ils présentent tous une teinte plus sombre attribuée à l'oxydation de la surface du revêtement (Figure 1.23). Il semble que le dépôt de TiN soit plus sensible à des oxydations locales. Il y a nettement plus de zones présentant des phénomènes d'oxydation localisées (Figure 1.24) sur le dépôt de TiN que sur les deux autres dépôts de TiON. Néanmoins, tous les dépôts ont des zones de manque qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

sont attribuées à l'absence de dépôt causée par la présence de poussières durant le dépôt. La Figure 1.25 illustre ce type de défaut sur une lame de verre. Ils sont reconnaissables au gradient d'épaisseur provenant de l'ombrage induit par la poussière. L'observation de la surface de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron au microscope indique que la fréquence d'existence de ces manques est de l'ordre de 1 par cm² et leur taille est d'environ une dizaine de micromètres.

Figure 1.23 : Interface entre la zone oxydée durant le test et la zone masquée de la surface d'un TiON 44

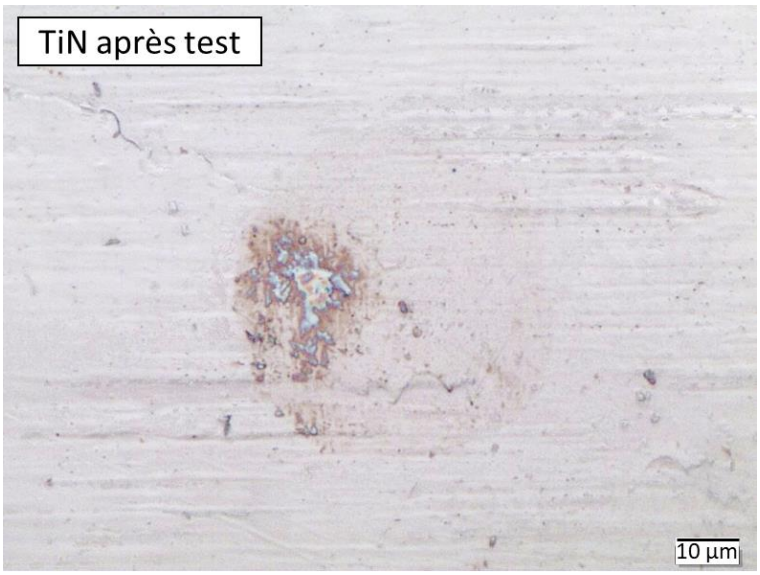

Figure 1.24 : Zone d'oxydation à la surface d'un TiN après le test

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

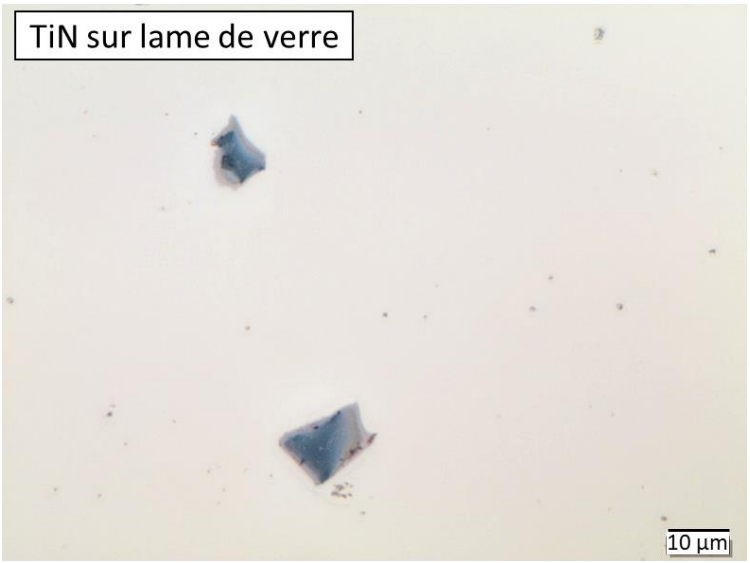

Figure 1.25 : Manques dans un dépôt de TiN sur lame de verre

4.3.3.3 Mesures d'impédance électrochimique

Afin de mieux comprendre les propriétés anticorrosion des dépôts de TiON, des caractérisations d'impédance électrochimique ont été menées. Celles-ci ont été réalisées après immersion de 2 h en circuit ouvert, après polarisation des échantillons de 24 h à +1 V/ENH et après 2 h de retour en régime de circuit ouvert. Ainsi, il a été possible de vérifier si le comportement de la surface évolue après une sollicitation électrochimique dans des conditions ex-situ. La validité des conditions de stabilité du courant a été vérifiée avec la relation de Kramers-Kronig. Pour chacune des trois étapes, nous présentons les résultats dans un diagramme de Nyquist et en représentation fréquentielle dans un diagramme de Bode.

Tout d'abord, les résultats après OCP sont représentés dans la Figure 1.26. Sur le diagramme de Nyquist (Figure 1.26 a), tous les échantillons présentent le début d'une boucle capacitive donnant une première indication sur le caractère bloquant du revêtement. Plus le rayon de l'arc de cercle est important, plus le dépôt est capacitif. La représentation fréquentielle des résultats dans un diagramme de Bode permet de discriminer les phénomènes réactionnels à partir de leur temps de relaxation. La Figure 1.26 b s'intéresse à la phase et au module corrigé des différents dépôts après immersion des échantillons dans la solution d'H_2SO_4 à pH3 pendant 2 heures. Les diagrammes obtenus présentent une phase élevée et relativement stable sur l'ensemble de la plage de fréquences étudiées. Plus les dépôts sont concentrés en oxygène, plus la phase est élevée. Le TiON 42 a ainsi une phase qui reste élevée sur quasiment la totalité de la plage de fréquence. Le TiN a la phase la plus faible aux alentours de -80° alors que les dépôts de TiON les plus concentrés en oxygène ont une phase atteignant plus de -85°. Les dépôts semblent donc pouvoir être modélisés par un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de polarisation Rp, la résistance de l'électrolyte peut être

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

considérée comme négligeable en rapport avec Rp. Le calcul des paramètres Q et α du CPE permet de comparer les différents revêtements. La valeur de α calculée pour les TiON est plus élevée que celle du TiN (Tableau 1.7). Cela traduit un CPE plus homogène dans l'épaisseur du film et plus proche du comportement d'une capacité idéale. Un α proche de 1 peut signifier que le revêtement a un comportement bloquant ou bien que les lignes de courant sont plus homogènement réparties sur l'électrode de travail.

Nous observons à 100 Hz une diminution de la phase qui est attribuée à la géométrie de la cellule électrochimique qui induit une impédance complexe [Greb05]. Cette dernière peut être sensible aux propriétés de conduction des échantillons et conduire aux variations de phase observables. Ainsi, cette plage de fréquence n'est pas liée à une réaction d'oxydo-réduction.

Pour contrôler si la valeur de α est bien liée à un revêtement barrière, la capacitance effective a été calculée pour chaque mesure d'impédance à partir des paramètres du CPE et de la résistance de polarisation déterminée à partir du logiciel Measurement Model. La formule choisie pour calculer la capacitance effective est tirée des travaux de Mansfeld (Eq. 4.4) [Oraz13].

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_{pola}^{(1-\alpha)/\alpha} \tag{4.4}$$

Cette capacitance renseigne sur le caractère plus ou moins bloquant du revêtement d'oxynitrure. Il apparait que le dépôt de TiON 42 est plus capacitif que les deux autres revêtements avant la polarisation des échantillons (Tableau 1.7). En ce qui concerne la résistance de polarisation, elles sont élevées pour les 3 dépôts ayant été testés, supérieures à 6.10^5 Ω. De manière assez surprenante, les propriétés électrochimiques du TiON 26 semblent moins bonnes que le TiN. Ces essais n'ayant pas pu être reproduits, nous estimons que cela peut provenir du caractère stochastique de ces mesures comme la présence de plus ou moins de défauts débouchant provoqués par les poussières durant le dépôt.

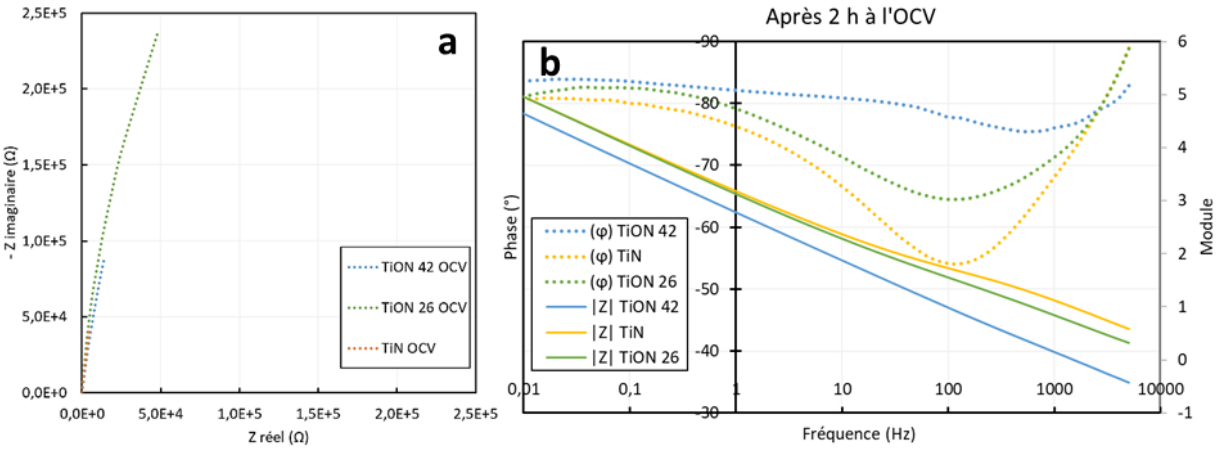

Figure 1.26 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 2 h à l'OCP. (b) Diagrammes de Bode corrigés après 2 h à l'OCP

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 1.7 : Paramètres du CPE après 2 h à l'OCP

Paramètres	**TiN**	**TiON 26**	**TiON 42**
OCP (V)	0,116	0,133	0,178
α	0,89	0,92	0,93
Q (x10^{-5} F.cm^{-2})	4,4	4,8	10,0
$C_{eff,Mansfeld}$ (x10^{-5} F.cm^{-2})	7,7	7,2	15,4
Rp (x10^5 Ω)	7,6 ± 0,4	6,3 ± 0,3	7,9 ± 0,6

Après 24 h de polarisation à +1 V/ENH, les échantillons ont un comportement similaire sur le diagramme de Nyquist à celui observé précédemment. Les diagrammes de Bode corrigés (Figure 1.27 b) présentent une légère augmentation de la phase indiquant un comportement plus proche de celle d'une capacité idéale. L'augmentation observée est similaire pour les 3 échantillons comme en atteste la valeur de α atteignant près de 0,95 pour les deux dépôts de TiON. La capacité effective est plus faible que précédemment cela va dans le sens d'une ZCE plus large. De ce fait la résistance de polarisation augmente confirmant la faible réactivité électrochimique des revêtements dans ces conditions de test (Tableau 1.8).

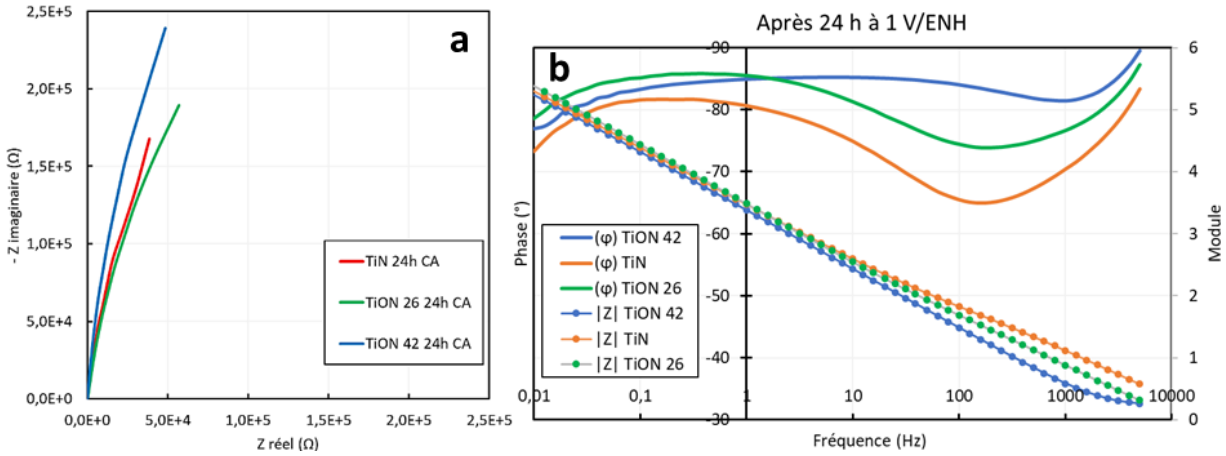

Figure 1.27 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 24 h de polarisation (b) Diagrammes de Bode corrigés après 24 h à 1 V/ENH

Tableau 1.8 : Paramètres du CPE et Rp après 24 h de polarisation à +1 V/ENH

Paramètres	**TiN**	**TiON 26**	**TiON 42**
α	0,90	0,95	0,94
Q (x10^{-5} F.cm^{-2})	2,1	1,9	2,5
$C_{eff,Mansfeld}$ (x10^{-5} F.cm^{-2})	3,4	2,4	3,2
Rp (x10^5 Ω)	14,3 ± 0,4	10,4 ± 0,3	12,1 ± 0,9

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Après le test de polarisation, une dernière mesure d'impédance a été réalisée après avoir laissé l'échantillon à l'OCP pendant 2 heures (Figure 1.28). Cette mesure permet d'évaluer les modifications de surface subies par le matériau durant le test en le comparant avec les premières mesures d'impédance. Tout d'abord, une augmentation du potentiel libre d'environ 200 mV est constatée sur les échantillons indiquant une oxydation de leur surface par rapport à leur état avant polarisation. Le diagramme de Nyquist présente toujours des semi boucles capacitives mais ces dernières sont nettement moins larges que précédemment.

Dans ces conditions, la phase corrigée diminue pour les 3 dépôts par rapport à la mesure précédente effectuée à +1 V/ENH. Cela semble confirmer l'influence de la ZCE sur la mesure d'impédance. La phase diminue en particulier sur les faibles fréquences indiquant une potentielle réaction chimique ayant un temps de relaxation élevé. Les dépôts ayant subi une oxydation à leur surface, nous soupçonnons une réaction parasite dans le milieu qui n'est pas forcément liée à une modification de la surface des échantillons. La valeur de α est légèrement plus faible comparée à celle calculée après les deux premières heures à l'OCP. C'est aussi le cas de la capacité effective qui est plus faible après la polarisation. Néanmoins, les valeurs de résistance de polarisation sont assez stables entre les deux étapes à l'OCP. Cela semble confirmer qu'il y a très peu de modification de la surface pendant le test potentiostatique et que les revêtements gardent globalement leur caractère protecteur après l'essai potentiostatique (Tableau 1.9).

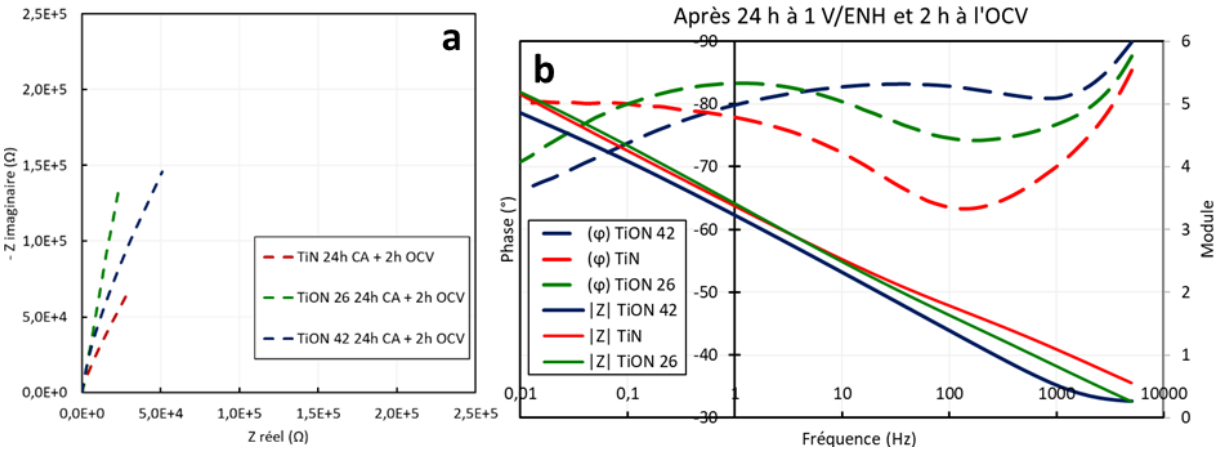

Figure 1.28 : (a) Diagramme de Nyquist des analyses d'impédance des dépôts de TiN, TiON 26 et TiON 44 après 2 h de retour à l'OCP (b) Diagrammes de Bode après 2 h de retour à l'OCP

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 1.9 : Paramètres du CPE et Rp après 2 h de retour à l'OCP après la polarisation

Paramètres	**TiN**	**TiON 26**	**TiON 42**
OCP (V)	0,343	0,362	0,375
α	0,89	0,91	0,90
Q (x10^{-5} F.cm^{-2})	2,8	2,4	3,9
$C_{eff,Mansfeld}$ (x10^{-5} F.cm^{-2})	4,7	3,3	6,4
Rp (x10^{5} Ω)	7,3 ± 0,3	3,6 ± 0,2	7,9 ± 0,2

Pour résumer, les caractérisations d'impédance électrochimique indiquent que les revêtements d'oxynitrure de titane avec la concentration la plus élevée en oxygène ont un caractère capacitif plus marqué que des dépôts avec peu d'oxygène. La comparaison entre les impédances à l'OCP avant et après polarisation semble indiquer que les surfaces ne subissent pas beaucoup de changements après une polarisation de 24h à 1 V/ENH. La surface est plus oxydée mais ne se consomme pas et ne se délamine pas au cours du test.

4.3.4 Propriétés électriques et RCI

4.3.4.1 Effet Hall

Comme pour les dépôts d'oxyde de titane, des caractérisations par effet Hall ont été réalisées pour caractériser les porteurs de charge de chaque composition de TiON. Cette mesure est utilisée ici pour s'assurer que l'ajout d'oxygène dans les proportions caractérisées plus tôt, n'impacte pas significativement le caractère métallique des revêtements. La Figure 1.29 présente les valeurs de concentration en porteurs de charge obtenues pour chaque TiON. Les résultats indiquent qu'il y a environ 10^{22} électrons par cm^{-3} qui participent à la conduction électrique pour chaque dépôt ce qui est caractéristique d'un matériau métallique. De plus, il n'y a pas de diminution significative de cette concentration en fonction de la concentration en oxygène dans les dépôts indiquant que même le dépôt le plus concentré en oxygène a toujours un caractère métallique.

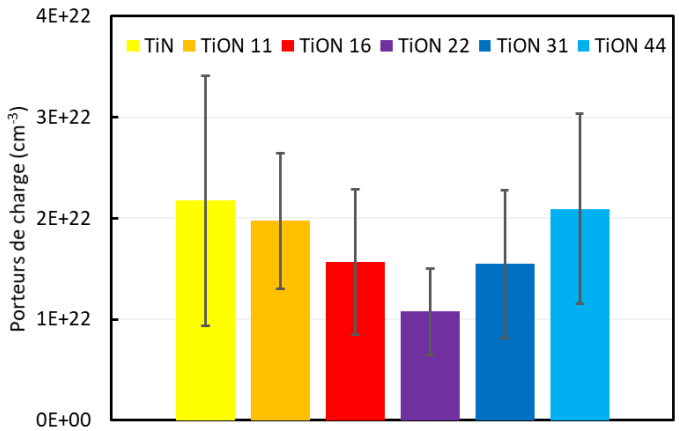

Figure 1.29 : Mesure de la concentration de porteurs de charge des dépôts de TiON

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3.4.2 Résistivité électrique

La Figure 1.30 présente l'évolution de la résistance électrique mesurée en configuration 4 pointes en fonction de la teneur en oxygène dans les dépôts. La résistivité électrique augmente de manière assez linéaire dans cette plage de concentration en oxygène. Malgré 18 %at. d'oxygène dans le dépôt le plus concentré en oxygène, la valeur de résistivité de 0,2 mΩ.cm est suffisamment faible pour l'application visée. En effet, en se référant au critère de résistivité présenté dans le chapitre 3, un dépôt de 400 nm d'épaisseur doit avoir une résistivité électrique inférieure à $2{,}5.10^4$ mΩ.cm pour que la résistance induite soit négligeable face à la RCI. L'absence d'augmentation brutale de la résistivité électrique est cohérente avec les mesures par effet Hall et la quantité de porteurs de charge qui ne diminue pas de façon significative.

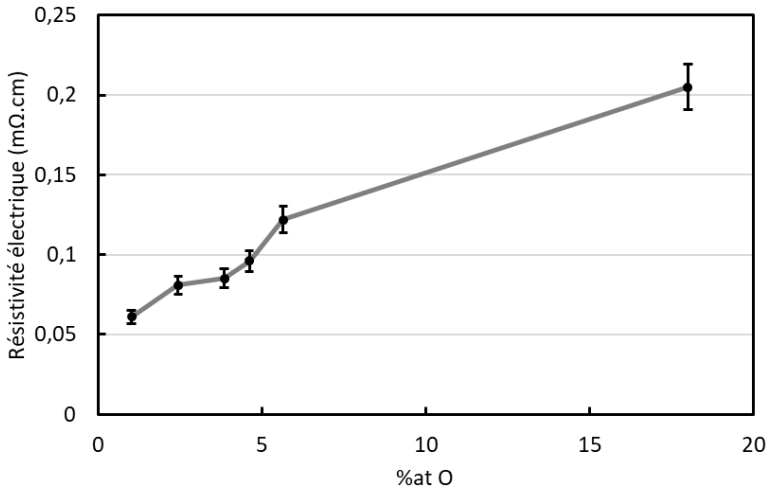

Figure 1.30 : Résistivité électrique en fonction de la teneur en oxygène des TiON

4.3.4.3 RCI

Avec le chapitre 3, nous savons qu'une faible résistivité électrique n'est pas forcément un gage certifiant une faible RCI. La Figure 1.31 présente les valeurs de RCI mesurées pour chaque TiON après dépôt et après polarisation de 24 h à +1 V/ENH avec en violet la valeur limite (10 mΩ.cm²) fixée comme objectif par le DOE. Le TiN déposé sans oxygène a une RCI inférieure à 5 mΩ.cm² après dépôt. L'ajout d'oxygène n'entraîne pas d'augmentation significative de la RCI jusqu'à un seuil de 5 %at. d'oxygène. Au-delà de 5 %at. d'oxygène, la RCI après dépôt augmente significativement et dépasse la limite de 10 mΩ.cm². Après le test chronoampérométrique, la RCI augmente quel que soit le revêtement mesuré. Il semblerait que l'augmentation relative de la RCI soit semblable pour nos différents dépôts mais compte tenu de la précision de la mesure de RCI, il est difficile de pouvoir l'affirmer complètement. Les résultats obtenus sont assez différents de ceux rapportés par Hong [Hong21]. Leur étude rapporte qu'après 10 h de polarisation à 0,75 V/ENH dans H_2SO_4 à pH 3 et 70°C, la RCI des TiN sans oxygène augmente beaucoup plus que celles des TiON réalisés par oxydation thermique. Or, les résultats présentés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

ici indiquent une augmentation absolue de la RCI plus faible pour les dépôts avec une concentration d'oxygène inférieure à 5 %at. que pour les TiON plus chargés en oxygène.

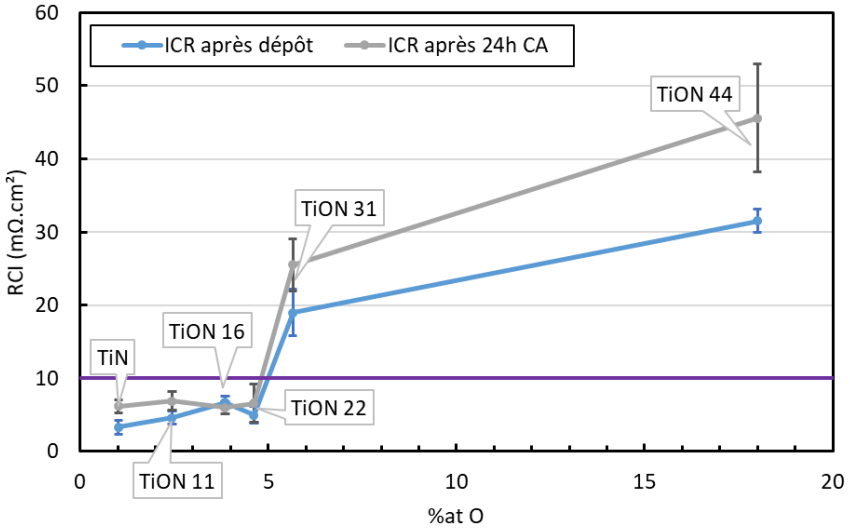

Figure 1.31 : Valeurs de RCI des dépôts de TiON avant et après 24h de polarisation à 1 V/ENH

Ces résultats indiquent un effet de seuil sur la mesure de RCI. Tant que la concentration en liaisons métalliques est suffisante, la RCI reste à une valeur autour de 5 mΩ.cm². Il existe donc un compromis de composition permettant d'assurer à la fois la conductivité interfaciale et la résistance vis-à-vis de la corrosion dans le milieu de la PEMFC.

4.3.4.3.1 Corrélation entre RCI et chimie de surface

Les résultats de cette thèse montrent que la RCI des revêtements est très peu corrélée à leur conductivité électrique. C'est en réalité la nature de l'interface revêtement / GDL qui produit des variations de RCI significatives. Les quantifications XPS de la Figure 1.15 montrent que la composition chimique de la surface évolue très peu pour les premiers échantillons (TiN à TiON 22). Les teneurs en liaisons Ti-N et O-Ti-O reste assez similaire. Nous constatons une corrélation entre cette composition chimique et les valeurs de RCI qui sont elles aussi constantes et faibles. L'accroissement de la RCI à partir du TiON 31 est lié à une diminution de la quantité de liaisons Ti-N de 29 à 23 % en surface au profit des liaisons O-Ti-O d'environ 30 % à 50 %.

Pour confirmer l'évolution de la RCI en fonction de la composition chimique de la surface, de nouvelles analyses XPS de dépôts de TiON avant et après différentes sollicitations électrochimiques ont été comparées aux mesures de RCI. Les résultats sont recensés dans le Tableau 1.10 où les valeurs de RCI et les proportions de liaisons sont indiquées pour chaque échantillon. La Figure 1.32 présente les résultats du tableau sous forme de graphique avec les valeurs de RCI croissantes. Nous pouvons constater que la tendance décrite au-dessus semble confirmée : l'augmentation de RCI est bien corrélée avec la nature des liaisons à la surface des matériaux. Il existe une certaine variabilité des résultats dont l'origine peut être attribuée à la

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

couche de contamination en surface des échantillons qui est composée de carbone plus ou moins lié à la surface. La concentration en liaisons N-Ti-O semble être nettement plus faible pour les échantillons ayant subi une oxydation durant un test électrochimique. L'oxydation du dépôt entraine une réduction de la quantité d'azote dans le dépôt et donc une augmentation des liaisons O-Ti-O au détriment du N-Ti-O. Nous remarquons qu'il subsiste toujours une part de liaisons Ti-N même pour les échantillons ayant subi une oxydation de leur surface. Cela pourrait provenir d'une oxydation préférentielle du Ti-O-N ou bien que l'oxydation de la surface et la diffusion de l'oxygène dans le matériau n'a pas pu atteindre le TiN en subsurface.

Tableau 1.10 : Comparaison des quantifications à partir des données XPS et des mesures de RCI pour différents dépôts de TiON ayant subi ou non des oxydations via des tests électrochimiques

Echantillon	**Sollicitation électrochimique**	**RCI ($m\Omega.cm^2$)**	**% O-Ti-O**	**% N-Ti-O**	**% Ti-N**
TiN	/	3,8 ± 0,8	27 ± 3	47 ± 5	27 ± 3
TiON 16	/	6,7 ± 0,8	36 ± 4	36 ± 4	28 ± 3
TiON 26	/	7,0 ± 0,7	40 ± 4	43 ± 4	17 ± 2
TiON 16 ap LSV	LSV 1 mV/s to 1,5 V/ENH	10,0 ± 1,0	63 ± 6	17 ± 2	19 ± 2
TiON 26 ap CA	24 h à 1 V/ENH	14,5 ± 2,3	62 ± 6	22 ± 2	16 ± 2
TiON 42	/	26,9 ± 2,1	50 ± 5	36 ± 4	14 ± 1
TiON 42 ap CA	24 h à 1 V/ENH	58,1 ± 6,6	64 ± 6	21 ± 2	15 ± 2

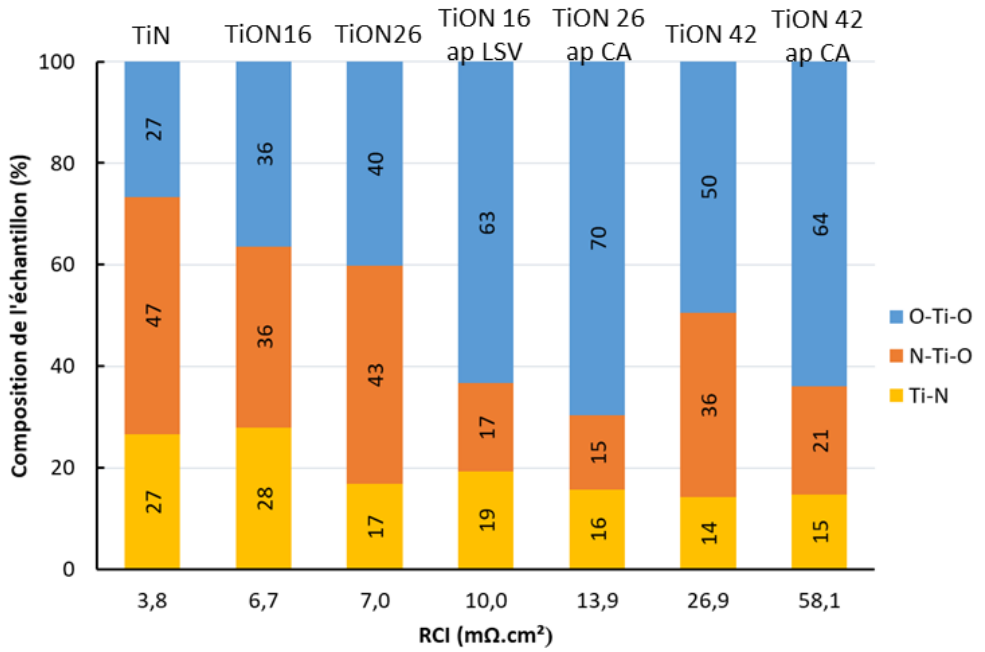

Figure 1.32 : Composition en liaisons des échantillons de TiON en fonction de leur RCI à partir de la quantification XPS du Ti 2p

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Des échantillons après dépôt ou bien après tests électrochimiques ont été utilisés pour réaliser les semi-quantifications du Ti, O et N en fonction de la RCI en abscisse (Figure 1.33 et Figure 1.34). Nous présentons ici le rapport entre la concentration de l'oxygène sur le titane et celui de l'azote sur le titane. Les rapports présentés dépassent 2 car aucun décapage de la surface n'est réalisé avant l'analyse XPS, cela implique donc la présence d'une couche de contamination de carbone qui apporte des liaisons C-O. Lorsque la RCI augmente un peu, le rapport O/Ti augmente immédiatement. Les valeurs sont calculées à partir des spectres de survol de l'ensemble des plages d'énergies et sur les spectres à hautes résolutions des pics du Ti *2p*, O *1s* et N *1s*. L'augmentation du rapport semble plutôt linéaire en passant de 1,5 à 3,5 entre 3 et 15 mΩ.cm². Pour des RCI plus élevées (> 20 mΩ.cm²), la valeur du rapport se stabilise à une valeur élevée. Le phénomène inverse est constaté pour le rapport entre de l'azote sur le titane. La quantité d'azote par rapport au titane diminue rapidement pour des RCI inférieures à 10 mΩ.cm² avant de se stabiliser à une valeur proche de 0,5.

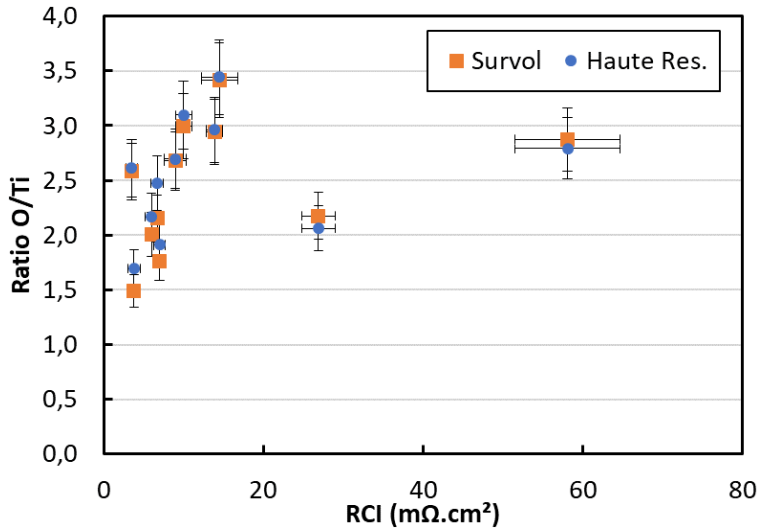

Figure 1.33 : Semi-quantification de l'oxygène sur le titane en fonction de la RCI du revêtement

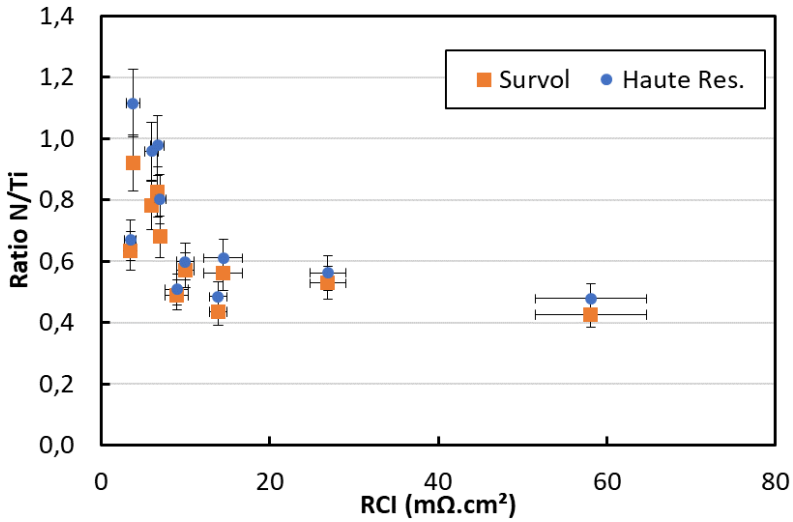

Figure 1.34 : Semi-quantification de l'azote sur le titane en fonction de la RCI du revêtement

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces résultats indiquent qu'il y a bien une corrélation entre la valeur de RCI mesurée et la composition de la surface. Il est donc possible de définir une plage de composition chimique permettant d'atteindre les performances de RCI visées.

4.4 Conclusions

Ce chapitre fait état des travaux menés sur les dépôts d'oxynitrure de titane. L'objectif derrière l'élaboration de ces revêtements est d'ajouter des liaisons métalliques au sein des revêtements de dioxyde de titane afin d'en améliorer les performances pour l'application des PEMFC.

Ces travaux montrent la faisabilité de réaliser des dépôts de TiON avec une composition chimique contrôlée par les débits des gaz réactifs (O_2, N_2) introduits dans l'enceinte sous vide. Les dépôts de TiON sont nanocristallins et peuvent être considérés comme une solution solide de TiN et TiO avec une seule phase observable. Néanmoins, à partir d'une concentration de 18 %at. d'oxygène, le dépôt semble avoir un début d'inhomogénéité avec des phases plus chargées en oxygène d'après les analyses EELS.

L'ajout d'oxygène dans les dépôts entraine une meilleure stabilité chimique dans le milieu représentatif de la PEMFC. Deux approches sont envisagées pour expliquer comment l'oxygène affecte électrochimiquement et électriquement le revêtement TiON :

- Une augmentation de la représentativité des liaisons iono-covalentes au dépend des liaisons métalliques, ce qui entrainent une diminution de la réactivité de la surface.
- L'augmentation de la teneur en oxygène induit une modification de la microstructure colonnaire. Les colonnes sont plus larges, diminuant la quantité de zones intercolonnaires et réduisant la rugosité. De ce fait, la surface réelle est réduite.

Les RCI des dépôts sont bien inférieures à celles des dépôts d'oxyde de titane dopé tantale du chapitre 3. Tous les dépôts étudiés, même jusqu'à 18 %at. d'O, sont de bons conducteurs électriques du fait de la présence de liaisons Ti-N. Les RCI des dépôts les moins chargés en oxygène (De TiN à TiON 22) sont autour de 5 $m\Omega.cm^2$, ce qui est inférieur à l'objectif de la DOE. La RCI augmente subitement à partir de 5 %at. d'oxygène. Il existe donc une composition chimique optimale pour accroitre la stabilité chimique tout en gardant une faible RCI des dépôts de TiON.

Cependant, contrairement à ce qui a déjà pu être rapporté dans la littérature, les RCI des dépôts après test électrochimique augmentent de manière égale pour toutes les compositions chimiques étudiées. Après 24h de polarisation, la RCI des dépôts faiblement concentrés en oxygène augmente moins dans l'absolu que celles des dépôts les plus concentrés (et reste en deçà des recommandations). Il serait donc nécessaire d'étudier la durabilité ainsi que les

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

performances en monocellule de ces dépôts pour pouvoir conclure sur leur tenue réelle et de leur intérêt applicatif.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

4.5 Références

[Abda19] ABDALLAH, IMAN ; DUPRESSOIRE, CHARLOTTE ; LAFFONT, LYDIA ; MONCEAU, DANIEL ; VANDE PUT, AURELIE: STEM-EELS identification of TiOXNY, TiN, Ti2N and O, N dissolution in the Ti2642S alloy oxidized in synthetic air at 650 °C. In: *Corrosion Science* vol. 153 (2019), p. 191-199

[Bi21] BI, JUN ; YANG, JINMENG ; LIU, XIAOXIANG ; WANG, DONGDONG ; YANG, ZHAOYI ; LIU, GAOYANG ; WANG, XINDONG: Development and evaluation of nitride coated titanium bipolar plates for PEM fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 46 (2021), Nr. 1, p. 1144-1154

[Chap06] CHAPPE, J. M. ; MARTIN, N. ; LINTYMER, J. ; GAVOILLE, J. ; TAKADOUM, J. ; STHAL, F.: Propriétés colorimétriques de couches minces d'oxynitrures de titane élaborées par pulvérisation cathodique réactive. In: *Matériaux & Techniques* vol. 94, EDP Sciences (2006), Nr. 1, p. 31-37

[Greb05] GREBENKOV, D ; CHASSAING, E ; FILOCHE, M ; SAPOVAL, B: Rôle de l'irrégularité géométrique d'une électrode : approche théorique et vérification expérimentale

[Guil02] GUILLOT, J. ; JOUAITI, A. ; IMHOFF, L. ; DOMENICHINI, B. ; HEINTZ, O. ; ZERKOUT, S. ; MOSSER, A. ; BOURGEOIS, S.: Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiNxOy sputtered films. In: *Surface and Interface Analysis* vol. 33 (2002), Nr. 7, p. 577-582

[Gros00] GROSSO, STEPHANE: *Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable: relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage*

[Gusev01] GUSEV, ALEXANDR I ; REMPEL, ANDREJ A ; MAGERL, ANDREAS J: *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds*. Springer., 2001

[Hong21] HONG, YUAN-YUAN ; WANG, XIAN-ZONG ; CADIEN, KEN ; LUO, JING-LI: Controlled Oxygen Incorporation in TiN Coatings via Heat Treatment for Applications in PEMFC Metallic Bipolar Plates. In: *Journal of The Electrochemical Society* vol. 168 (2021), Nr. 5, p. 051502

[Jeag12] JAEGER, DOMINIK ; PATSCHEIDER, JÖRG: A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* vol. 185 (2012), Nr. 11, p. 523-534

[Jin20] JIN, JIE ; HU, MENGLEI ; ZHAO, XIAOHUA: Investigation of incorporating oxygen into TiN coating to resist high potential effects on PEMFC bipolar plates in vehicle applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 45 (2020), Nr. 43, p. 23310-23326

[Jain13] JAIN, ANUBHAV ; ONG, SHYUE PING ; HAUTIER, GEOFFROY ; CHEN, WEI ; RICHARDS, WILLIAM DAVIDSON ; ET AL.: Commentary: The Materials Project: A materials genome

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

approach to accelerating materials innovation. In: *APL Materials* vol. 1 (2013), Nr. 1, p. 011002

[Lavi12] LAVIGNE, OLIVIER ; ALEMANY-DUMONT, CATHERINE ; NORMAND, BERNARD ; BERTHON-FABRY, SANDRINE ; METKEMEIJER, RUDOLF: Thin chromium nitride PVD coatings on stainless steel for conductive component as bipolar plates of PEM fuel cells: Ex-situ and in-situ performances evaluation. In: *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 37 (2012), Nr. 14, p. 10789-10797

[Ma21] MA, DONGLIN ; DENG, QIAOYUAN ; LIU, HUAIYUAN ; LENG, YONGXIANG: Effect of Ion Energy on the Microstructure and Properties of Titanium Nitride Thin Films Deposited by High Power Pulsed Magnetron Sputtering. In: *Coatings* vol. 11 (2021), Nr. 5, p. 579

[Mirg06] MIRGUET, C. ; CALMELS, L. ; KIHN, Y.: Electron energy loss spectra near structural defects in TiN and TiC. In: *Micron* vol. 37 (2006), Nr. 5, p. 442-448

[PDSTiO] No. 8-117 of JCPDS-ICDD diffraction database PDF-2.

[Oliv14] OLIVEIRA, V. M. C. A. ; AGUIAR, C. ; VAZQUEZ, A. M. ; ROBIN, A. ; BARBOZA, M. J. R.: Improving corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. In: *Corrosion Science* vol. 88 (2014), p. 317-327

[Oca04] DE OCA-VALERO, A.J.M.: *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure*. Bordeaux, 2004

[Oraz13] ORAZEM, MARK E. ; FRATEUR, ISABELLE ; TRIBOLLET, BERNARD ; VIVIER, VINCENT ; MARCELIN, SABRINA ; ET AL.: Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. In: *Journal of The Electrochemical Society* vol. 160 (2013), Nr. 6, p. C215-C225

[Pohr13] POHRELYUK, I.M. ; FEDIRKO, V.M. ; TKACHUK, O.V. ; PROSKURNYAK, R.V.: Corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution. In: *Corrosion Science* vol. 66 (2013), p. 392-398

[316L] PXGROUP: Fiche technique 316L.

[Roqu99] ROQUINY, PH. ; BODART, F. ; TERWAGNE, G.: Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 116-119 (1999), p. 278-283

[Shir01] SHIRAISHI, TAKANOBU ; HISATSUNE, KUNIHIRO ; TANAKA, YASUHIRO ; MIURA, ERI ; TAKUMA, YASUKO: Optical Properties of Au-Pt and Au-Pt-In Alloys. In: *Gold Bulletin* vol. 34 (2001), Nr. 4, p. 129-133

[Tera09] TERADA, SHOHEI ; ASAYAMA, KYOICHIRO ; TSUJIMOTO, MASAHIKO ; KURATA, HIROKI ; ISODA, SEIJI: Chemical Shift of Electron Energy-Loss Near-Edge Structure on the Nitrogen K-Edge and Titanium L_3-Edge at TiN/Ti Interface. In: *Microscopy and Microanalysis* vol. 15 (2009), Nr. 2, p. 106-113

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

[Tren09] TRENCZEK-ZAJAC, A. ; RADECKA, M. ; ZAKRZEWSKA, K. ; BRUDNIK, A. ; KUSIOR, E. ; BOURGEOIS, S. ; DE LUCAS, M. C. MARCO ; IMHOFF, L.: Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen. In: *Journal of Power Sources*, *XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008*. vol. 194 (2009), Nr. 1, p. 93-103

[Vaz03] VAZ, F. ; CERQUEIRA, P. ; REBOUTA, L. ; NASCIMENTO, S.M.C. ; ALVES, E. ; GOUDEAU, PH. ; RIVIÈRE, J.P.: Preparation of magnetron sputtered TiNxOy thin films. In: *Surface and Coatings Technology* vol. 174-175 (2003), p. 197-203

[Verre04] *Verre online : Les propriétés thermiques du verre*. URL http://www.verreonline.fr/v_plat/prop_therm1.php. - abgerufen am 2023-03-03

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusions et Perspectives

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux était de proposer des matériaux pour la composition de plaques bipolaires, répondant aux spécifications techniques d'une pile à combustible de type PEMFC. Ces matériaux sont envisagés à l'état massif ou de revêtements.

A partir des connaissances sur les conditions de fonctionnement de la pile et des mécanismes de dégradation ayant lieu, le titane a été choisi comme matériau de départ pour confectionner les plaques bipolaires. Son film passif ne présente pas de transpassivation avant d'atteindre +1,8 V/ENH contrairement à l'AISI 316L. Cependant, la formation d'un film passif de TiO_2 à la surface du titane entraine une augmentation de la résistance de contact interfaciale (RCI) entre la couche de diffusion des gaz (GDL) et le titane. Il est donc nécessaire de modifier ou de traiter la surface du métal pour réduire la RCI qui est une propriété primordiale pour assurer un rendement élevé.

La première phase des travaux a consisté à élaborer un dépôt d'oxyde de titane dopé au tantale à partir de dépôt PVD recuit. L'influence de la teneur en Ta sur les propriétés physico-chimiques des couches minces a ainsi pu être étudiée par différentes techniques de caractérisation. Des conditions précises d'élaboration ont permis l'activation des dopants de tantale et de réduire drastiquement la résistivité électrique de l'oxyde (< 1 $\Omega.cm^2$). Les dépôts ayant une concentration en Ta inférieure à 9 %at. et recuit à 550°C sous vide secondaire cristallisent. Les atomes de Ta apportent les électrons libres qui permettent d'augmenter la densité de porteurs de charge. De ce fait, le matériau est comparable à un semiconducteur dégénéré dopé n. Cependant, la mesure de la RCI de ces couches ne diminue que très peu après le recuit. Il n'existe pas de corrélation entre la RCI et la conductivité électrique.

Ce phénomène est attribué à la formation d'une diode de Schottky lors de la mise en contact entre le semiconducteur et la GDL. Cette diode est caractérisée par la formation d'une zone de déplétion en électron à la surface du semiconducteur et d'une barrière de potentiel que les électrons doivent franchir pour traverser l'interface. Nous avons montré que l'ajout d'un dépôt de carbone à la surface de l'oxyde dopé entraine une diminution significative de la RCI. L'intimité du contact permet au carbone de combler les défauts de surface de l'oxyde ce qui permet aux électrons libres de franchir l'interface. Différentes solutions ont été proposées pour étudier et modifier cette interface. Ainsi, des post-traitements de la surface ont permis de valider l'importance des défauts de surface et des lacunes d'oxygène dans la conduction de surface du semiconducteur. Les défauts de surface peuvent être des atomes avec un nombre de coordination faible, des groupements liés à la surface comme des -OH ou encore des lacunes de Ti dans la maille. Ceux-ci induisent des états d'énergie dans la bande interdite et se comportent comme des pièges à électrons qui amplifient la barrière de Schottky.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Le contrôle de la chimie de surface des oxydes dopés semble être un point intéressant à étudier davantage car il permettrait d'ouvrir un large éventail de matériaux susceptibles de répondre aux spécifications techniques de la PEMFC. L'existence d'un traitement de surface permettant de réduire la barrière de Schottky de façon stable dans le temps permettrait de profiter de la stabilité chimique de l'oxyde tout en garantissant une RCI faible durant l'utilisation de la pile.

La seconde voie a consisté à fonctionnaliser la couche passive du titane avec de l'azote. L'ajout d'azote a pour objectif de réduire la RCI du matériau par l'incorporation de liaisons métalliques. Les dépôts d'oxynitrure de titane ainsi réalisés ont permis de déterminer un optimum de composition pour à la fois augmenter la stabilité chimique d'un TiN grâce aux liaisons iono-covalentes Ti-O et réduire la RCI d'un TiO_2 grâce aux liaisons métalliques Ti-N. Les dépôts de TiON sont notamment plus stables à haut potentiel par rapport au TiN. Le changement de la composition chimique par l'ajout d'oxygène s'accompagne d'une évolution de la microstructure du TiN. La composition chimique de la surface a pu être corrélée à l'évolution de la RCI. Jusqu'à 4,7 %at. d'oxygène, la répartition des liaisons chimiques à la surface reste constante tout comme la RCI qui se maintient autour de 5 $m\Omega.cm^2$. A partir de 4,7 %at., la part de liaisons Ti-N diminue au profit des liaisons Ti-O ce qui entraine une augmentation de la RCI.

Ce seuil de 4,7 % coïncide avec une modification de la microstructure colonnaire du dépôt PVD. Un élargissement des colonnes et une diminution de la rugosité se produisent contribuant à une réduction de la surface active du revêtement.

Des travaux supplémentaires doivent être menés pour caractériser la durabilité *in-situ* de ces matériaux. En effet, bien que les premières caractérisations électrochimiques montrent une faible évolution de la RCI après 24 h en test ex-situ, la surface des oxynitrures tend à s'oxyder en TiO_2 dans les conditions de fonctionnement de la pile. Il est donc nécessaire de déterminer si cette oxydation est suffisamment lente pour assurer un rendement optimal pendant toute la durée de vie de la pile et si l'azote continue de participer à la fonctionnalisation de surface de la plaque bipolaire sur la durée.

En conclusion, ces travaux sur le revêtement et la fonctionnalisation des plaques bipolaires en titane de PEMFC offrent des perspectives prometteuses pour relever les défis environnementaux d'aujourd'hui. La recherche sur l'optimisation des performances des piles à combustible contribue directement à la transition énergétique. Nos travaux ont consisté à étudier des matériaux originaux pour améliorer la conductivité électrique de surface et accroitre la durabilité du système. L'optique est de favoriser l'adoption à plus grande échelle de cette technologie, offrant ainsi une solution viable pour atténuer les émissions de gaz à effet de serre et lutter contre le changement climatique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe 1 : Mesure du gap optique

Le gap du TiO_2 est une propriété du matériau pouvant influer sur les performances électroniques de ce dernier. Une large bande interdite est plutôt préjudiciable pour la conductivité électrique du matériau. Le dopage d'un semiconducteur par l'ajout d'impuretés a pour effet d'ajouter des niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO_2. Ce dopage peut avoir comme conséquence de modifier la valeur mesurée du gap optique du semiconducteur [Nair22, ZhXu20]. Pour vérifier cela, des analyses de spectroscopie UV-visible ont été réalisées afin de tracer les diagrammes de Tauc. Celles-ci permettent la détermination du gap optique graphiquement à l'aide des courbes d'absorbance α. Du fait que le TiO_2 dans sa phase anatase est de gap indirect (c'est-à-dire que l'énergie minimale de la bande de conduction ne se situe pas au même vecteur d'onde que l'énergie maximale de la bande de valence), son gap E_g peut être relié à l'absorbance par la relation de Tauc suivante :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B\left(h\nu - E_g\right) = f(h\nu) \tag{3.5}$$

L'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses correspond à $E_g = h\nu$. Le gap optique peut donc être approximé graphiquement de cette manière. La Figure 0.1 présente les tracés en fonction de la concentration en Ta avant et après le recuit.

Le Tableau 0.1 répertorie les résultats obtenus graphiquement. Les valeurs de gap obtenues après dépôt sont comprises entre 3,1 et 3,3 eV et sont proches du gap théorique de l'anatase qui se situe entre 3,2 et 3,4 eV [Simon11]. Plus la concentration en tantale augmente et plus la valeur du gap augmente. Bien qu'elle n'ait pas été révélée par les analyses DRX, l'explication peut provenir de la présence d'une phase de Ta_2O_5 ayant un gap théorique proche de 4 eV et apparaissant pour des concentrations élevées en tantale. Après le recuit, la valeur du gap augmente jusqu'à environ 3,4 eV pour toutes les compositions. Ce phénomène peut trouver son explication dans le modèle simplifié de Drude qui décrit le déplacement du gap selon l'équation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m^*}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \tag{3.6}$$

Avec m^* la masse effective des électrons et n la concentration en porteurs de charge.

Ainsi, si la concentration en porteurs de charge des revêtements augmente comme c'est le cas après le recuit, alors la largeur du gap optique doit aussi augmenter [Mazz15]. C'est ce qui est observé pour les dépôts avec les plus faibles concentrations en Ta. Les dépôts les plus

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

concentrés en Ta n'ont pas d'augmentation significative de leur gap, ce qui est cohérent avec le fait qu'ils restent isolants électriques. Pour finir, ces résultats de mesure de gap ne se trouvent pas être une bonne indication du dopage des oxydes puisqu'après recuit tous ont approximativement le même gap alors que la résistivité électrique des dépôts est nettement différente en fonction des concentrations en Ta.

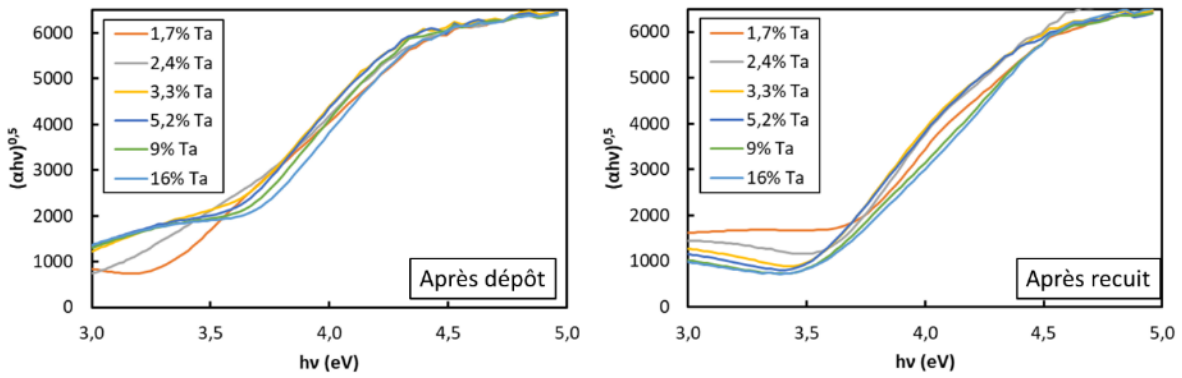

Figure 0.1 : Courbes modifiées $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ de l'absorbance α en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$, des dépôts de TiO_2 :Ta à différentes concentrations en Ta, après dépôt et après recuit

Tableau 0.1 : Mesure du gap optique pour différentes concentrations en tantale avant et après recuit

Concentration en Ta (%)	Gap optique après dépôt (eV)	Gap optique après recuit (eV)
1,7	3,15 ± 0,05	3,41 ± 0,15
2,4	3,19 ± 0,10	3,44 ± 0,10
3,3	3,24 ± 0,10	3,41 ± 0,15
5,2	3,25 ± 0,05	3,37 ± 0,15
9	3,32 ± 0,08	3,39 ± 0,10
16	3,38 ± 0,05	3,40 ± 0,8

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON

NOM : CAMBIER DATE de SOUTENANCE : 19/10/23

Prénom : Clément

TITRE : Développement de revêtements et de la fonctionnalisation de surface des plaques bipolaires en titane

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2023INSAL0074

Ecole doctorale : ED 34 Matériaux

Spécialité : Matériaux

RESUME :
Ce travail a pour objectif l'étude du film passif des plaques bipolaires et le développement d'un revêtement original remplissant les spécifications techniques d'une pile à combustible de type PEMFC. Le choix s'est porté sur le titane car son film passif (TiO_2) est stable chimiquement et est moins sensible à la transpassivation que l'oxyde de chrome des aciers inoxydables. Cependant, la faible conductivité électrique du film passif entraine une diminution des performances de la PEMFC.
Pour commencer, le recuit d'un revêtement de TiO_2 dopé tantale élaboré par dépôt PVD a permis d'activer les dopants et de garantir le caractère conducteur du matériau. Les propriétés semiconductrices dépendent de la teneur en Ta. En-dessous de 9 %at. de Ta, les dépôts cristallisent et deviennent conducteurs grâce l'apport d'électrons libres. Toutefois, ces dépôts ne permettent pas d'amorcer une diminution de la résistance de contact interfaciale (RCI). Cette décorrélation entre la résistivité du matériau et sa RCI est attribuée à une diode de Schottky à l'interface entre la couche de diffusion des gaz (GDL) métallique et le revêtement semiconducteur, amplifiée par les défauts de surface du TiO_2 et la solubilité du Ta trop faible.
La deuxième voie proposée consiste à modifier le type de liaisons du revêtement. En ajoutant de l'azote dans le TiO_2, il est possible de contourner la problématique de la diode de Schottky en ayant un contact métal/métal. L'impact de l'oxygène dans les dépôts d'oxynitrure de titane a ainsi pu être mené. Un compromis a été trouvé entre les liaisons iono-covalentes qui apportent une meilleure stabilité chimique et les liaisons métalliques qui augmentent la conductivité du dépôt.
Ces travaux montrent l'importance de l'extrême surface du revêtement et de son effet sur la RCI. Le contrôle de la barrière de Schottky rendrait possible l'utilisation de matériaux jusqu'à présent écartés pour cette application.

MOTS-CLÉS : PEMFC, plaques bipolaires métalliques, revêtements TiN, revêtements TiO_2, film passif, Tantale, RCI, XPS, Electrochimie

Laboratoire de recherche : MATEIS

Directeur de thèse : Pr. Bernard NORMAND

Président de jury : Thierry CZERWIEC

Composition du jury : Nicolas MARTIN, Stéphanie ROUALDES, Fabrice MICOUD, Bruno MASENELLI, Marie-Alix LEROY, Benoit TER-OVANESSIAN

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0074/these.pdf
© [C. Cambier], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés