PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Dépôt par ablation laser de couches minces de céramiques conductrices superioniques de sodium
Auteur: Author:	Ricardo Izquierdo
Date:	1998
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Izquierdo, R. (1998). Dépôt par ablation laser de couches minces de céramiques conductrices superioniques de sodium [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/6814/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/6814/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michel Meunier
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉPÔT PAR ABLATION LASER DE COUCHES MINCES DE CÉRAMIQUES CONDUCTRICES SUPERIONIQUES DE SODIUM

RICARDO IZQUIERDO
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE PHYSIQUE)
MARS 1998

© Ricardo Izquierdo, 1998.

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33005-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉPÔT PAR ABLATION LASER DE COUCHES MINCES DE CÉRAMIQUES CONDUCTRICES SUPERIONIQUES DE SODIUM

présentée par: IZQUIERDO Ricardo

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. WERTHEIMER Michael R., Ph.D., président

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. IVANOV Dentcho, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MORIN François, Ph.D., membre

M. CHAKER Mohamed, Ph.D., membre

Caminante no hay camino

se hace el camino al andar.

(Antonio Machado)

A mis padres,

À Marie-Hélène.

SOMMAIRE

Des couches minces d'une céramique conductrice superionique de Na, le NASICON (Na SuperIonic CONductor), ont été déposées pour la première fois par ablation laser (DAL). L'influence de divers paramètres de dépôt sur la qualité des couches a été étudiée. Les couches de NASICON ont été caractérisées physico-chimiquement et électriquement. L'utilisation des couches de NASICON dans des capteurs de gaz et des membranes ioniques sélectives a aussi été étudiée.

Nous avons trouvé que la qualité des couches, et en particulier la densité des particules présentes à la surface, dépend de façon marquée des propriétés de la cible utilisée pour le dépôt. Ainsi, quand on utilise une cible de NASICON qui contient une deuxième phase de phosphate de sodium (Na_3PO_4) et une surface rugueuse, on obtient des couches avec un grand nombre de particules. Quand on élimine la phase phosphate des cibles de NASICON, la densité de particules dans les couches déposées diminue de façon importante. Pour obtenir des couches avec très peu de particules, on doit utiliser des cibles mono-phases, très denses et avec des surfaces très lisses.

Les couches contenant beaucoup de particules sont riches en sodium à cause de la grande concentration de Na dans ces dernières. Par contre, les couches ayant peu de particules ont une composition très proche de celle de la cible. Toutes les couches déposées à basse densité d'énergie, et qui contiennent peu de particules, sont amorphes. Dans le cas des couches déposées à plus haute densité d'énergie, et qui contiennent beaucoup de particules, on observe une structure microcristalline causée par la présence de ces particules. Les couches peuvent être cristallisées dans une phase NASICON par

des recuits rapides d'environ 10 s, ou plus, à des températures supérieures à 900 °C et inférieures à 1050 °C et ce sans qu'on observe une variation de la composition.

Le NASICON déposé par DAL est un bon conducteur ionique avec des résistivités de 4×10^4 Ω.cm à 25 °C et de 17 Ω.cm à 300 °C pour les couches minces de NASICON amorphe et des résistivités de $2{,}8 \times 10^3$ Ω.cm à 25 °C et de 8 Ω.cm à 300 °C pour les couches minces de NASICON cristallin. Ces valeurs sont proches de celles que l'on retrouve pour le NASICON massique.

Deux applications de ces couches ont été étudiées. Dans la première, un capteur de CO_2 à été fabriqué en utilisant du carbonate de sodium comme couche sensible. Une variation de la force électromotrice, avec la variation de la température, a été observée. Dans la seconde application, une membrane ionique pour la séparation de sels en leurs composantes acide et base a été fabriquée. Ceci a été fait en déposant des couches de 100 à 300 nm de NASICON, par DAL, sur un polymère de marque Raipore. Avec la membrane composite ainsi obtenue l'efficacité de courant pour la production d'acide et de base est améliorée de ~23 % par rapport au Raipore utilisé seul. De plus, les membranes composites ont une résistance beaucoup plus élevée à la pénétration d'ions lourds.

Le DAL est donc une technique de dépôt très appropriée pour le dépôt de couches minces de NASICON de bonne qualité et ces dernières ont des propriétés très intéressantes pour diverses applications.

ABSTRACT

Thin films of a Na SuperIonic CONductor, NASICON, were deposited for the first time by pulsed laser deposition (PLD). The influence of the various deposition parameters on film quality was studied. NASICON films were characterized both physico-chemically and electrically. The use of NASICON thin films for the fabrication of gas sensors and selective ionic membranes was also explored.

We found that film quality, and particularly particles content, greatly depends on target properties. When targets containing a secondary phase of Na_3PO_4 and a rough surface were used, films containing large number of particles were obtained. When the Na_3PO_4 phase is absent from the target the number of particles is greatly reduced. To obtain films with low number of particles we have to use mono-phase targets with high density and smooth surface.

Films containing large number of particles are sodium rich due to the higher Na content in particles. Films containing a low number of particles have composition close from the target composition. All films deposited at low power and containing a small number of particles are amorphous. Films deposited at high power, and containing a large number of particles, have a microcritalline structure due to the cristallinity of the particles. Rapid thermal annealing for more than 10 s at 900 to 1050 °C lead to re-crystallization on a NASICON phase without loss of stoechiometry.

NASICON deposited by PLD is a good ionic conductor with resistivities of 4×10^4 Ω.cm at 25 °C and 17 Ω.cm at 300 °C for amorphous material and of

2,8 x 10^3 Ω.cm at 25 °C and 8 Ω.cm and 300 °C for the crystalline material. These values are close for the ones for bulk NASICON.

Two potential applications where investigated. In the first one, a CO_2 sensor was fabricated using sodium carbonate as the sensitive film. Variation of the electromotive force with temperature was observed. In the second application, an ionic membrane for the separation of a salt on its acid an base components was fabricated. This was done by depositing a NASICON thin films on the top of a Raipore membrane. With such a composite membrane the efficiency for acid and base production is increased. An increase of 23 % of the efficiency for the composite membrane, with respect to the Raipore polymer was observed. In addition the composite membrane has an increased resistance to fouling.

The pulsed laser deposition is then a very good method for deposition of high quality NASICON films. These films have very interesting potential applications.

REMERCIEMENTS

Je dois reconnaître qu'au cours de ces trois années et demie je me suis parfois senti assez seul et un peu découragé. Mais il y a toujours eu autour de moi des personnes qui m'ont aidé et qui m'ont donné le goût de continuer. Ce sont ces personnes que je voudrais remercier tout particulièrement.

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de recherche pour m'avoir donné l'occasion et les moyens de réaliser ce projet ainsi que pour m'avoir fait confiance tout au long de sa réalisation. Je remercie donc mes deux directeurs officiels le professeur Michel Meunier et le Dr. Dentcho Ivanov, ainsi que mes deux directeurs officieux, les professeurs Arthur Yelon et John Currie. Je voudrais particulièrement remercier le professeur Michel Meunier pour ses divers conseils et encouragements tout au cours des années où j'ai travaillé avec lui.

Je voudrais aussi remercier les autres membres du jury pour avoir consacré de leur temps à la lecture et à l'évaluation de cette thèse. Merci au professeur Michael Wertheimer pour avoir accepté de présider le jury, au docteur François Morin de l'IREQ et au professeur Mohamed Chaker de l'INRS en tant que membres extérieurs.

Dans la recherche, comme dans beaucoup d'autres domaines, l'argent est le nerf de la guerre. Je me dois donc de remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) ainsi que PAPRICAN pour leur support financier.

Une grande partie du travail expérimental de cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Procédés Laser. Au LPL, avant ou pendant ce projet de thèse, j'ai côtoyé un grand nombre de personnes qui ont été une source d'inspiration pour moi. Merci donc, dans un ordre aléatoire, à: M. Maleck Tabbal, M. Christian Lajoie, M. Stéphane Evoy, M. André Lecours, M. Patrick Desjardins, M. Joan Bertomeu, M. Luc Pouliot et M. Jean-Benoît Heroux. Un merci particulier à M. Patrick Desjardins qui, de près ou au loin, a toujours été une source de conseils, d'idées et d'encouragements.

Je voudrais remercier M. Adam Bergeron et M. Éric Quenneville, qui ont fait des projets d'été sous ma supervision au LPL, et qui pourront retrouver certains des résultats obtenus à l'intérieur de cette thèse. Je voudrais aussi remercier M. Jean Paul Levesque pour l'aide technique tout au cours de ces années.

Une bonne partie du travail de caractérisation a été faite au laboratoire de surface. En charge de ce laboratoire il y une personne qui a toujours été d'une grande aide et pour moi et pour de nombreuses autres personnes. Merci à Mme Suzie Poulin pour son aide et son amitié tout au long de ces années.

J'ai aussi eu à travailler avec diverses personnes, au MODFAB et au LISA, qui m'ont aidé à plusieurs occasions. Merci à donc à: M. Jacques Lajoie, M. Gino Turcotte, M. Luc Pouliot, M. André Lecours, M. Mario Caron, M. Robert Antaki, M. Alban Rascousier, Gilles Gagnon et Martin Adamcik.

Un grand merci au professeur Pierre Fabry de l'INPG qui m'a fourni une cible de NASICON fabriquée dans son laboratoire et avec laquelle j'ai obtenu d'excellents résultats.

J'ai remercie aussi nos collaborateurs chez PAPRICAN dans le cadre du projet membranes ioniques M. Michael Paleologou et M. François Girard.

Si au cours de la lecture de cette thèse vous ne trouvez qu'un nombre réduit de fautes et de coquilles, et si sa lecture est un peu moins désagréable, c'est grâce aux heures consacrées par M. René Gauvreau et Mme Marie-Hélène Bernier.

Tout au long de ces années ma conjointe Marie-Hélène m'a soutenu et encouragé pour que ce travail ait une fin. Nous l'avons commencé à deux, nous l'avons continué à trois et on va le finir presque à quatre. Grâce à elle je me souviendrai des années de ma thèse (et beaucoup d'autres j'espère) comme des années heureuses.

Para acabar quisiera dar las gracias a mis padres por todo lo que han hecho por mí. Estoy seguro que ellos estan muy orgullosos de mi doctorado pero yo estoy por lo menos tan orgulloso de ellos.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv
SOMMAIRE v
ABSTRACT vii
REMERCIEMENTS ix
TABLE DES MATIÈRES xi
LISTE DES TABLEAUX xiv
LISTE DES FIGURES xv
LISTE DES ANNEXES xxi
INTRODUCTION 1
Chapitre 1: Le NASICON et ses applications 4
1.1 Le NASICON (Na SuperIonic CONductor) 4
1.1.1 Le NASICON cristallin 4
1.1.2 Le NASICON amorphe 8
1.2 Les couches minces de NASICON 9
1.3 Applications du NASICON 10
Chapitre 2: Le dépôt par ablation laser 12
2.1 Principe de fonctionnement du dépôt par ablation laser (DAL) 12
2.1.1 Interaction laser-matière et émission 13
2.1.2 Transport 15
2.1.3 Croissance 17
2.2 Avantages et inconvénients du DAL 17
2.3 Les particules dans le DAL 18
Chapitre 3: Techniques de dépôt et de caractérisation 22
3.1 Le système de DAL du Laboratoire des Procédés Laser 22
3.2 Les cibles de NASICON 24
3.3 Techniques de caractérisation physico-chimique 25
3.3.1 Spectroscopie des photo-électrons émis par rayonnement X (XPS) 25
3.3.2 Diffraction des rayons X (XRD) 27
3.3.3 Techniques de microscopie 27
3.3.4 Mesures d'épaisseur et taux de dépôt 28

3.4 Techniques de caractérisation électrique 28
3.4.1 La spectroscopie d'impédance 29
3.4.2 Étude d'un électrolyte solide à l'aide de la spectroscopie d'impédance 33
3.4.3 Procédure pour les mesures d'impédance 35
Chapitre 4: Dépôt par ablation laser de NASICON 36
4.1 Propriétés des cibles de NASICON 36
4.1.1 Cibles fabriquées au LISA 36
4.1.2 Cible provenant de Grenoble 42
4.2 Taux de dépôt 45
4.2.1 Influence de la densité d'énergie sur les taux de dépôt 45
4.2.2 Influence des propriétés de la cible 46
4.2.3 Influence de la pression d'oxygène sur les taux de dépôt 49
4.2.4 Influence de la distance cible-substrat sur les taux de dépôt 51
4.3 Les particules dans le dépôt par ablation laser de couches minces de NASICON 52
4.3.1 Influence de la densité d'énergie 53
4.3.2 Influence de la distance cible-substrat 56
4.3.3 Influence de la pression d'oxygène 57
4.3.4 Influence de la cible 60
4.3.4.1 Cibles fabriquées au LISA 61
4.3.4.2 Cible provenant de Grenoble 62
4.3.5 Discussion sur l'origine et la façon de minimiser les particules dans le DAL de NASICON 64
4.3.6 Couches minces de NASICON avec faible densité de particules 69
4.4 Homogénéité spatiale des dépôts 70
4.4.1 Homogénéité de l'épaisseur 71
4.4.2 Homogénéité spatiale de la composition 74
4.4.3 Commentaires sur l'homogénéité des DAL de NASICON 75
Chapitre 5: Caractérisation physico-chimique des couches minces de NASICON 76
5.1 Morphologie des dépôts 76
5.2 Composition des couches minces de NASICON déposées par ablation laser 80

5.2.1 Influence de la densité d'énergie 81
5.2.1.1 Composition des dépôts effectués avec une cible contenant du NASICON plus phase phosphate de sodium 82
5.2.1.2 Composition des dépôts effectués à partir d'une cible contenant uniquement du NASICON 85
5.2.2 Influence de la pression d'oxygène 88
5.2.3 Influence de la distance cible substrat 90
5.3 Structure cristallographique des couches minces de NASICON 91
5.3.1 Couches de NASICON sans recuit 91
5.3.2 Couches de NASICON après recuit 98
5.4 Étude par XPS des couches minces de NASICON déposées par ablation laser 104
Chapitre 6: Propriétés électriques des couches minces de NASICON 110
6.1 Couches minces de NASICON amorphe 110
6.2 Couches minces de NASICON cristallin 114
6.3 Discussion sur la conduction dans les couches minces de NASICON amorphe et cristallin 118
Chapitre 7: Applications des couches minces de NASICON 122
7.1 Capteurs de gaz potentiométriques 122
7.1.1 Fabrication d'un capteur potentiométrique en couches minces 123
7.2 Membranes ioniques sélectives 126
7.2.1 Fabrication d'une membrane composite au NASICON 127
7.2.2 Efficacité de la membrane 131
CONCLUSION 138
RÉFÉRENCES 141
Annexe A: Principe de fonctionnement d'un capteur potentiométrique de CO_2 157

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1: Composition de diverses cibles utilisées lors de cette étude. 44
Tableau 4.2: Composition (% at.) au centre et sur le bord d'un échantillon 8 x 4 cm^2 74
Tableau 5.1: Composition d'une cible et d'une couche mince de NASICON déposée par ablation laser 81
Tableau 5.2: Composition de la couche et des particules mesurée par EDS 85
Tableau 5.3 Composition en fonction de la distance cible substrat 91
Tableau 5.4: Effets de la température de recuit sur la cristallinité et la composition des couches. 104
Tableau 5.5: Position (en énergie de liaison) des pics XPS du NASICON cristallin et du NASICON amorphe. (1) Zr-O-P; (2) Zr-O-Si 105
Tableau 6.1: Résistivité en fonction de la température pour le NASICON amorphe déposé par ablation laser. 113
Tableau 6.2: Résistivité en fonction de la température pour le NASICON cristallin déposé par ablation laser. 116
Tableau 6.3: Resistivité et énergie d'activation pour les couches minces de NASICON produites par DAL et le NASICON massique 117
Tableau 7.1: Composition des couches en fonction de l'atmosphère dans la chambre de dépôt 125
Tableau 7.2: Composition d'une cible de NASICON, d'une couche déposée sur du Raipore et d'une couche déposée lors de la même expérience sur un substrat de Si_3N_4/Si. 129
Tableau 7.3: Composition de la surface d'une membrane de Raipore avant et après trempage dans une solution de Na_2SO_4 130
Tableau 7.4: Comparaison de la composition d'une couche de NASICON déposée sur une surface modifiée de Raipore et d'une couche déposée sur une surface fraîche. 130
Tableau 7.5: Concentration de fer dans l'anolyte et dans le catholyte avec une membrane composite 137

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Variation de la résistivité du NASICON pour diverses valeurs de x.....6
Figure 1.2: Représentation de l'unité de base du NASICON.....6
Figure 1.3: Représentation schématique des canaux de conduction dans le NASICON.....7
Figure 2.1: Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par ablation laser.....13
Figure 2.2: Séquence d'absorption et d'émission lors de l'interaction laser cible.....14
Figure 2.3: Définition des angles ϕ et θ de la formule 2.2.....16
Figure 2.4: Les divers types d'instabilités hydrodynamiques à l'origine de l'émission de particules dans le dépôt par ablation laser.....19
Figure 3.1: Système de dépôt par ablation laser du LPL.....23
Figure 3.2: Circuit test pour la mesure d'impédance.....29
Figure 3.3: Diagramme de Nyquist pour le circuit de la figure 3.2.....30
Figure 3.4: Diagrammes de Nyquist pour divers circuits équivalents.....32
Figure 3.5 Modèle d'un électrolyte polycristallin placé entre deux électrodes.....33
Figure 3.6: Circuit équivalent et diagramme de Nyquist pour un électrolyte ayant une impédance de Warburg (Z_W).....34
Figure 4.1: Surface d'une cible fabriquée au LISA avant polissage.....37
Figure 4.2: Spectre XRD d'une cible de NASICON fabriquée au LISA n'ayant pas subi de polissage.....38
Figure 4.3: Spectre XRD d'une cible de phosphate de sodium.....38
Figure 4.4: Absorption optique d'une cible de NASICON non polie.....39
Figure 4.5: Surface d'une cible de NASICON fabriquée au LISA après polissage.....40
Figure 4.6: Spectre XRD d'une cible de NASICON fabriquée au LISA après polissage.....41
Figure 4.7: Spectre d'absorption optique pour une cible de NASICON après polissage.....42
Figure 4.8: Spectre XRD de la cible de NASICON provenant de Grenoble.....43
Figure 4.9: Photo MEB de la cible provenant de Grenoble.....44
Figure 4.10: Variation du taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie laser.....46

Figure 4.11: Évolution des taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie pour deux cibles de propriétés différentes.....47
Figure 4.12: Spectre d'absorption optique d'une cible de Na_3PO_4. 48
Figure 4.13: Variation du taux de dépôt en fonction de la pression d'oxygène.....50
Figure 4.14: Étendue de la plume en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre calculée à partir de la formule 2.1. 51
Figure 4.15: Taux de dépôt en fonction de la distance cible-substrat. 52
Figure 4.16: Photos MEB d'une couche de NASICON déposée à basse densité d'énergie (a) et celle d'une autre déposée à haute densité d'énergie.....54
Figure 4.17: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la densité d'énergie laser incidente sur la cible.....55
Figure 4.18: Distribution de la taille des particules pour diverses densités d'énergie laser incidentes sur la cible.....56
Figure 4.19: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la distance cible-substrat. 57
Figure 4.20: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre lors du dépôt.....58
Figure 4.21: Taille moyenne des particules à la surface des dépôts en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre. 59
Figure 4.22: Nombre total de particules à la surface des dépôts (sur une surface de 50 x 50 μm^2) en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre. 60
Figure 4.23: Photo MEB de la surface d'une couche mince de NASICON déposée par ablation laser à partir d'une cible non polie. 61
Figure 4.24: Photo MEB d'une couche mince de NASICON déposées à partir d'une cible polie. 62
Figure 4.25: Couche de NASICON déposée avec une densité d'énergie de 0,64 J/cm^2 à partir de la cible provenant de Grenoble. 63
Figure 4.26: Couche déposée à partir de la cible de Grenoble à haute densité d'énergie laser (1,4 J/cm^2).....64
Figure 4.27: Couche de NASICON déposée à partir d'une cible contenant du Na_3PO_4.....66

Figure 4.28: Cible de NASICON contenant du Na_3PO_4 après ablation laser. 67
Figure 4.29: Cible de NASICON fabriquée au LISA après ablation. 68
Figure 4.30: Cible de NASICON provenant de Grenoble après ablation laser..... 69
Figure 4.31: Petites gouttelettes visibles à la surface d'une cible de NASICON provenant de Grenoble après ablation laser. 69
Figure 4.32: Photo MEB en coupe d'une couche mince de NASICON. 70
Figure 4.33: Variation de l'épaisseur selon les axes de dépôt. a) Horizontal. b) Vertical. 73
Figure 4.34: Effet de l'érosion de la cible sur la direction de la plume. 74
Figure 5.1: Photos MEB au même grossissement de: a) une couche contenant beaucoup de particules et b) une couche contenant peu de particules. 77
Figure 5.2: Images AFM de couches de NASICON a) Déposée à partir de la cible Grenoble (1,6 J/cm^2). b) Déposée à partir de la cible LISA à basse densité d'énergie (0,4 J/cm^2). 78
Figure 5.3: Image AFM d'une couche de NASICON déposée à partir de la cible Grenoble (1,6 J/cm^2) après recuit à 900 °C pendant 120 s. 79
Figure 5.4: Photo MEB en coupe d'une couche mince (0,8 µm) de NASICON. 79
Figure 5.5: Spectres XPS de: a) cible de NASICON; b) couche mince de NASICON. 80
Figure 5.6: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir d'une cible composée de NASICON + Na_3PO_4. a) Contenu en Zr, Si et P. b) Contenu en Na et O 83
Figure 5.7: Composition en fonction du temps de dépôt pour des couches minces de NASICON déposées à partir d'une cible composée de NASICON + Na_3PO_4 84
Figure 5.8: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir de la cible provenant de Grenoble. 86
Figure 5.9: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir de la cible sans phosphate..... 87

Figure 5.11: Spectre XRD d'une couche de NASICON déposée à une densité d'énergie de 0,4 J/cm² à partir d'une cible produite au LISA. 93
Figure 5.12: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une couche de NASICON déposées à une densité d'énergie de 0,4 J/cm² à partir d'une cible produite au LISA..... 93
Figure 5.13: Spectres XRD de couches déposées à des densités d'énergie de 0,5 J/cm²; 1 J/cm²; et 1,6 J/cm² à partir d'une cible produite au LISA. 94
Figure 5.14: Exemple d'utilisation du spectre d'une cible de NASICON et d'un standard pour l'identification du spectre d'une couche mince de NASICON. 96
Figure 5.15: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une particule sur une couche mince de NASICON..... 97
Figure 5.16: Spectres XRD de couches déposées à basse (0,5 J/cm²), moyenne (1 J/cm²) et à haute (1,8 J/cm²) densité d'énergie avec la cible provenant de Grenoble. 98
Figure 5.17: Spectres XRD d'une couche telle que déposée (DE = 0,5 J/cm²) puis recuite à 750, 900, 1050 et 1150 °C pendant 10 s dans une atmosphère d'oxygène. N: pic 116 du NASICON, Z: pics de ZrO_2. 99
Figure 5.18: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une couche recuite à 900 °C pendant 10 s. 100
Figure 5.19: Spectres XRD d'une couche déposée à 0,4 J/cm² de densité d'énergie puis recuite pendant 20 s; 40 s; et 60 s. 101
Figure 5.20: Spectres XRD d'une couche tel déposées à 1 J/cm² (à partir de la cible LISA) puis recuite à 900 et 1100 °C pendant 120 s 102
Figure 5.21: Spectres XRD d'une couche déposée à 1 J/cm² (à partir de la cible Grenoble) puis recuite à 900 et 1100 °C pendant 120 s. N: pic 116 du NASICON, Z: pics de ZrO_2. 103

Figure 5.22: Comparaison des pics 1 s de l'oxygène pour la cible de NASICON cristallin et pour une couche mince de NASICON amorphe. 1C et 2C composantes du pic O 1s de la cible. 1A et 2A 2C composantes du pic O 1s de la couche..... 106
Figure 5.23: Pics Na 1s pour les NASICON cristallin et amorphe..... 107
Figure 5.24: Pics O 1s de couches minces de NASICON recuites à 900 °C et à 1100 °C. Le pic O 1s du NASICON cristallin (cible) est aussi montré pour comparaison..... 108
Figure 5.25: Pics Na 1s de couches minces de NASICON recuites à 900 et à 1100 °C. Le pic Na 1s du NASICON cristallin est aussi montré pour comparaison..... 109
Figure 6.1: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 30 et 100 °C sur des couches minces de NASICON amorphe. Les chiffres placés à côté de courbes indiquent la fréquence de mesure en Hz..... 111
Figure 6.2: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 190 et 230 °C..... 112
Figure 6.3: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 380 et 420 °C..... 113
Figure 6.4: Diagramme d'Arrhenius pour R_1 et R_2 d'une couche amorphe..... 114
Figure 6.5: Diagrammes de Nyquist pour des mesures faites à diverses températures..... 115
Figure 6.6: Diagramme d'Arrhenius pour R_1 et R_2 d'une couche cristalline..... 116
Figure 6.7: Circuit équivalent pour les couches minces de NASICON..... 118
Figure 6.8: Image AFM d'une couche mince de NASICON amorphe déposée à 0,3 J/cm^2..... 120
Figure 7.1: Design d'un capteur potentiométrique en couches minces..... 124
Figure 7.2: Vue de dessus (a) et de coupe (b) d'un macro-capteur de CO_2 en couches minces..... 125
Figure 7.3: Dépendance de la f.e.m. en fonction de la température..... 126
Figure 7.4: Photo MEB de la surface d'une membrane de Raipore..... 128
Figure 7.5: Photos MEB d'une couche déposées à 1,5 J/cm^2 (a) et une autre déposées à 0,72 J/cm^2 (b)..... 128
Figure 7.6: Schéma de la cellule électrolytique utilisée pour ces mesures d'efficacité de courant pour la séparation d'un sel..... 133

Figure 7.7: Comparaison de l'efficacité de courant cumulative pour une membrane de Raipore et pour une membrane composite. 134
Figure 7.7: Volume d'eau transféré en fonction du temps d'opération pour une membrane de Raipore et pour une membrane composite formée par une couche de 50 nm de NASICON 136
Figure A.1. Schéma de fonctionnement d'une cellule électrochimique potentiométrique pour la détection de CO_2. 157

LISTE DES ANNEXES

Annexe A: Principe de fonctionnement d'un capteur potentiométrique de CO_2.....157

INTRODUCTION

Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans un grand nombre de domaines. Pour étendre leur champ d'application, il faut toujours explorer de nouvelles méthodes de fabrication ainsi que de nouveaux matériaux qu'on pourrait déposer sous cette forme.

Parmi ces nouveaux matériaux, le conducteur ionique de sodium qu'on a dénommé NASICON (Na SuperIonic CONductor) présente un intérêt particulier. Le nom NASICON est donné à une famille de céramiques de composition correspondant à la formule $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, où x varie entre 0 et 3. La fabrication du NASICON a été décrite pour la première fois par Hong (1976). Comme son nom l'indique, le NASICON possède une conductivité ionique élevée, celle-ci variant en fonction de la valeur de x. La conductivité est maximale pour la composition où $x \sim 2$.

Le NASICON peut être utilisé dans la fabrication de divers types de dispositifs électrochimiques tels les capteurs de gaz, les membranes ioniques sélectives, les batteries, etc. De tels dispositifs utilisant du NASICON sous forme massique (1 à plusieurs mm d'épaisseur), ou bien sous forme de couches épaisses (plusieurs micromètres d'épaisseur) ont déjà été fabriqués (Maruyama et al., 1987; Joshi et al. 1994). Cependant, les technologies de fabrication nécessaires pour produire ces dispositifs rendent difficile la production à grande échelle et à faible coût de dispositifs électrochimiques. Une façon d'atteindre cet objectif est d'intégrer les diverses étapes de fabrication du capteur dans une technologie de production à grande échelle. Ceci peut être réalisé en utilisant une technologie dite de "couches minces" analogue à celle utilisée pour la fabrication de circuits micro-électroniques. On pourrait ainsi parler de "micro-ionique".

Le dépôt de métaux en couches minces est une technique bien maîtrisée. Cependant, le dépôt de céramiques, surtout quand leur stoechiométrie est complexe comme celle du NASICON, l'est beaucoup moins. Des couches minces de NASICON ont été déposées par une méthode sol gel (Fabry et al., 1992) mais, dû aux températures de recuit élevées, (> 700 °C) cette méthode n'est pas applicable sur des substrats sensibles thermiquement, comme les polymères, qui sont utilisés dans certaines applications telles les membranes

ioniques sélectives. En utilisant la technique de pulvérisation, Ivanov et al. (1994) ont aussi déposé le NASICON sous la forme de couches minces. Cependant, la stoechiométrie des couches déposées par cette technique reste difficile à contrôler. Étant donné que la composition joue un grand rôle dans la valeur de la résistivité du NASICON, il est important d'utiliser une technique de dépôt qui permette de bien la contrôler. Cette technique est le Dépôt par Ablation Laser (DAL, Pulsed Laser Deposition PLD en anglais).

Le DAL a été développée au cours des dernières années surtout pour le dépôt de céramiques supraconductrices haute T_c comme le YBaCuO (Dijkkamp et al., 1987). Le principal avantage du DAL est qu'il permet d'obtenir, de façon relativement simple, des couches minces de céramiques ayant des stoechiométrie complexes (Cheung et Sankur, 1988). C'est l'étude du dépôt de couches minces de NASICON par DAL ainsi que leur application dans des dispositifs électrochimiques qui ont fait l'objet de ce projet.

Les objectifs spécifiques du projet ont été les suivants:

- Concevoir et installer un système de dépôt de NASICON par DAL.

- Caractériser les paramètres du DAL du NASICON afin d'optimiser les propriétés des couches.

- Faire les caractérisations physico-chimique et électrique des couches déposées.

- Déposer des couches minces de NASICON servant à la fabrication de dispositifs électrochimiques comme des capteurs de gaz et des membranes ioniques sélectives.

Cette thèse est organisée de la façon suivante: Le chapitre 1 est consacré à une revue de la littérature des propriétés du NASICON ainsi qu'à ses applications. Au chapitre 2 nous ferons la revue du DAL décrivant brièvement le principe de fonctionnement.

Le chapitre 3 décrit le dispositif expérimental utilisé pour le DAL des couches minces de NASICON. Les techniques utilisées pour la caractérisation tant physico-chimique qu'électrique des couches sont aussi décrites.

Les trois chapitres suivants forment le coeur de ce travail. Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'influence de divers paramètres sur les taux de dépôt et à l'origine des particules dans le DAL de NASICON ainsi qu'aux moyens nécessaires pour les éliminer. Au chapitre 5, nous présentons une étude détaillée de l'influence de divers paramètres d'opération sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de NASICON. Au chapitre 6, l'analyse des propriétés électriques de ces couches est présentée.

Des résultats sur l'utilisation des couches minces de NASICON déposées par ablation laser dans deux applications soient les capteurs de gaz et les membranes ioniques sélectives sont présentés au chapitre 7. Finalement, dans une brève conclusion nous reviendrons sur les principales réalisations de cette étude.

Chapitre 1
Le NASICON et ses applications

Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié un conducteur ionique de Na appelé NASICON dont le nom provient de l'anglais Na SuperIonic CONductor. Nous allons donc commencer par présenter les propriétés du NASICON. Nous examinerons tout d'abord le NASICON massique cristallin et amorphe. Par la suite, nous ferons la revue des quelques travaux qui ont traité des couches minces de NASICON. Finalement, nous examinerons les applications possibles du NASICON en mettant une emphase particulière sur celles qui ont été étudiées lors de ce projet.

1.1 Le NASICON (Na SuperIonic CONductor)

Le nom NASICON est donné à une famille de céramiques de composition correspondant à la formule $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, où x varie entre 0 et 3. Comme son nom l'indique, le NASICON possède une conductivité ionique élevée. Le NASICON a été fabriqué tout d'abord dans la phase cristalline sous forme de céramique massive. Par la suite, il a été fabriqué dans la phase amorphe sous plusieurs formes. Dans ce qui suit, nous passerons en revue les propriétés du NASICON rapportées dans la littérature ainsi que ses applications.

1.1.1 Le NASICON cristallin

La fabrication du NASICON a été décrite pour la première fois par Hong (1976). Le NASICON cristallin a été fabriqué principalement par deux méthodes soient le frittage d'oxydes à haute température et la méthode appelée "sol-gel".

Le frittage d'oxydes à haute température est la méthode utilisée par Hong (1976) pour la première synthèse du NASICON. Il a utilisé un mélange de Na_2CO_3, ZrO_2, $NH_4H_2PO_4$ et SiO_2. Un préchauffage de 4 h à 70 °C est effectué pour décomposer le $NH_4H_2PO_4$. Ensuite, on augmente la température à 900 °C pendant 4h pour décomposer le Na_2CO_3

et, finalement, un frittage est effectué à 1200 °C pendant environ 12 h. On peut aussi utiliser comme réactifs de départ du Na_3PO_4 et du $ZrSiO_4$ que l'on fritte à environ 1200 °C pendant plusieurs heures (Gordon et al., 1981). C'est ce dernier mélange que nous avons utilisé pour fabriquer nos cibles. Par cette méthode de fabrication on peut, en principe, obtenir des densités de l'ordre de 95 % de la densité théorique du NASICON qui est de 3,27 g/cm^3 (Hong, 1976). Dans le cas du NASICON fabriqué avec les deux mélanges précédents, on observe toujours une phase résiduelle ZrO_2 (Gordon et al. 1981). Un troisième mélange a été proposé par Von Alpen et al. (1981) dans lequel on remplace le ZrO_2 par du $Zr(C_5H_7O_2)_4$ de façon à réduire la présence de cette deuxième phase.

Une autre façon de fabriquer le NASICON est la méthode "sol-gel". Cette méthode consiste à mélanger les réactifs de départ à l'état liquide en utilisant des précurseurs organiques et inorganiques. Ceci permet d'avoir une plus grande homogénéité. De plus, on obtient des poudres de dimensions sous-microniques qui se frittent à des températures inférieures à celles nécessaires avec les oxydes. Une revue de ces méthodes a été présentée par Collin et Boilot (1989).

La conductivité du NASICON est presque exclusivement de nature ionique (Goodenough et al., 1976). Elle varie en fonction de la valeur de x et est maximale (la résistivité est minimale) pour $x \sim 2$ (figure 1.1).

La structure cristalline du NASICON a été déterminée par plusieurs méthodes. La diffraction des rayons-X a été effectuée sur des poudres polycristallines (Barj et al., 1983; Hong, 1976), puis sur des monocristaux des membres extrêmes (compositions $x = 0$ et $x = 3$) (Kohler et al., 1983) et finalement sur des monocristaux de NASICON avec une composition $x = 2$ (Boilot et al., 1987). La diffraction des neutrons a aussi été effectuée sur des poudres polycristallines (Baur et al., 1986; Didisheim et al., 1986).

La structure du NASICON est généralement rhomboédrique à l'exception de l'intervalle de composition $1,6 < x < 2,4$ pour lequel la structure est monoclinique à la température de la pièce. Il y a cependant une transformation de phases (monoclinique à rhomboédrique) autour de 150 °C (Boilot et al., 1979).

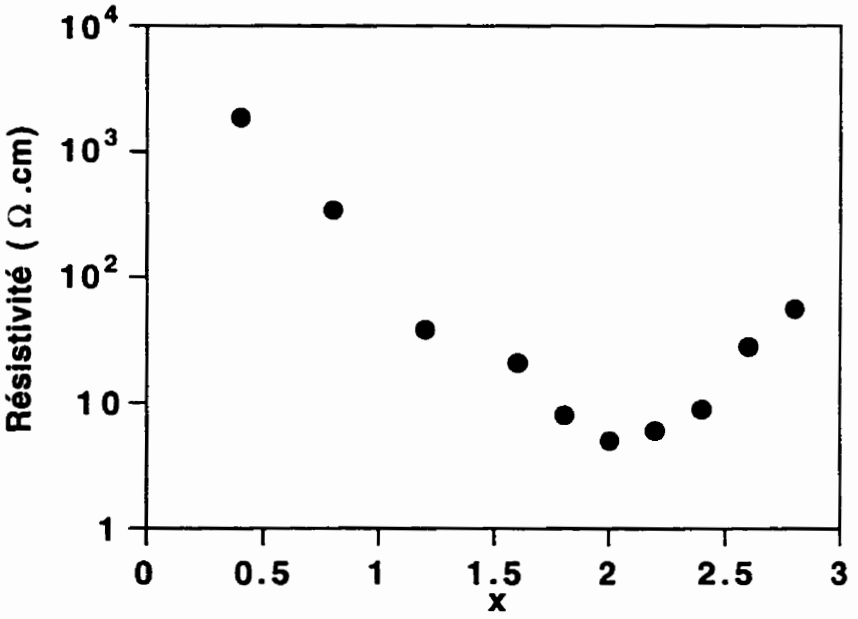


Figure 1.1: Variation de la résistivité du NASICON pour diverses valeurs de x dans $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, T = 300 °C (Goodenough et al., 1976).

La structure peut être vue comme étant subdivisée en deux groupes fondamentaux composés de deux octaèdres de Zr (ZrO_6) séparés par trois tétraèdres (PO_4 ou SiO_4 dépendant de x) avec lesquels ils partagent les oxygènes de coin (voir figure 1.2). L'empilement d'unité de base ZrO_6-3(P/Si)O_4 donne une structure tridimensionnelle quasi cubique. Ceci correspond à un empilement peu compact avec de grands espaces vides entre les éléments du squelette.

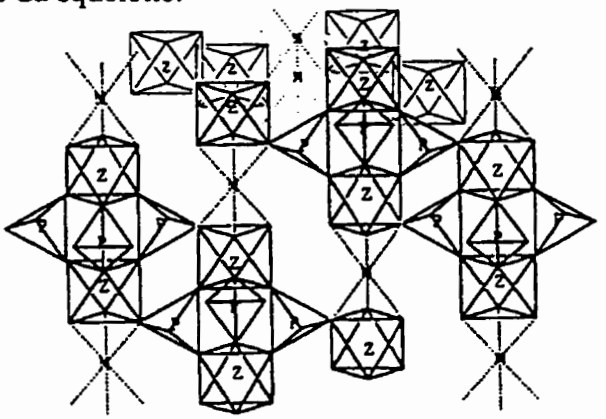
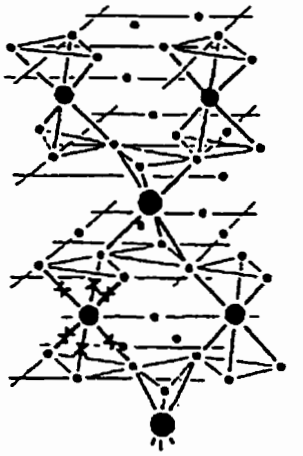


Figure 1.2: Représentation de la structure cristallographique du NASICON. Z représente la position du Zr, P celle du Si ou du P. Les intersections sont occupées par les atomes de O. M est le site Na(1).

Ces espaces vides sont interconnectés dans un réseau tridimensionnel de canaux de conduction. Idéalement, ces canaux de conduction correspondent à des lignes en zigzag infinies composées de segments identiques (~ 7 Å) avec des angles de $3\pi/4$. Ces canaux s'interceptent 3 par 3 au milieu de chacun des segments (voir figure 1.3).



● Na(1). • Na(2). **X** mid-Na

Figure 1.3: Représentation schématique des canaux de conduction dans le NASICON.

Les atomes de sodium sont distribués à l'intérieur de ces canaux de conduction avec essentiellement trois positions d'équilibre qu'on dénomme de la façon suivante:

Site Na(1): situés à chaque intersection de trois canaux de conduction dans le polyèdre octogonal. Il existe un seul site Na(1) par formule unitaire.

Site Na(2): situés à chaque point d'inflexion du zigzag dans les polyèdres, avec dix voisins d'oxygène. Il y a trois sites Na(2) par formule unitaire.

Site mid-Na: situé juste au milieu entre les deux autres sites. Il y a 6 sites mid-Na par formule unitaire dans un polyèdre S-fois coordonné.

Puisqu'il y a un maximum de 4 atomes de Na par formule unitaire, il est clair que tous les sites ne peuvent pas être occupés de façon simultanée et alors la fraction

d'occupation de chacun d'entre eux dépend du type de matériau, de sa composition et de la température.

La conduction ionique de Na se fait par des sauts d'un site voisin à un autre. Pour avoir un transport ionique rapide, il faut que l'énergie d'activation pour le saut d'un ion d'un site à un autre soit faible. Pour les compositions près de $x = 2$, la transition monoclinique-rhomboédrique fait passer l'énergie d'activation de 0,4 eV à environ 0,2 eV (Boilot et al. 1988). Cette transition serait due à des interactions ion-ion et serait à l'origine de la grande conductivité du NASICON pour les compositions autour de $x = 2$ (Collin et al. 1988).

Lors du saut entre deux sites, les ions doivent passer par un goulot d'étranglement (bottleneck) formé par les atomes d'oxygène disposés en triangle. Pour ce faire, il faut que ce "goulot", soit suffisamment grand. La règle est que les goulots doivent être au moins deux fois plus grands que la somme de la taille du rayon de l'ion de sodium et du rayon de l'anion d'oxygène, soit 4,7 Å (Boilot et al. 1988); ceci est effectivement le cas pour les ions Na^+ dans le NASICON.

1.1.2. Le NASICON amorphe

Le NASICON amorphe a été étudié soit comme phase transitoire dans la fabrication du NASICON cristallin (Boilot et al., 1986, Colomban, 1989), soit pour remplacer ce dernier, à cause des avantages qu'offre son isotropie, l'absence de joints de grain et sa relative facilité de fabrication (Susman, 1983, Høj, 1992).

Les propriétés du NASICON amorphe varient beaucoup en fonction de la méthode de fabrication utilisée, ce qui explique les différentes valeurs trouvées dans la littérature. Ainsi, Boilot et al. (1986), ont rapporté des conductivités à la température ambiante allant de 5×10^{-4} à $1 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Les énergies d'activation correspondantes vont de 0,35 à 0,46 eV. Les valeurs de conductivité sont à peine plus faibles que celles rapportées par les mêmes auteurs pour le NASICON cristallin, soit de 3×10^{-3} à $7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ selon la composition, avec des énergies d'activation correspondantes de 0,2 et 0,26 eV (Boilot et al., 1986).

De leur côté, Susman et al (1983) ont rapporté une conductivité de 1,55 x 10^{-3} Ω^{-1} cm^{-1} à 300 °C avec une énergie d'activation un peu plus élevée que dans le cas précédent soit de l'ordre de 0,6 eV. Finalement, Høj et al. (1992) ont trouvé des conductivités à 300 °C, pour le NASICON amorphe, variant entre 3 x 10^{-3} et 1 x 10^{-4} Ω^{-1} cm^{-1} avec une énergie d'activation encore une fois autour de 0,6 eV.

1. 2 Les couches minces de NASICON

Très peu d'études ont été réalisées sur le dépôt de couches minces de NASICON. Jusqu'à récemment, deux méthodes de dépôt avaient été rapportées dans la littérature. La première est le dépôt par mouillage dans un gel (dip-coating). Des couches d'une épaisseur inférieure à 1 µm ont été obtenues par cette méthode (Fabry et al., 1992; Huang et al., 1991). La formation du NASICON après dépôt du gel requiert des recuits à des températures élevées (> 700 °C), ce qui exclut l'utilisation de substrats polymères. De plus, les couches ainsi obtenues pressentent souvent des fissures.

La deuxième méthode est la pulvérisation. Cette étude a été réalisée au laboratoire d'intégration des senseurs et actuateurs (LISA) de l'école Polytechnique de Montréal. Des couches de NASICON d'assez bonne qualité dans la limite silicate (x = 3) ont été déposées (Ivanov et al., 1994) ainsi que des couches contenant du phosphore (x ~ 2) (Lang et al., 1996). Cependant, les couches déposées par pulvérisation montrent un appauvrissement en Na et P par rapport à la cible de départ. De plus, la fabrication de cibles de NASICON homogènes et de grand diamètre (> 5 cm) présente une difficulté importante.

Finalement, il faut mentionner que peu après notre premier rapport du dépôt de NASICON par ablation laser (Izquierdo et al., 1996), le dépôt de NASICON par ablation laser dans la limite phosphate et avec le Ti qui remplace Zr dans la structure a aussi été effectuée (Mocrette et al., 1997).

1.3 Applications du NASICON

Le NASICON est un matériau qui a été synthétisé expressément pour servir comme électrolyte solide dans certaines applications. Il est donc important de passer en revue celles-ci en insistant particulièrement sur celles qui ont motivé la poursuite de cette étude.

La fabrication de batteries sodium/soufre est historiquement la première application envisagée pour le NASICON (Goodenough et al., 1976). Cependant, la découverte de l'instabilité thermodynamique du NASICON dans le sodium fondu (Maier et al., 1986) ont fait que ce type de travaux a été pratiquement abandonné (Sutija et al., 1996). On ne s'est donc pas intéressé à cette application dans le cadre de ce projet.

La fabrication de capteurs représente une des applications les plus prometteuses des électrolytes solides en général et du NASICON en particulier (Janata, 1991). Deux types de capteurs utilisant le NASICON comme électrolyte ont été étudiés, les capteurs d'ions en phase liquide (Kleitz et al., 1987) et les capteurs de gaz. Une revue de la littérature plus étendue de ces derniers est présentée puisque c'est la fabrication de ce type de capteurs qui est en partie à l'origine de ce projet.

La fabrication de capteurs de type potentiométrique à l'état solide pour la détection d'oxydes gazeux remonte au milieu des années 70. Gauthier et Chamberland (1977) ont montré qu'il était possible de construire un capteur de SO_x à partir d'une cellule de concentration utilisant le K_2SO_4 comme électrolyte solide. L'utilisation du NASICON pour la fabrication d'un capteur de SO_x a été rapportée pour la première fois par Maruyama et al. (1985). Par la suite, ils ont utilisé le même principe pour la construction d'un capteur de CO_2 (Maruyama et al., 1987; Saito et Maruyama, 1988). Le principe de fonctionnement d'un tel type de capteur est montré à l'annexe A.

Plusieurs groupes, surtout au Japon et en Allemagne, ont rapporté la fabrication de capteurs de CO_2 utilisant sensiblement les mêmes composantes soit le carbonate de sodium comme élément sensible et le NASICON comme électrolyte solide. Parmi eux, on citera le groupe de l'université Kyushu (Yao et al., 1993; Yamazoe et Miura, 1996), celui de l'université Ehime (Sadaoka et al., 1983 a, b, c) et enfin celui du Max-Planck-

Institut für Festkörperforschung (Maier et al., 1994; Holzinger et al., 1996). Tous ces groupes ont fabriqué des capteurs en utilisant des céramiques ayant entre quelques dizaines de µm et quelques mm d'épaisseur.

Une première approche, qu'on pourrait qualifier d'hybride de technologie de couche mince, a été présentée par le groupe du Batelle-Institute (Chu et al., 1992; Leonhard et al., 1993). Dans celle-ci, on modifie la surface de l'électrolyte de façon à former une couche mince du matériau sensible. Finalement, un capteur de gaz potentiometrique fabriqué entièrement par une technologie de couches minces, en déposant les diverses couches par pulvérisation, a été réalisé par le groupe du LISA (Currie et al., 1994). Bien que la performance de ce dernier soit assez modeste, avec une faible variation de la force électromotrice (quelques mV) en fonction de la pression de CO_2, ça montre la faisabilité de ce type de capteurs.

En plus d'être élevée, la conductivité ionique du NASICON est sélective par rapport à divers cations (Fabry et al. 1988; Damasceno et al. 1992). Ceci fait en sorte que le NASICON peut aussi être utilisé comme membrane dans un système d'électrolyse ou d'électrodialyse à membrane bipolaire pour effectuer la séparation d'un sel en ses composantes acide et base. Ce type de système utilisant des membranes polymères a été décrit par Palleologou et al. (1994).

Un procédé pour la fabrication de membranes ioniques sélectives utilisant des couches épaisses de NASICON a été proposé récemment (Joshi et al. 1994). De plus, l'utilisation comme membrane du NASICON modifié par le remplacement du Zr par une terre rare (Re-NASICON) a aussi été proposé (Sutija et al. 1996; Balagopal et al. 1996). Cependant, il n'y avait eu, jusqu'ici (Izquierdo et al. 1997), aucune étude sur l'utilisation de couches minces de NASICON dans le but de fabriquer des membranes ioniques sélectives.

Chapitre 2
Le dépôt par ablation laser

Un des objectifs de cette étude était d'évaluer la technique de dépôt par ablation laser (DAL) pour le dépôt de couches minces de NASICON. Bien que relativement récente, cette technique n'est pas nouvelle. Les premiers dépôts de couches minces par ablation laser ont été réalisés peu après l'apparition des lasers à rubis (Smith et Turner, 1965). Cependant, ce n'est qu'au cours des dernières années, surtout avec le dépôt de supraconducteurs haute T_c (Dijkkamp et al., 1987), que cette technologie a pris son essor (Cheung et Horwitz, 1992). Cependant, cette technique n'avait jamais été employée pour le dépôt de couches minces de NASICON.

Dans ce chapitre, nous allons décrire brièvement le principe de fonctionnement du DAL. Par la suite, nous nous attarderons sur un des aspects les plus problématiques de cette méthode, et qui freine son expansion, soit la production de particules. Finalement, nous traiterons des avantages et des inconvénients du DAL.

2.1 Principe de fonctionnement du dépôt par ablation laser (DAL)

Le principe de fonctionnement du DAL est relativement simple. Le faisceau d'un laser pulsé est focalisé sur la surface d'une cible composée du matériau que l'on veut déposer sous la forme d'une couche mince. La très forte densité d'énergie incidente sur la cible produit une explosion évaporative qui entraîne l'éjection de matière dans la direction normale à celle-ci. Le nuage, très directionnel, de plasma et de matière émergeant de la cible est appelé plume. Si on place un substrat en face de la cible, la matière éjectée va s'y déposer sous la forme d'une couche mince. Un schéma du principe de fonctionnement du DAL est montré à la figure 2.1.

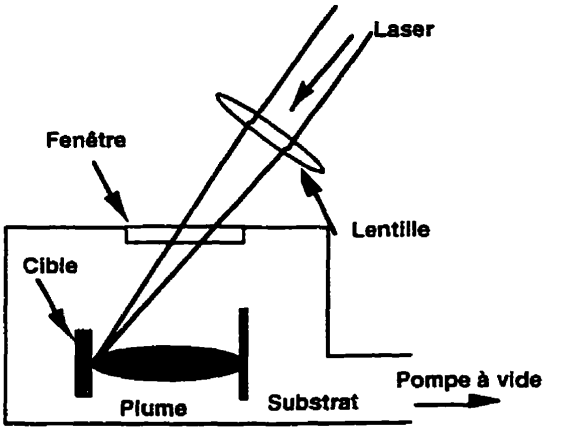


Figure 2.1: Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par ablation laser.

Bien que simple à réaliser d'un point de vue expérimental, les diverses interactions en jeu lors du DAL deviennent très difficiles à traiter lorsqu'il s'agit de le modéliser. Ainsi, des nombreuses études ont été dédiés à la théorie du dépôt par ablation laser (Bäuerle, 1996; Belouet, 1996; Chen et al., 1996; Kelly et Miotello, 1994; Leboeuf et al., 1996; Singh et Narayan, 1990). Quoique plusieurs de ces modèles expliquent assez bien une partie des phénomènes en jeu, aucun ne donne une explication complète à cause de la complexité de l'ensemble du processus.

Pour avoir un aperçu des phénomènes en jeu, on peut diviser l'ensemble du processus de dépôt en trois étapes: 1) interaction laser-matière et émission, 2) transport de la matière vers la cible, 3) germination et croissance. Nous allons passer en revue chacune de ces étapes.

2.1.1 Interaction laser-matière et émission

La première étape du DAL est l'absorption de l'énergie du faisceau laser par la cible et l'émission. Ceci est schématisé à la figure 2.2. L'interaction avec la cible a été traitée en détail par Bäuerle (1996). Dépendant de la longueur d'onde du laser et des propriétés du matériau, des processus photochimiques, photothermiques ou une combinaison des deux peuvent être à l'origine de l'émission. Les processus en jeu sont très rapides et l'émission commence pendant la durée de l'impulsion même pour un laser ayant des

impulsions d'une durée de l'ordre de quelques ns. Le taux d'élévation de la température est donc très grand (de l'ordre de 10^{10} °C/s). Ainsi, tous les éléments atteignent en même temps leur point d'évaporation, ce qui fait en sorte que la composition du matériau évaporé est identique à celle de la cible (évaporation congruente). Ceci est une des caractéristiques les plus intéressantes du DAL et probablement son principal avantage. De plus, le fort taux de collisions au voisinage de la cible ainsi que la re-absorption de l'énergie laser par la matière émise font en sorte qu'il y aie formation d'un plasma. Celui-ci est caractéristique de l'ablation laser.

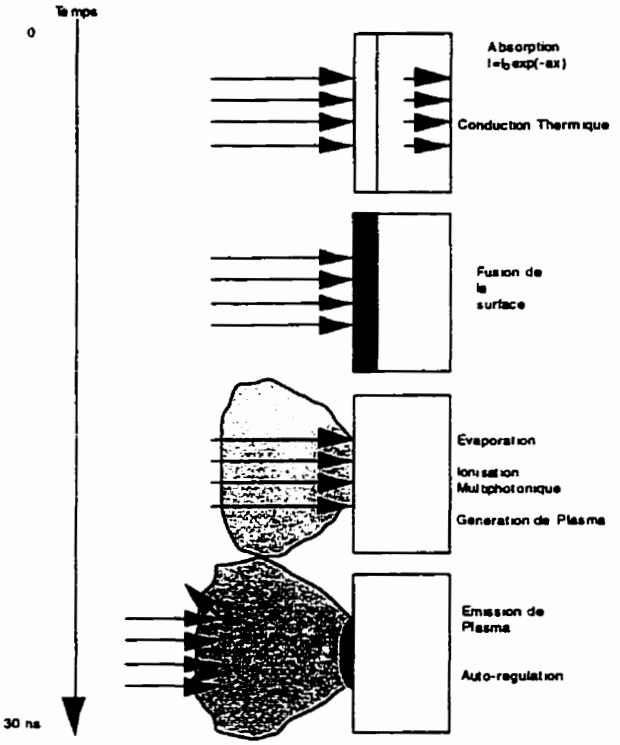


Figure 2.2: Séquence d'absorption et d'émission lors de l'interaction laser cible.

Les diverses modifications que l'impact du faisceau laser entraîne sur la cible ont aussi été étudiées (Foltyn, 1994). Dans le cas où on utilise un laser excimère la longueur de pénétration est très faible étant donné que la radiation dans l'U.V. est fortement absorbée par la plupart des matériaux. Ceci, combiné à la courte durée de l'impulsion, fait en sorte que tout le matériau qui est chauffé est évaporé évitant une modification de la composition du restant de la cible (Cheung et Sankur, 1988). C'est la raison pour

laquelle de nos jours, on emploie essentiellement des lasers ayant des longueurs d'onde dans l'U.V. pour effectuer du DAL.

2.1.2 Transport

Une fois émis, les divers éléments doivent être transportés jusqu'au substrat où a lieu le dépôt. Une des particularités du DAL provient de la façon dont se fait cette expansion. À cause du grand taux d'évaporation instantané, de très nombreuses collisions se produisent au voisinage de la cible. Cette région est appelée couche de Knudsen (Kelly et Dreyfus, 1988). Ces collisions font en sorte que l'émission se fasse d'une façon très directionnelle vers l'avant ce qui lui donne une forme caractéristique de « plume », d'où provient son nom. La distribution angulaire de l'émission se fait en $\sin^n(\Theta)$, où Θ est l'angle par rapport a la normale à la cible. En comparaison, la distribution angulaire de l'émission se fait en $\sin(\Theta)$ dans le cas d'une évaporation purement thermique (Saenger, 1994). L'expansion de la plume selon les deux axes dépend de la géométrie du point de focalisation du laser. L'expansion se fait plus rapidement selon l'axe dont la dimension était la plus petite à l'origine (Singh et Narayan, 1990).

Diverses méthodes comme la photographie rapide, la fluorescence et la spectrométrie de masse ont été utilisées pour analyser les caractéristiques de la plume lors du transport de la matière de la cible vers le substrat (Geohegan, 1994). À puissance moyenne (10^7 W/cm^2), la plume est composée essentiellement d'atomes neutres ayant quelques eV d'énergie cinétique. Si on augmente la puissance, on observe en plus des ions et des électrons avec des énergies allant jusqu'à quelque centaines d'eV. Plus la densité d'énergie laser est élevée, plus le pourcentage de cette deuxième composante de la plume dans l'émission totale est important (Geohegan, 1994). Des particules, plus ou moins nombreuses, sont aussi émises. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un des aspects négatifs du DAL et nous le traiterons plus en détail par la suite.

L'étendue de la plume dépend des divers paramètres utilisés lors de l'ablation laser. Pour estimer l'étendue de la plume en fonction de la pression d'oxygène, on peut utiliser le modèle proposée par Dyer et al. (1990 a, b). Celui-ci considère que les produits d'ablation initialement chauds et à haute pression (près de la zone d'ablation), subissent

une expansion adiabatique et ce jusqu'à ce qu'ils arrivent au repos quand leur pression égale celle de la chambre P_o. Cette distance L_p est donnée par l'expression:

$$L_p = A[(\gamma - 1)E]^{1/3\gamma} P_o^{-1/3\gamma} V_i^{(\gamma-1)/3\gamma} \qquad (2.1)$$

où γ est le ratio moyen de la chaleur spécifique pour les espèces de la plume, E est l'énergie laser couplée aux produits d'ablation et V_i le volume initial occupé par ceux-ci. V_i peut être estimé à partir du produit de la durée de l'impulsion laser, la vitesse initiale d'expansion (typiquement 1×10^6 cm/s (Dyer et al., 1990a)), et la dimension de la région irradiée.

A est un facteur qui tient compte de la géométrie d'émission et il est calculé par l'expression suivante.

$$A = (1 + 1/\tan\theta)\left(\frac{3\tan^2\theta}{\pi\tan\phi + 2\pi\tan\phi\tan\theta}\right) \qquad (2.2)$$

Où θ et ϕ ($\theta < \phi$) sont les angles caractéristiques d'expansion dans les deux directions orthogonales, définis suivant la convention illustrée à la figure 2.3.

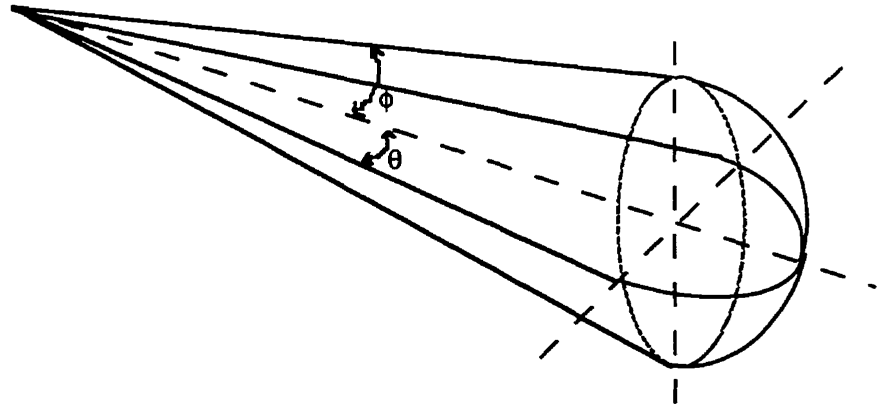


Figure 2.3: Définition des angles ϕ et θ de la formule 2.2.

A partir de l'expression 2.1, on peut voir que pour une géométrie donnée l'étendue de la plume est contrôlée par le rapport entre l'énergie couplée dans les produits d'ablation et la pression de la chambre (E/P_o).

2.1.3 Croissance

Après son émission et transport, les divers constituants de la plume se condensent à la surface du substrat pour former le dépôt. La croissance des couches dans le DAL a été traitée par Metev (1989). Les principales particularités du DAL par rapport aux autres méthodes de dépôt sont l'intermittence et les taux de dépôt instantanés très élevés. En effet, pendant la courte durée de l'impulsion laser on peut atteindre un très grand taux d'évaporation, soit jusqu'à 10^{22} at/cm^2-s comparé à 10^{16} at/cm^2-s pour la pulvérisation. Il a été rapporté que le DAL permet d'obtenir des couches ayant des propriétés équivalentes à celles obtenues par d'autres méthodes mais en utilisant de plus basses températures du substrat (Dieleman et al., 1992).

2.2 Avantages et inconvénients du DAL

Le principal avantage du DAL, outre sa relative simplicité, est qu'il permet d'obtenir des couches minces de céramiques ayant des stoechiométries complexes (Cheung et Sankur, 1988). Ceci est dû au fait que l'évaporation se fait de façon congruente, comme on a déjà mentionné. Jusqu'ici, un très grand nombre de matériaux ont été déposés par ablation laser allant des céramiques supraconductrices aux polymères (Saenger, 1994).

De plus, des couches denses avec une bonne morphologie et une bonne adhérence sont obtenues à des basses températures de substrat (Dieleman et al., 1992). Finalement, on doit aussi signaler que le fait que la source d'énergie est située à l'extérieur de la chambre de dépôt permet de travailler à des hautes pressions de gaz réactif tel l'oxygène. Ceci permet, dans certains cas, de maintenir la bonne composition des éléments volatils dans les couches.

Par ailleurs, la méthode de DAL a aussi certains inconvénients qu'il convient de mentionner. La faible surface recouverte et l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées ont souvent été présentées comme des désavantages de cette technique. Ces effets sont liés à la grande directionalité de l'émission (Saenger, 1994). Cependant, en modifiant de façon appropriée le système de dépôt, des couches homogènes sur des surfaces importantes peuvent être obtenues (Greer, 1992; Greer et Tabat, 1995; Lorenz

et al., 1996; Nagaishi et Itozaki, 1996). Ainsi, Greer et Tabat (1995) ont obtenu des couches avec un maximum de variation de l'épaisseur des couches de 4,6 % sur des substrats de 150 mm de diamètre. L'autre désavantage est la présence de particules sur les couches déposées par ablation laser. Ce problème est beaucoup plus difficile à régler et nous allons le traiter plus en détail.

2.3 Les particules dans le DAL

La génération de particules est souvent mentionnée comme étant le principal problème associé au DAL. De nombreuses études ont été consacrées à l'étude de leur origine et aux méthodes permettant d'en réduire l'importance.

Les particules dans le DAL peuvent être classées en trois catégories dépendant de leur état lors de l'émission de la cible, soient solide, liquide ou gazeux (Bäuerle, 1996). En général, la taille des particules formées à partir de la phase gazeuse sont de l'ordre du nanomètre, tandis que celles des gouttelettes émises à l'état liquide est plutôt de l'ordre de 0.1 à 1 μm et, finalement, les fragments éjectés ont une taille de 1 à 10 μm (Bäuerle, 1996).

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour décrire l'émission de particules (Chen, 1994). Parmi ceux-ci, les principaux sont: 1) l'expulsion par des chocs thermiques des parties ou des protubérances qui se trouvent à la surface de la cible et qui proviennent de son irrégularité ou bien sont formées au cours de l'irradiation laser précédente (Kautek et al., 1990). 2) l'expansion rapide des bulles de gaz piégées à l'intérieur de la cible pendant l'irradiation laser qui causent l'éjection de parties de la surface (Cheung et Sankur, 1988); 3) éclaboussures à partir de la couche fondue causées par du chauffage sous-surfacique ou par la pression de recul créé par l'évaporation (Chan et Mazumder, 1987; Brailovsky et al., 1995; Proyer et al. 1996) 4) condensation à partir de la vapeur due à la sur-saturation (Bäuerle, 1996); 5) instabilités hydrodynamiques de la couche fondue (Brailovsky et al., 1995).

Dans ce qui suit, nous allons examiner le modèle d'émission de gouttelettes par des instabilités hydrodynamiques (Bäuerle, 1996; Brailoovsky et al., 1995) qui, comme on le

verra par la suite, semble bien expliquer la présence de particules dans le cas du dépôt de NASICON.

Ce modèle s'attarde surtout sur l'origine des gouttelettes de forme sphérique et de taille variant de 0,01 à un peu plus que 1 μm et qui semblent inhérentes au DAL. Les divers types d'instabilités qui sont à l'origine des particules sont illustrées à la figure 2.4:

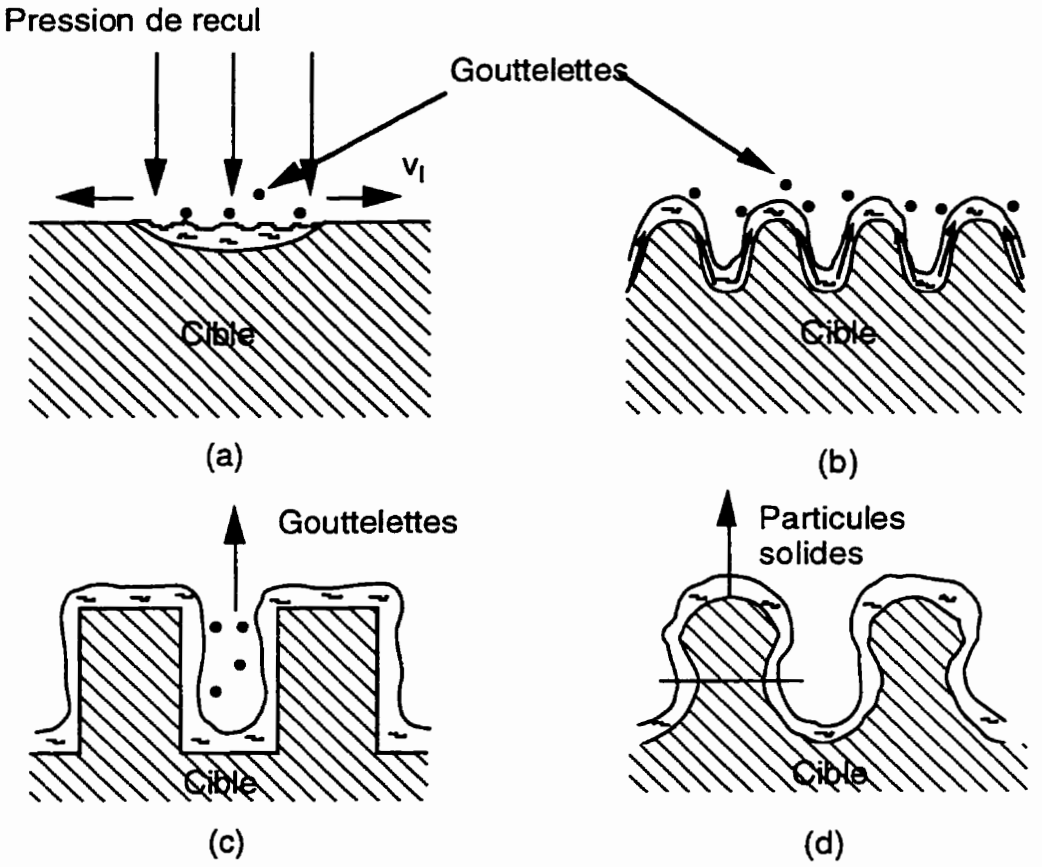


Figure 2.4: Les divers types d'instabilités hydrodynamiques à l'origine de l'émission de particules dans le dépôt par ablation laser (Bäuerle, 1996). Les divers mécanismes d'émission (a-d) sont décrits dans le texte.

a) La pression de recul et l'expansion de la vapeur de la plume génèrent une vitesse latérale (v_l) à l'interface vapeur-liquide. Ceci cause des instabilités de Kelvin-Helmholtz et l'excitation d'ondes capillaires de surface. Si l'énergie laser est suffisante, des gouttelettes d'une taille caractéristique de 10 à 100 nm sont formées même avec une seule impulsion laser.

b) Après la première impulsion, la surface resolidifiée conserve la rugosité causée par les ondes capillaires. Aux intensités laser utilisées généralement pour l'ablation laser, seulement une fine couche à la surface est fondue à chaque impulsion. Le mouvement du liquide vers l'extérieur des creux (plus chauds) augmente ces rugosités et crée des forces centrifuges près des sommets. Ceci résulte en des instabilités de Rayleigh-Taylor et dans la formation de gouttelettes qui ont, encore une fois, des tailles de l'ordre de 10 à 100 nm.

c) Avec l'accumulation d'impulsions, les irrégularités deviennent de très grande amplitude. La vitesse du liquide dirigé le long des parois vers le sommet augmente, ce qui provoque d'autres instabilités de Kelvin-Helmholtz et l'éjection de gouttelettes qui, cette fois, auront une taille variant de 10 nm à environ 1 μm.

d) L'augmentation de ces irrégularités peut finir par causer un amincissement de la base et l'éjection de particules solides ayant des tailles de 0,1 à plusieurs μm de diamètre.

La vitesse des particules éjectées a été mesurée par plusieurs groupes (Chen, 1994; Dupendant et al., 1989; Lubben et al., 1985). La vitesse moyenne de ces particules est de 1×10^4 cm/s et est inversement proportionnelle à leur taille (Lubben et al., 1985). La vitesse des particules est inférieure à celle des atomes émis qui elle est de l'ordre de $1,5 \times 10^6$ cm/s (Lubben et al., 1985).

Dans certains cas, la composition des particules est la même que celle de la couche mince ou de celle de la cible (Chen, 1994). Cependant, ceci n'est pas nécessairement vrai dans tous les cas, comme il a été montré dans d'autres études (Misra et Palmer, 1991). Par ailleurs, les gouttelettes semblent être polycristallines (Chen, 1994)

La longueur d'onde du laser a été identifiée comme étant le paramètre qui affecte le plus la production de particules (Chen, 1994; Senkur, 1988; Tcheliebou, 1996). Plus grande est la longueur d'onde utilisée, plus le nombre et la dimension des particules est important (Koren et al., 1989). La principale cause de la variation du nombre de particules générées en fonction de la longueur d'onde laser est la différence du coefficient d'absorption (Kautek et al., 1990).

Pour un matériau et une longueur d'onde donnés, la densité d'énergie incidente sur la cible est le paramètre qui a la plus grande influence sur la qualité des dépôts (Misra et Palmer, 1991; Schilling et al., 1993). Dans le cas des dépôts de céramiques, le nombre de particules augmente avec la densité d'énergie (Misra et Palmer, 1991). Cependant, dans le cas de métaux, on a observé une diminution du nombre de particules en fonction de la densité d'énergie (Van de Riet et al, 1993). Cette différence peut s'expliquer par l'écart important entre les conductivités thermiques de ces deux types de matériaux (Van de Riet et al, 1993).

Un autre paramètre ayant été identifié comme affectant la densité de particules est la dimension du point de focalisation sur la cible. Ainsi pour une même densité d'énergie, plus de particules sont produites pour un point focal de plus faibles dimensions (Blanck et al., 1992).

Plusieurs techniques ont été proposées pour réduire la densité de particules dans les dépôts (Chen, 1994; Sankur, 1988). Parmi celles-ci: l'utilisation de vannes tournant à haute vitesse ou de filtres mécaniques (Kuba et Sugihars, 1996; Pechen et al., 1995); l'utilisation de deux faisceaux laser soit pour créer une zone libre de particules (Gorbunov et al., 1996), soit pour faire fondre la surface de la cible juste avant l'ablation (Witanachchi et al., 1995); le dépôt hors-axe (substrat placé parallèle à la cible) (Holzapfel et al., 1992; Inoue et al., 1996). Malheureusement, aucune de ces techniques n'élimine toutes les particules et les conditions idéales de dépôt peuvent varier d'un matériau à un autre.

Chapitre 3
Techniques de dépôt et de caractérisation

Nous allons tout d'abord décrire le système de dépôt qui a été conçu et monté pour la réalisation de ce projet. Ensuite, nous décrirons le mode de fabrication des cibles de NASICON ainsi que leurs propriétés. Finalement, nous passerons en revue les diverses techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet.

3.1 Le système de DAL du Laboratoire des Procédés Laser

La première étape dans la réalisation de ce projet a été le design et la mise au point du système de dépôt par laser. La figure 3.1 schématise notre système de dépôt. Celui-ci est composé des éléments suivants:

1. Un laser excimère modèle RX100 de MPB. Le laser est équipé optiquement pour émettre à 248 nm, soit la ligne d'émission du KrF. La durée de l'impulsion est de l'ordre de 30 ns et l'énergie maximum est de 200 mJ. Le taux de répétition peut être déterminé à 12, 30 ou 60 Hz à partir du contrôleur du laser, ou être varié de façon continue entre 0 et 60 Hz à partir d'un contrôleur externe.

2. Un atténuateur modèle AT 4030 de Optec. La transmission peut être variée de façon continue entre 95 et 0 %.

3. Des miroirs de silice fondue recouverts d'une couche réfléchissante diélectrique ayant une réflexivité à 45 ° et pour une longueur d'onde de 248 nm de ~98 %.

4. Une lentille de silice fondue ayant une distance focale de 30 cm et une transmission de 90 % à 248 nm.

5. Un joulemètre modèle ED-200 de Gentec.

6. Une chambre à vide évacuée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire modèle PPN 060 de Balzers. Après étuvage, la pression de base du système est de ~1 x 10^{-8} Torr. La chambre est équipée d'un porte-cibles multiple (4 cibles) dans lequel on peut faire tourner les cibles entre 0 et 12 r.p.m. Le système est aussi équipé de plusieurs ports utilisés pour l'entrée du faisceau laser, l'observation, la mesure de la pression, l'entrée des gaz et d'autres mesures qui peuvent être faites le cas échéant.

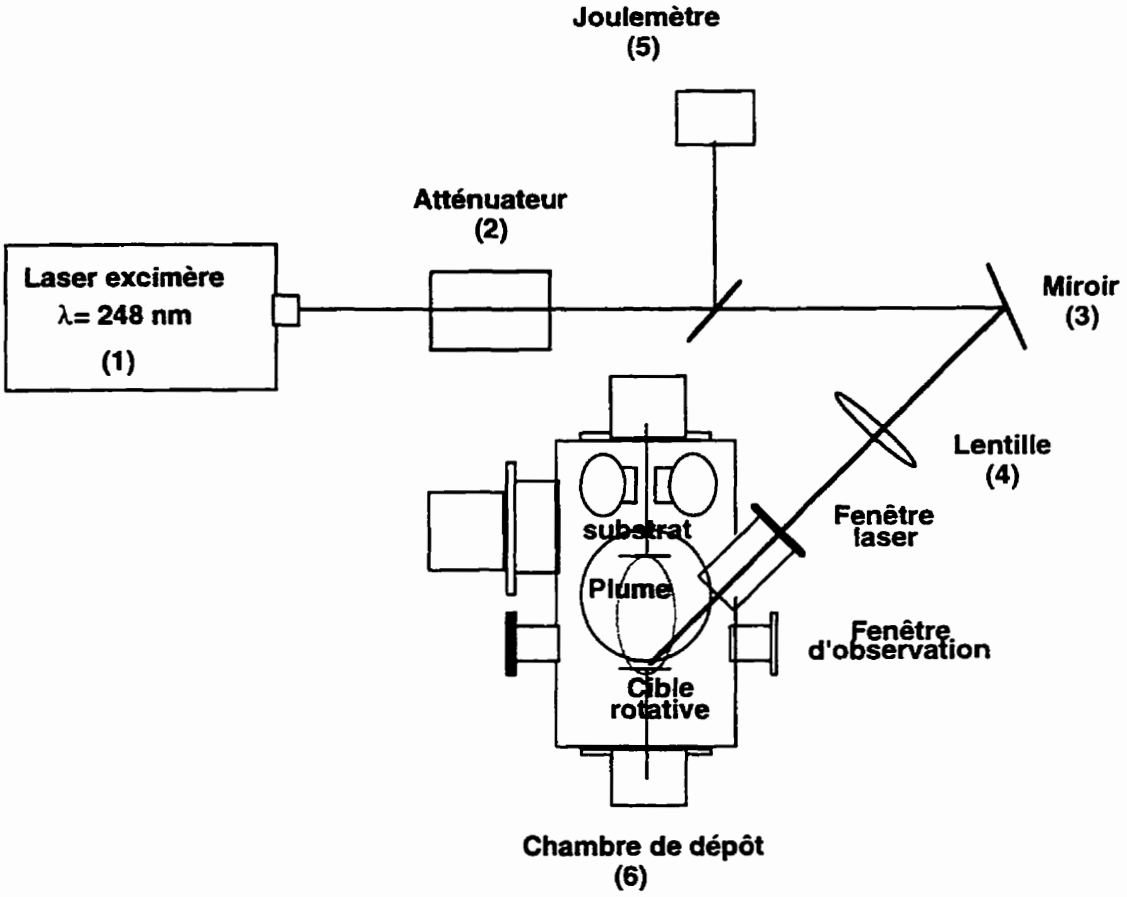


Figure 3.1: Système de dépôt par ablation laser du LPL.

La procédure pour effectuer un dépôt est la suivante: après avoir monté la cible, on introduit le substrat dans la chambre qui est ensuite pompée jusqu'à une pression de $\leq 10^{-6}$ Torr. La cible est mise en rotation et on introduit un gaz si désiré. Finalement, le laser est mis en opération.

La vitesse de rotation de la cible était de ~10 r.p.m. au cours de toutes nos expériences. Le taux de répétition du laser fut conservé constant à 30 Hz pour la plupart des dépôts. L'énergie incidente sur la lentille est contrôlée par l'atténuateur tandis que la dimension de la tache de focalisation sur la cible est contrôlée en ajustant la distance cible-lentille.

La densité d'énergie incidente sur la cible est calculée à partir de la mesure de l'énergie (corrigée par les facteurs de transmission de la lentille et de la fenêtre d'entrée de la chambre), et de l'aire de la tache de focalisation. Cette dernière est mesurée en plaçant du papier thermique à la place de la cible.

Dans la plupart des cas, les substrats étaient des pastilles de Si recouvertes d'une couche de 180 nm de nitrure de silicium (Si_3N_4/Si). Préalablement au dépôt, les substrats étaient rincés avec de l'acétone du propanol et de l'eau déionisée. On a aussi fait des dépôts sur des polymères de type Raipore R-4010 pour la fabrication de membranes ioniques.

3.2 Les cibles de NASICON

Pour faire du DAL, il faut avoir une cible du matériau à déposer. Dans le cas présent, puisque les cibles de NASICON ne sont pas disponibles commercialement il a fallu les fabriquer.

La plupart des cibles utilisées au cours de ce projet ont été fabriquées au LISA. Un grand nombre de cibles ayant des compositions et des propriétés différentes ont été utilisées pour le dépôt des couches minces de NASICON. La description qui suit correspond aux conditions de fabrication des cibles utilisées pour déposer la majorité des couches étudiées dans la suite de ce document.

Les composés de départ sont des poudres de silicate de zirconium ($ZrSiO_4$) dont la pureté est de 99% (Cerac) et de phosphate de sodium hydraté (Na_3PO_4-12 H_2O) d'une pureté de plus de 98% (Omega Inc.). Le Na_3PO_4 était déshydraté pendant 48 heures puis la quantité de réactifs nécessaire pour obtenir la composition désirée du NASICON (généralement x = 2) sont pesés. Les poudres étaient mélangées puis broyées dans un mortier pendant 2 heures. Ensuite, pour réduire davantage la taille des grains, le mélange

était broyé à l'aide de billes de ZrO_2 dans un tube de plastique en rotation pendant 24 h. Des pastilles de 25 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épais sont formées dans une presse à froid. La pression optimale est de 60MPa.

Les pastilles sont maintenues à 100 °C pendant 24 h dans un creuset d'alumine. Ensuite, elles sont frittées à 1250 °C pendant 12 h. Une fois refroidies à température ambiante, les pastilles obtenues sont écrasées, moulues et broyées d'abord au mortier puis à l'aide des billes de ZrO_2 comme à l'étape précédente. La poudre très fine ainsi obtenue est à nouveau pressée sous forme de pastilles à 60MPa. Finalement, un nouveau frittage à 1200 °C durant 24 h est effectué. On obtient ainsi des cibles ayant un diamètre de 25 mm et une épaisseur d'environ 2,5 mm.

Une autre cible de NASICON a été obtenue de M. P. Fabry de l'institut National Polytechnique de Grenoble. Celle-ci a été fabriquée par une méthode sol-gel selon la procédure décrite par Perthuis et Colomban (1984). Cette méthode permet de produire des poudres ayant des grains de plus petite taille. Celle-ci permet de fabriquer des céramiques plus denses à plus basse température. Cette cible a été obtenue dans la phase finale de notre étude.

3.3 Techniques de caractérisation physico-chimique

La caractérisation des couches a été réalisée par une batterie de techniques. La spectroscopie des électrons émis par rayonnement X (XPS), a été utilisée pour mesurer de la composition des couches. La microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique par transmission (MET) et la microscopie de la force atomique (AFM) ont été utilisées pour étudier la morphologie. La diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée pour l'étude de la cristallographie.

3.3.1 Spectroscopie des photo-électrons émis par rayonnement X (XPS).

La spectroscopie des photo-électrons émis par rayonnement X (XPS), aussi connue comme ESCA, est une technique d'analyse de surfaces qui consiste à irradier la surface

de l'échantillon que l'on veut mesurer avec un faisceau de rayons X d'énergie connue, généralement 1256,6 eV (Mg K_α) ou 1486,6 eV (Al K_α). Des électrons sont émis par le matériau à des énergies cinétiques caractéristiques des éléments qui le composent (Briggs et Seah, 1983).

Une analyse quantitative peut être réalisée à partir de la section efficace d'émission ou bien à partir de facteurs de sensibilité provenant de tables publiées. Dans cette étude, nous avons utilisé les facteurs publiés par Briggs et Seah (1983). Ces facteurs, pour les éléments composant le NASICON, sont les suivants: Na 1s= 2,3; Zr 3d= 2,1; Si 2p= 0,27; O 1s = 0,66; P 2p = 0,39. Nous avons vérifié que ces facteurs de sensibilité s'accordaient bien avec notre système (VG ESCALAB Mk II) en mesurant des matériaux dont on connaît la composition comme du SiO_2, $ZrSiO_4$ Na_3PO_4 et ZrP_2O_7. Cependant, une incertitude subsiste sur les valeurs obtenues. Ainsi, on estime qu'une différence de $\pm$ 2 % at. dans la concentration d'un des éléments est à l'intérieur de l'erreur expérimentale et n'est pas vraiment significative.

Les couches analysées ont été exposées à l'air entre le dépôt et l'analyse et le contenu en carbone observé était toujours de 5 à 10 % at. Cette contamination pouvait être facilement enlevée par une légère pulvérisation avec des ions d'argon. Cette contamination est donc uniquement due à l'adsorption d'hydrocarbures atmosphériques et n'influence pas la composition du reste de la couche. Étant donné que la pulvérisation à l'argon appauvrit la couche en Na et P nous avons préféré l'éviter dans la plupart des cas et calculer les concentrations sans tenir compte du carbone.

En plus de l'information quantitative, les mesures XPS nous donnent une information sur les liaisons entre les divers atomes du matériau. Cette information provient de la variation de l'énergie de liaison des électrons de coeur en fonction de l'état de valence de l'atome. Cette information a été utilisée pour essayer de comprendre la différence dans la structure chimique du NASICON cristallin et amorphe.

3.3.2 Diffraction des rayons X (XRD)

Selon la loi de Bragg, des pics de diffraction dus à une interférence constructive apparaissent quand la distance entre les plans correspond à:

$$\sin\Theta = \frac{n\lambda}{2d} \tag{3.1}$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation X, d est la distance entre les plans, et Θ l'angle de diffraction.

Cette technique est à la base de la caractérisation cristallographique. Pour étudier les couches minces, nous avons utilisé la méthode de Debye-Scherrer avec une configuration à angle rasant. Dans cette configuration, l'angle d'incidence du rayonnement X est gardé constant et l'angle de détection est varié. En utilisant des angles d'incidence très faibles, on maximise le signal provenant de la surface, ce qui est essentiel dans le cas des couches minces. Dans nos mesures nous avons utilisé un angle de 1°.

L'instrument utilisé est un diffractomètre Siemens D-500. Cet instrument est équipé d'un logiciel d'analyse de spectres (EVA) qui contient la banque de spectres du JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), ce qui facilite l'identification cristallographique du matériau étudié.

3.3.3 Techniques de microscopie

Pour caractériser la morphologie des couches de NASICON, nous avons utilisé les techniques de microscopie suivantes:

La microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope Philips XL 20. Ce microscope est aussi équipé d'un système Link (Oxford Pentaflet) pour l'analyse chimique par spectroscopie de la dispersion en énergie (EDS).

La microscopie électronique à transmission (MET) à été réalisée sur un instrument Philips CM 30. La complexité de la préparation des échantillons devient, dans ce cas, le facteur limitatif et c'est pourquoi nous n'avons étudié qu'un nombre très limité d'échantillons avec cette technique.

La microscopie à force atomique (AFM) à été réalisée sur un instrument TopoMetrix TMX 2010. A l'aide de cette technique, on peut obtenir de très grandes résolutions dans l'étude de la morphologie de la surface, sans la complexité de la préparation des échantillons de la MET.

3.3.4 Mesures d'épaisseur et taux de dépôt

Les mesures d'épaisseur ont été faites avec un profilomètre (Dektak 3030 ST). Afin de créer une marche sur la couche, pour faire la mesure d'épaisseur, une petite section du substrat, située près de son centre, était masquée avec un ruban adhésif en cuivre. Les taux de dépôt ont été calculés à partir de l'épaisseur totale des couches et du nombre d'impulsions laser ayant servi à les déposer. Les taux présentés dans cette étude sont donc des taux moyens de dépôt.

3.4 Techniques de caractérisation électrique

La caractérisation électrique des couches minces de NASICON a été réalisée à l'aide de la méthode de la spectroscopie d'impédance (SI). Depuis la première étude par SI d'un électrolyte solide par Bäuerle (1969), cette technique de mesure est devenue une des plus utilisée dans l'étude des conducteurs ioniques solides. Puisque cette technique de mesure n'est pas très courante en physique du solide, nous allons en faire une description un peu plus détaillée. Par la suite, le montage utilisé lors de nos mesures sera décrit.

3.4.1 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (SI) consiste à appliquer un signal alternatif, généralement sinusoïdal au matériau dont on veut étudier les propriétés et mesurer sa réponse. La fréquence du signal est variée entre les mHz et les MHz. A partir de l'analyse de la réponse, on peut évaluer les propriétés de transport et même déterminer la microstructure (Macdonald, 1987).

Examinons de plus près comment fonctionne la SI. Soit un circuit électrique composé d'une résistance R_1 en série avec une combinaison d'une résistance R_2 et d'une capacité C en parallèle (R_2 || C) tel que montré à la figure 3.2.

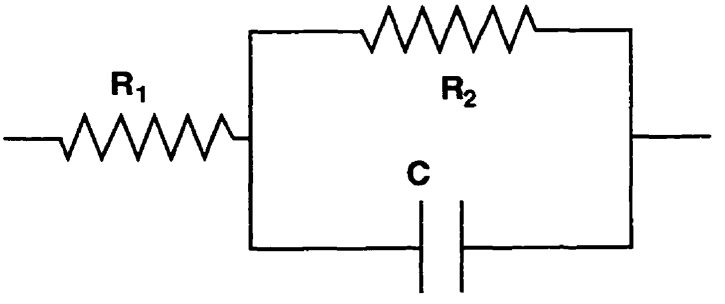


Figure 3.2: Circuit test pour la mesure d'impédance.

Voyons quelle sera la réponse d'un tel circuit à une excitation sinusoïdale. L'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence et égale à R. L'impédance d'une capacité (C) à laquelle on applique une différence de potentiel sinusoïdale de fréquence radiale ω est la suivante:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \tag{3.2}$$

En insérant cette expression dans celle de l'impédance totale du circuit illustré à la figure 3.2, on obtient l'expression suivante:

$$Z_{tot}(\omega) = R_2 + \frac{R_1}{1+(\omega C R_1)^2} - j\frac{\omega C R_1^2}{1+(\omega C R_1)^2} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \tag{3.3}$$

En isolant la fréquence dans l'expression de la partie réelle de l'impédance totale et en la remplaçant dans la partie imaginaire, on obtient la relation suivante (la dépendance en ω est sous-entendue):

$$Z''^2 = R_1(Z' - R_2) - (Z' - R_2)^2 \tag{3.4}$$

Après quelques manipulations, cette expression prend finalement la forme suivante:

$$\left(Z'(\omega) - \frac{R_1 + 2R_2}{2}\right)^2 + Z''(\omega)^2 = \frac{R_1^2}{4} \tag{3.5}$$

On reconnaît l'équation d'un cercle de rayon $\frac{R_1}{2}$ centré sur $\frac{R_1 + 2R_2}{2}$. On remarque aussi que l'impédance dépend de la fréquence radiale: pour une fréquence ω, correspondra un couple (Z', Z'') se trouvant sur ce cercle. On peut comprendre facilement, en examinant le circuit de la figure 3.2, la signification du demi cercle. À basse fréquence, la capacité agit comme un circuit ouvert, l'impédance correspond donc à celle des deux résistances en série. À haute fréquence, la capacité agit comme un court-circuit, la résistance R_1 est la seule à contribuer à l'impédance totale. Pour les fréquences intermédiaires, l'impédance a une partie réelle et une partie imaginaire. On appelle diagramme de Nyquist la courbe de Z'' en fonction de Z' (figure 3.3).

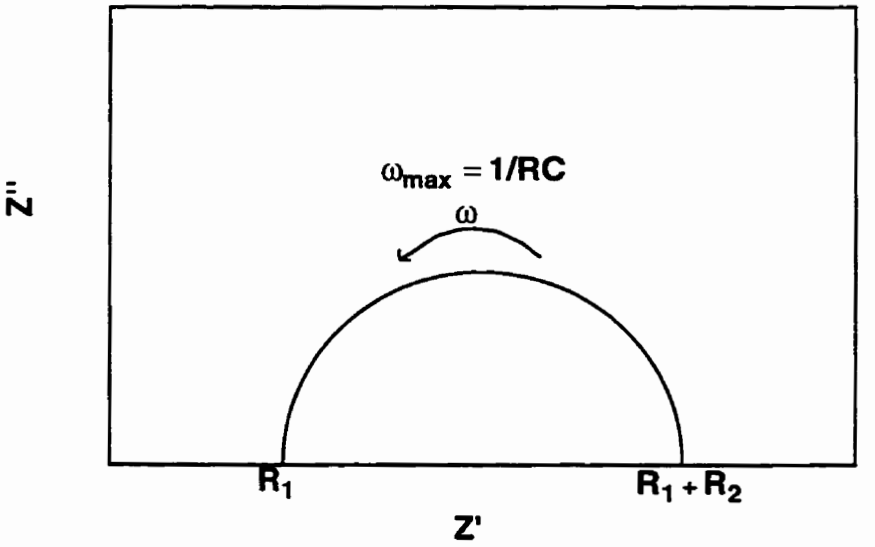


Figure 3.3: Diagramme de Nyquist pour le circuit de la figure 3.2.

Le point où le demi-cercle intercepte l'axe Z' du côté des hautes fréquences donne la valeur de R_1 et l'interception du côté des basses fréquences se fait à $R_1 + R_2$. La capacité peut être calculée à l'aide de la résistance au maximum du demi-cercle R_{max} et de sa fréquence ω_{max} par:

$$\omega_{max} = \frac{1}{RC} \tag{3.6}$$

Si on varie les valeurs relatives des éléments existants ou si on ajoute d'autres éléments au circuit de la figure 3.2 on aura les résultats suivants:

1) Si $R_2 >> R_1$, seulement la première partie du cercle pourra être observée (figure 3.4 a)

2) Si on ajoute une deuxième combinaison R ‖ C en série avec la première un deuxième demi cercle apparaît dans le diagramme de Nyquist (figure 3.4 b). Les deux demi cercles seront plus ou moins bien séparés dépendant des valeurs relatives des résistances et capacités. Pour qu'ils ne se superposent pas, il faut qu'il y aie une différence d'au moins deux ordres de grandeur dans leurs constantes de temps ($\tau = RC$).

3) Si on ajoute uniquement une capacité en série avec le circuit de la figure 3.2, une droite verticale apparaît du coté des basses fréquences (figure 3.4 c), car seulement la partie imaginaire de l'impédance augmente, à mesure que la fréquence diminue, pour une capacité.

4) Si on ajoute des combinaisons R-C tel que montré sur la figure 3.4 d (impédance de Warburg) ou d'autre types de combinaisons, une droite avec un angle apparaît dans le diagramme de Nyquist du côté des basses fréquences. L'angle dépendra du type d'élément. Il sera de 45 ° pour une impédance de Warburg et d'un angle quelconque pour d'autres types de combinaisons.

5) Si on ajoute une capacité en parallèle avec le circuit de la figue 3.2, un deuxième demi cercle apparaît du coté des hautes fréquences. L'interception de ce demi cercle avec l'axe réel se fait à zéro (figure 3.4 e).

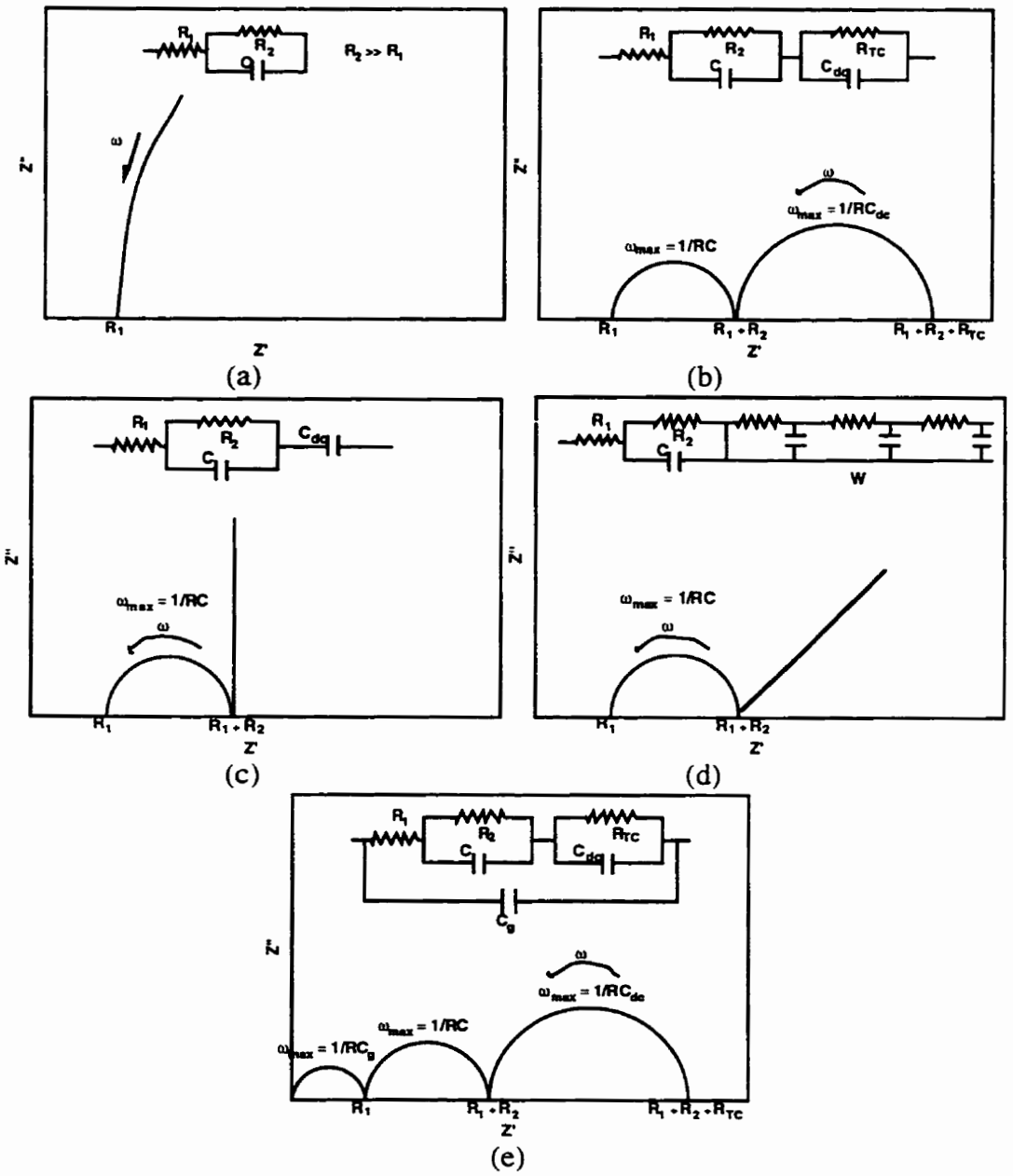


Figure 3.4: Diagrammes de Nyquist pour divers circuits équivalents (pour les explications se référer au texte).

3.4.2 Étude d'un électrolyte solide à l'aide de la spectroscopie d'impédance

Le modèle des circuit équivalents peut nous servir dans l'étude des électrolytes solides. Un conducteur ionique solide polycristallin placé entre deux électrodes peut être modélisé comme un ensemble de blocs avec des espaces entre eux tel que montré à la figure 3.5 (Irvine et al., 1990).

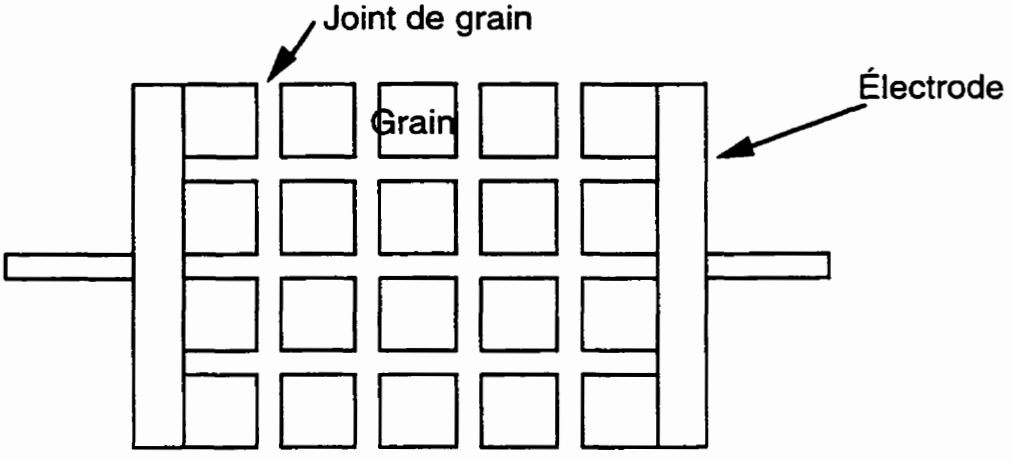


Figure 3.5: Modèle d'un électrolyte polycristallin placé entre deux électrodes.

Le comportement électrique d'un tel modèle peut être représenté par une combinaison de capacités et résistances comme celles présentées à la section précédente. La conduction à l'intérieur des blocs donne lieu à une résistance R_1. Dans un matériau polycristallin ceci représente la résistance à l'intérieur des grains, correspondant à la résistance intrinsèque de l'électrolyte.

L'impédance entre les diverses blocs peut être modélisée par une résistance en parallèle avec une capacité. Cette dernière provient de l'accumulation de charges qui à lieu aux interfaces à cause de la discontinuité dans le matériau. A l'intérieur d'un électrolyte polycristallin, ceci correspond à la conduction intergranulaire, faisant apparaître un demi-cercle dans le diagramme de Nyquist.

À l'interface électrolyte-électrodes, il y a une autre discontinuité dont l'impédance peut être modélisée par un élément R || C. Dans ce cas, on parle d'une résistance au transfert

de charges (R_T) et d'une capacité de double couche (C_{dc}) (Armstrong et Todd, 1995). Dépendant de la nature de l'électrolyte et de l'électrode, cette interface peut avoir des comportements électriques différents. Si on a une interface parfaitement bloquante, pas de transfert de charges, elle peut être modélisée par une capacité uniquement et alors une droite verticale du côté des basses fréquences apparaît sur le diagramme de Nyquist comme à la figure 3.4 c. Par contre, si l'interface n'est que partiellement bloquante, cela donne origine à un deuxième demi-cercle comme à la figure 3.4 b.

Un électrolyte solide peut donc être modélisé à partir d'un circuit équivalent composé de capacités et de résistances dont la réponse tracée sur un diagramme de Nyquist serait une série de demi-cercles correspondant aux divers phénomènes de conduction dans le matériau. Ceci est représenté à la figure 3.6. Puisque chacun des processus associés aux demi-cercles peut être activé thermiquement et suit une droite d'Arrhenius (Choudhary et al., 1980), la mesure de l'impédance en fonction de la fréquence et de la température nous permet de déterminer une énergie d'activation pour chacun de ces processus.

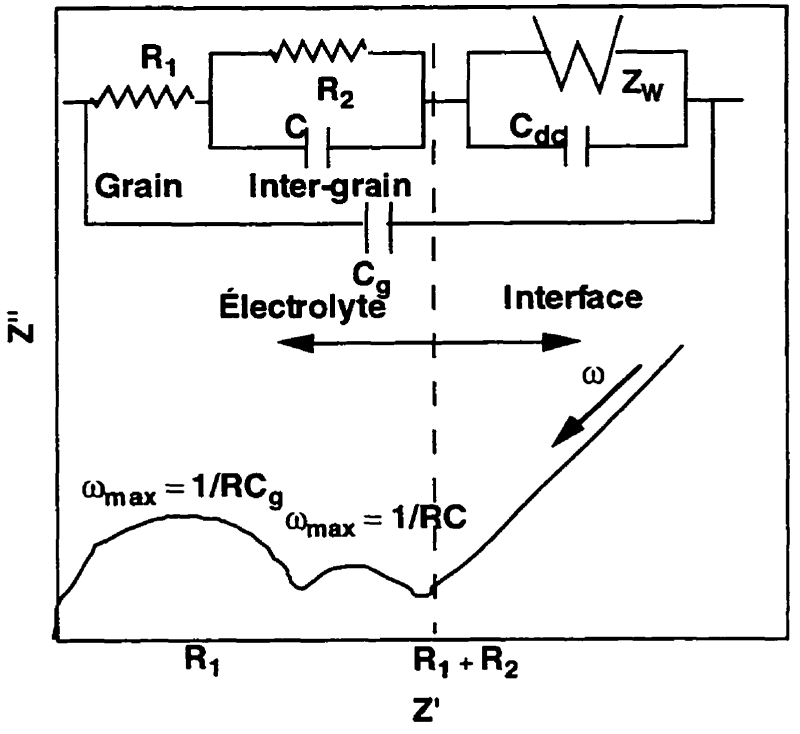


Figure 3.6: Circuit équivalent et diagramme de Nyquist pour un électrolyte ayant une impédance de Warburg (Z_w).

3.4.3 Procédure pour les mesures d'impédance

Pour effectuer les mesures d'impédance complexe, nous avons utilisé un système composé d'un détecteur synchrone (Standford SRS 830) couplé à un potentiostat-galvanostat (EG&G 263). L'acquisition des mesures se fait automatiquement à l'aide d'un logiciel écrit par M. Adamcik du LISA. Les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont mesurées pour des fréquences allant de 0.01 Hz à 100 kHz en appliquant un signal sinusoïdal de 0,1 V.

Pour fabriquer les électrodes, une couche de ~100 nm de Pt est pulvérisée à travers un masque métallique à la surface du NASICON. Des rectangles de 1,5 x 6 mm^2 espacés de 1,5 mm sont ainsi formés. Dans certains cas, on a déposé le NASICON sur des électrodes de Pt déjà déposés sur le substrat en prenant soin de laisser une partie des électrodes à découvert pour faire les contacts.

Pour faire la mesure, l'échantillon est mis sur une plaque chauffante placée sous une station de test sous pointes. Les contacts sont faits avec des pointes de tungstène abaissées sur les rectangles de Pt. La température était régulée avec un contrôleur de marque Omega (CN 390).

La résistivité est calculée à partir de la résistance de l'électrolyte, déterminée comme décrit à la section précédante, et de la formule:

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \tag{3.7}$$

R est la résistance mesurée, ρ est la résistivité, ℓ est la distance entre les électrodes soit 1,5 mm et A est l'aire de la section dans laquelle se fait la conduction, soit la longueur de l'électrode (6 mm) fois l'épaisseur de la couche de NASICON.

Chapitre 4
Dépôt par ablation laser de NASICON

Comme on a vu au chapitre 2, le principe de fonctionnement du DAL est très simple. En fait, il suffit d'envoyer un faisceau laser d'énergie suffisante sur une cible formée du matériau à déposer. En plaçant un substrat en face de cette cible on aura un dépôt. Cependant, la production de couches minces de bonne qualité requiert une étude approfondie des divers paramètres de dépôt qui influencent les propriétés de ces couches.

Dans ce chapitre nous allons commencer par étudier les taux de dépôt des couches minces de NASICON produites par DAL. Ensuite on va traiter des problèmes des particules ainsi que de l'homogénéité des couches.

4.1 Propriétés des cibles de NASICON

Avant de passer au dépôt des couches minces de NASICON, il nous faut étudier les propriétés de la cible. En effet, comme nous le verrons, celles-ci ont une grande influence sur les propriétés des couches déposées. Pour comprendre cette influence plusieurs propriétés des cibles telles la densité, la structure cristalline, la composition et l'absorption optique ont été mesurées pour les deux types de cibles employés lors de cette étude soit, celles fabriquées au LISA et celle provenant de Grenoble.

4.1.1 Cibles fabriquées au LISA

Ces cibles ont été fabriquées selon la méthode décrite à la section 3.2. La densité des cibles a été mesurée en calculant leur volume à partir de la mesure de leur diamètre et de leur épaisseur puis en mesurant leur masse. La densité de ces cibles variait entre 2,5 et 2,85 g/cm^3 dépendant de la durée et de la température de recuit. Ceci représente une densité équivalente à environ 77 à 87 % de la densité théorique du NASICON de composition x = 2 qui est de 3,27 g/cm^3 (Hong, 1976).

A la figure 4.1, on voit une photo MEB montrant la surface typique de l'une de ces cibles. On observe que celle-ci n'est pas très régulière et est formée de grains relativement espacés. Ceci explique sa faible densité.

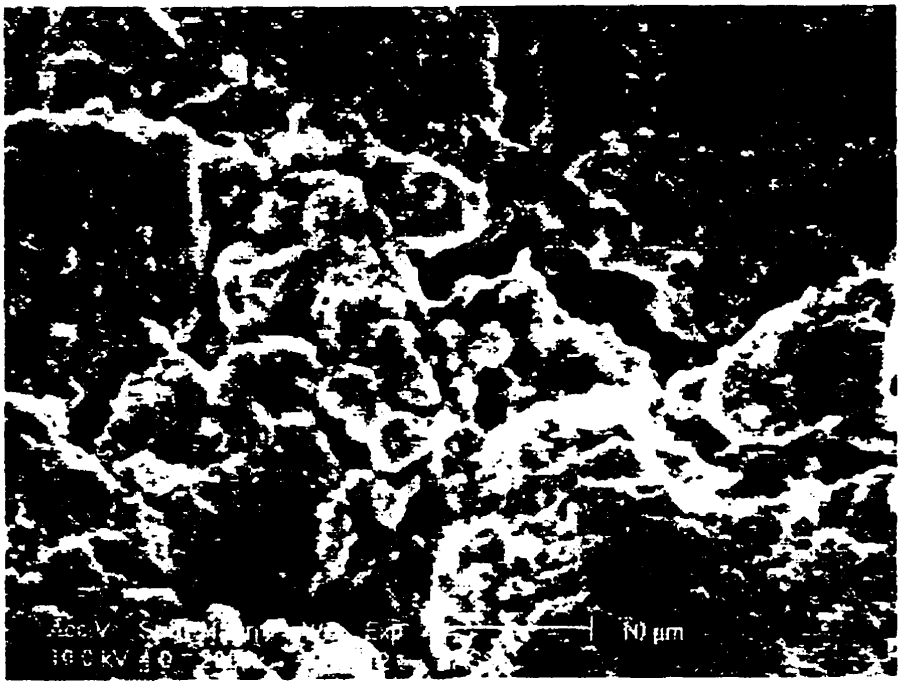


Figure 4.1: Surface d'une cible fabriquée au LISA avant polissage.

La cristallographie de ces cibles a été étudiée par XRD. La figure 4.2 montre le spectre de diffraction typique pour une de ces cibles. L'analyse de ce spectre permet de trouver que la cible est composée principalement de NASICON. Nous observons cependant la présence de pics supplémentaires dans le spectre qui peuvent être associés à la présence de phases résiduelles. L'analyse de ces pics permet d'identifier la présence de ZrO_2, ce qui est assez souvent observé dans le NASICON (Gordon et al., 1981). Il reste cependant des pics supplémentaires qui ne peuvent être associés à aucune de ces deux phases. En comparant la position de ces pics avec celles des pics principaux mesurés pour une cible de phosphate de sodium (Na_3PO_4), figure 4.3, on peut déduire que cette dernière phase est présente, en faible quantité, dans nos cibles. Cette phase résiduelle pourrait résulter d'une partie des réactifs de départ qui n'ont pas réagi ou bien être formée lors du refroidissement à cause d'un excès de Na et de P. Nous verrons plus tard l'influence de la présence de cette phase sur les dépôts de couches minces de NASICON.

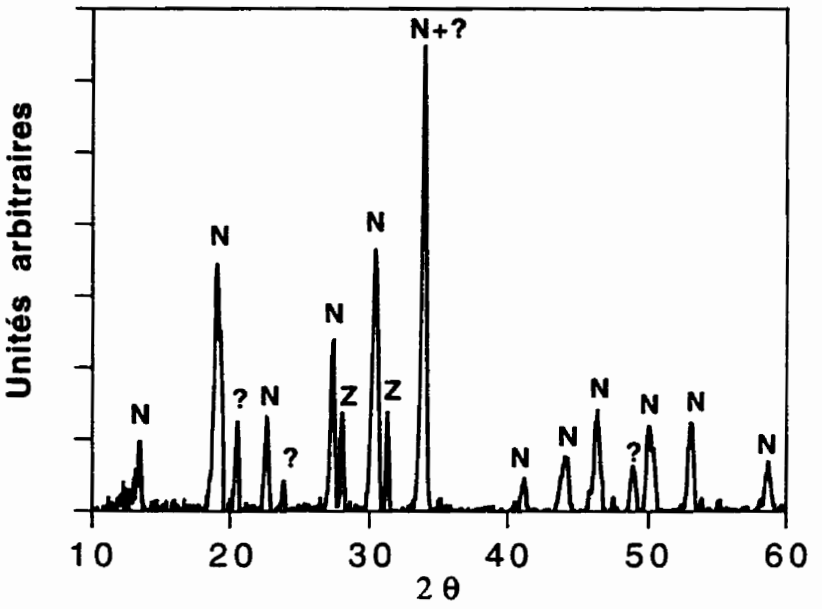


Figure 4.2: Spectre XRD d'une cible de NASICON fabriquée au LISA n'ayant pas subi de polissage (N = pics du NASICON; Z = pics ZrO_2; ? = Pics non identifiés).

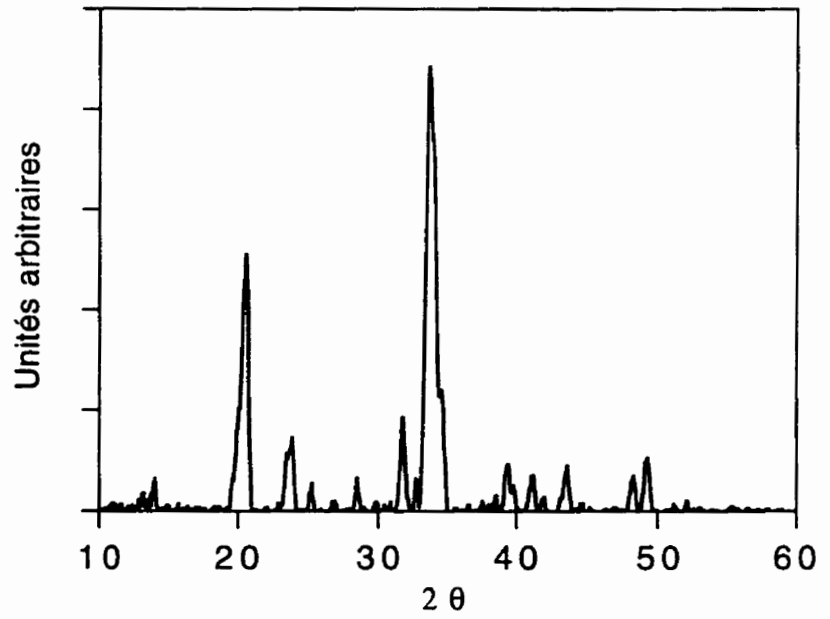


Figure 4.3: Spectre XRD d'une cible de phosphate de sodium.

La composition de la cible a été mesurée par XPS. Les % atomiques des différents éléments présents sont de: P = 6 %, Zr = 8 %, Si = 9 %, Na = 18 %, O = 59 %. Si on compare ces valeurs à celles auxquelles on devrait s'attendre pour une cible de

NASICON pur avec x = 2 soit: P = 5 %, Zr = 10 %, Si = 10 %, Na = 15 %, O = 60 %. on voit qu'il y a un léger surplus de Na et de P ce qui confirme la présence d'une phase phosphate dans ces cibles mais en quantité assez faible.

Nous avons réalisé des mesures d'absorption optique à l'aide d'un spectromètre Spectra Physics λ19 équipé d'une sphère d'intégration en mode de réflexion diffuse. Les mesures ont été réalisées entre 600 et 220 nm ce qui couvre la longueur d'onde de notre laser qui est de 248 nm. La figure 4.4 illustre la courbe d'absorption typique pour une de nos cibles. L'absorption commence à augmenter à partir de 400 nm et elle est très importante (~ 90 %) pour la longueur d'onde qui nous intéresse. Nous pouvons donc dire que celle-ci représente un bon choix pour faire l'ablation du NASICON.

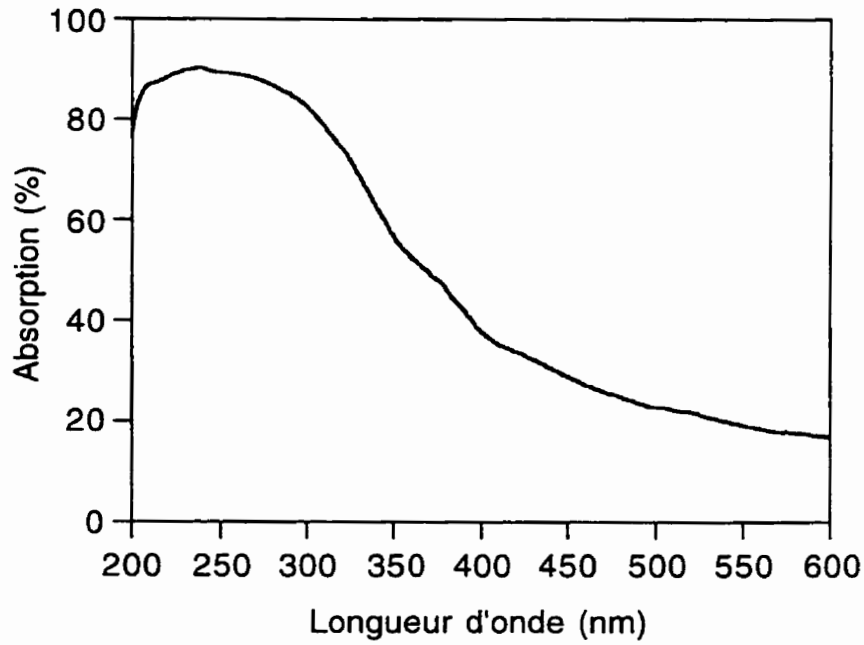


Figure 4.4: Absorption optique d'une cible de NASICON non polie.

Pour essayer de réduire la rugosité de la cible nous avons poli la surface de la cible en utilisant comme abrasif de la poudre d'alumine en solution aqueuse. A la figure 4.5, on peut voir une photo MEB d'une telle cible après polissage. Ainsi, la rugosité est réduite de façon importante, mais elle demeure assez importante, surtout dans certaines parties de la cible.

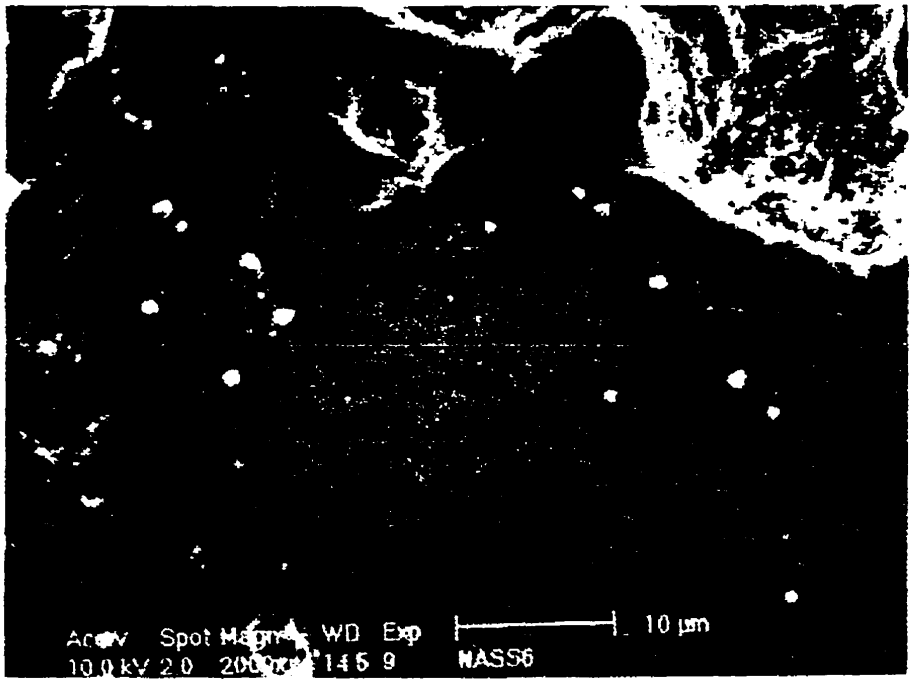


Figure 4.5: Surface d'une cible de NASICON fabriquée au LISA après polissage.

Pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de changement important dans la composition des couches, ou bien la présence d'alumine résiduelle après polissage, nous avons refait des mesures XRD de cette cible. Le spectre de diffraction d'une cible après polissage est présenté à la figure 4.6. Si on la compare avec la figure 4.2 on voit que la seule différence est la disparitions des pics qu'on a identifié comme provenant de la phase phosphate. La phase NASICON est, encore une fois, la principale composante et il y a toujours une phase résiduelle ZrO_2. La disparition de la phase résiduelle phosphate est probablement dû au fait que le phosphate est soluble dans l'eau et serait perdu lors du polissage en milieu aqueux.

La composition de la cible après polissage a aussi été mesurée. La composition de la cible a été mesurée par XPS. Les % atomiques des différents éléments présents sont de: P = 5 %, Zr = 8 %, Si = 8 %, Na = 18 %, O = 61 %. Cette composition est presque semblable à celle de la cible avant polissage. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase phosphate contient sensiblement les mêmes éléments que le NASICON. Sa présence en faible quantité ne change pas beaucoup la composition totale de la cible.

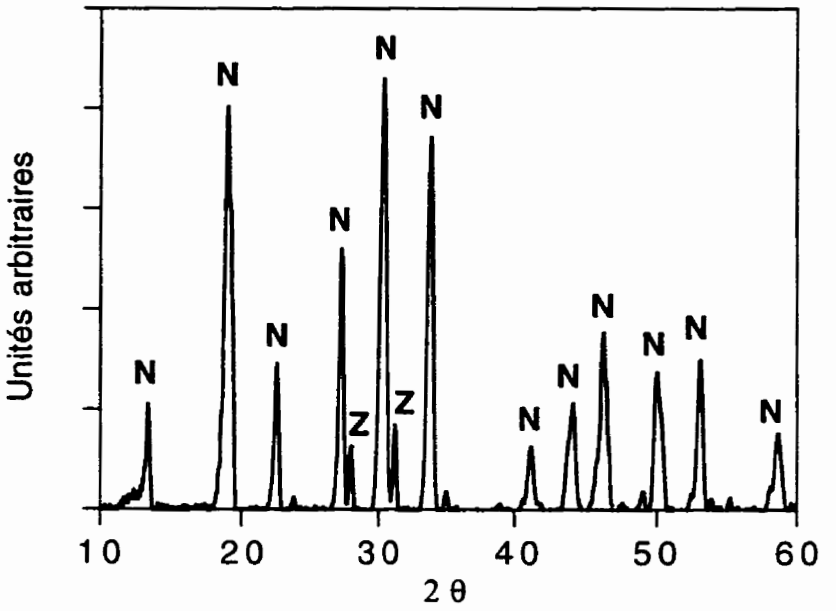


Figure 4.6: Spectre XRD d'une cible de NASICON fabriquée au LISA après polissage (N = pics du NASICON; Z = pics ZrO_2).

Le spectre d'absorption optique de la cible après polissage est montré à la figure 4.7. On n'y observe pas de changement majeur et l'absorption à 248 nm est aussi importante (~ 90 %) que pour la cible avant polissage.

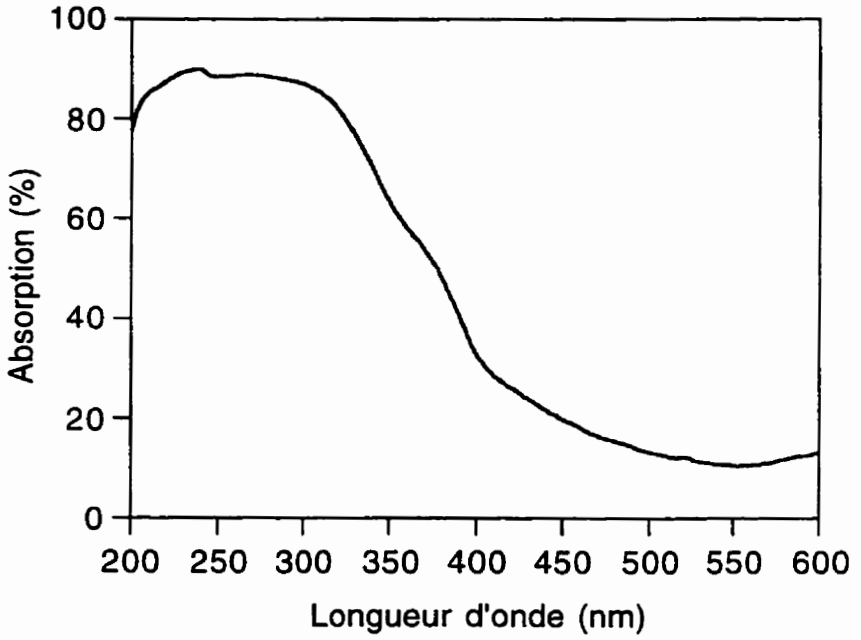


Figure 4.7: Spectre d'absorption optique pour une cible de NASICON après polissage.

4.1.2 Cible provenant de Grenoble

Nous avons utilisé une cible de NASICON obtenue du groupe du professeur P. Fabry à l'INPG. Cette cible à été fabriquée selon la méthode décrite par Perthuis et Colomban (1984) et elle a la particularité d'être plus dense que celles fabriquées à notre laboratoire, soit 3,12 g/cm^3 ce qui représente ~ 96 % de la densité théorique.

L'analyse par XRD de cette cible montre quelle est formée uniquement de NASICON de composition x = 2 avec une très faible phase résiduelle ZrO_2 (figure 4.8). A la figure 4.9 on voit une photo MEB de la surface de cette cible. Elle est beaucoup plus lisse que les cibles fabriquées à notre laboratoire et elle ne présente pas de pores.

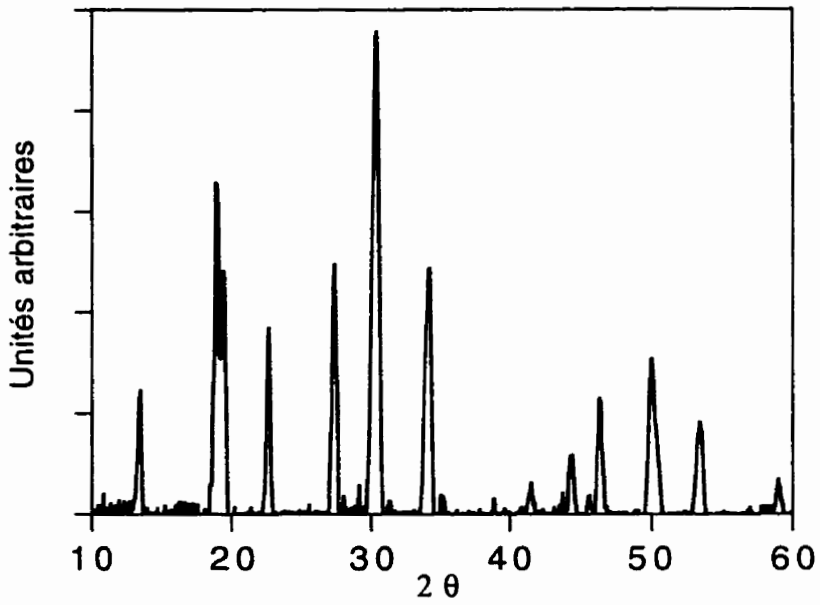


Figure 4.8: Spectre XRD de la cible de NASICON provenant de Grenoble.

La composition de la cible a été à nouveau mesurée par XPS. Les % atomiques des différents éléments présents sont de: P = 4 %, Zr = 9 %, Si = 11 %, Na = 15 %, O = 61 %, ce qui correspond, dans la limite de l'erreur de mesure, à la composition du NASICON avec x = 2. Le tableau 4.1 compare la composition de diverses cibles employées lors de cette étude. Comme on peut le remarquer, la composition des diverses cibles est assez semblable. Les différences se situent surtout au niveau de la densité, de la morphologie et des phases présentes.

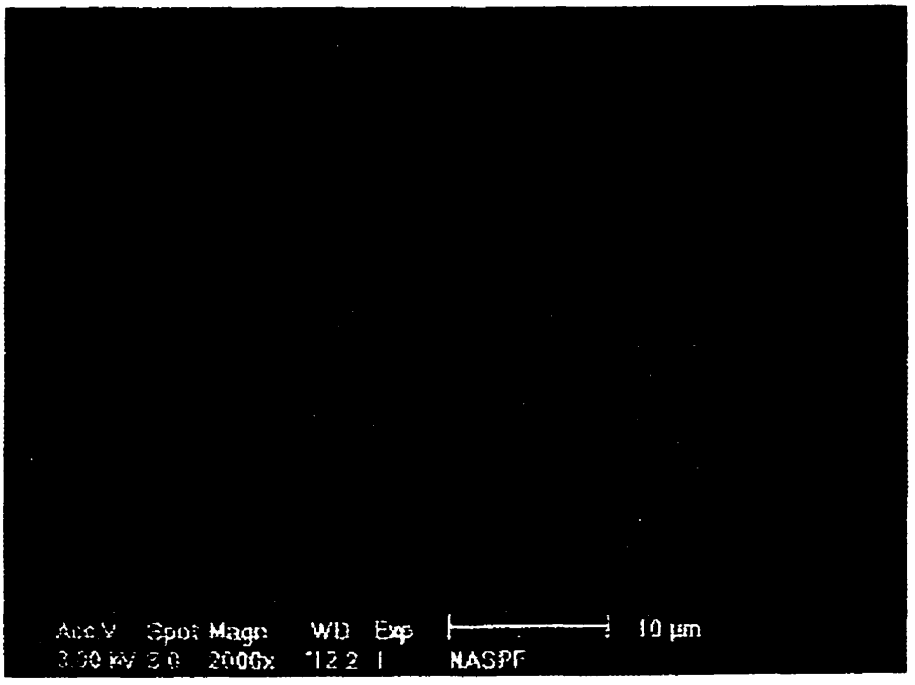


Figure 4.9: Photo MEB de la cible provenant de Grenoble.

Tableau 4.1: Composition de diverses cibles utilisées lors de cette étude.

Éléments	NASICON x = 2 (% at.)	Cible LISA non polie (% at.)	Cible LISA polie (% at.)	Cible Grenoble (% at.)
Zr	10	8	8	9
O	60	59	61	61
P	5	6	5	4
Na	15	18	18	15
Si	10	9	61	11

Finalement, l'absorption optique de la cible provenant de Grenoble est semblable à celle des cibles fabriquées dans notre laboratoire. Elle a donc une absorption importante à la longueur d'onde du laser excimère utilisé, soit 248 nm.

4.2 Taux de dépôt

En plus de donner des couches ayant des bonnes propriétés, la technique utilisée doit permettre d'obtenir des taux de dépôt suffisamment élevés pour pouvoir être utilisée dans des applications technologiques. Dans le DAL, les taux de dépôt varient de façon importante en fonction des divers paramètres de dépôt. Dans ce qui suit, nous allons présenter l'influence des paramètres ayant la plus grande importance soit : la densité d'énergie incidente sur la cible, les propriétés de la cible, la distance cible-substrat et la pression d'oxygène.

4.2.1 Influence de la densité d'énergie sur les taux de dépôt

De façon intuitive, on peut deviner qu'en augmentant la densité d'énergie, le taux de dépôt augmente. La variation de la densité d'énergie a été réalisé en variant l'énergie incidente sur la cible tout en gardant le même diamètre de tâche focale. Le graphique de la figure 4.10 montre les résultats pour un dépôt fait dans le vide ($P < 10^{-6}$ Torr) avec une distance cible-substrat de 7.5 cm. Effectivement, les taux de dépôt augmentent en fonction de la densité d'énergie.

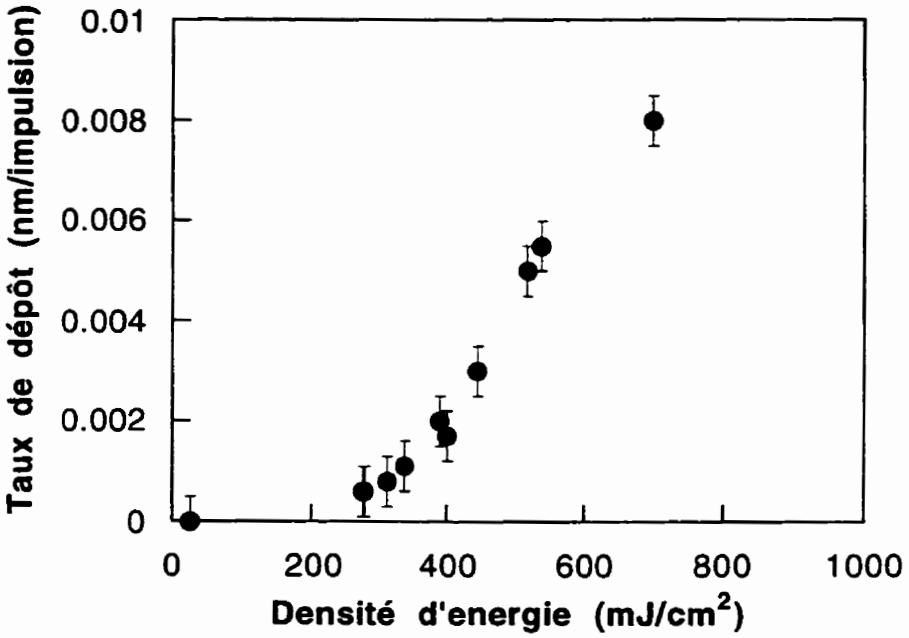


Figure 4.10: Variation du taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie laser. Distance cible-substrat de 7,5 cm.

4.2.2 Influence des propriétés de la cible

Les taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie peuvent varier de façon importante d'un matériau à un autre à cause de la différence des propriétés optiques et thermiques de celui-ci. Bien que dans notre cas, le seul matériau déposé soit le NASICON, les cibles employées avaient des compositions et des propriétés (densité, rugosité de surface, etc.) variables dépendant de leur mode de fabrication. Ces différences de propriétés peuvent influencer les taux de dépôt (Foltyn, 1994).

Pour étudier l'influence de la cible, nous avons effectué des dépôts à des densités d'énergie variant entre 0,1 et 1,8 J/cm^2 à partir de deux cibles différentes soient: 1) cible provenant de Grenoble (densité = 3,12 g/cm^3 soit 95 % de la densité théorique, NASICON pur), 2) cible fabriquée au LISA (densité = 2,65 g/cm^3 soit 81 % de la densité théorique, NASICON avec Na_3PO_4). La figure 4.11 illustre l'évolution des taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie (distance = 5.5 cm, P = 10^{-6} Torr). Le taux de dépôt augmente avec la densité d'énergie pour les deux types de cible. Cependant,

bien que les taux soient légèrement inférieurs à basse densité d'énergie pour la cible 2, à partir de 0,6 J/cm^2, les taux de dépôt deviennent beaucoup plus élevés. De plus, le comportement est très différent d'une cible à une autre. Tandis que pour la cible 1, l'augmentation du taux de dépôt semble être linéaire en fonction de la densité d'énergie, dans le cas de la cible 2, il y a une variation linéaire pour les faibles densités puis au dessus de 500 mJ/cm^2, il y a une très forte augmentation du taux de dépôt.

Ceci peut être décrit de façon qualitative par un modèle, développé par Bäuerle (1996), dans lequel le taux d'ablation est fonction de l'absorption optique. Tandis que pour un matériau de très grande absorption optique on s'attend à ce que toute la région où se fait l'absorption soit pulvérisée, dans un matériau à absorption optique plus limitée la chaleur va diffuser après la fin de l'impulsion et continuer à ablater une partie de la cible. Ceci pourrait être le cas pour la cible 2, qui contient du Na_3PO_4, si l'absorption optique de celui-ci, à 248 nm, est plus faible que celle du NASICON.

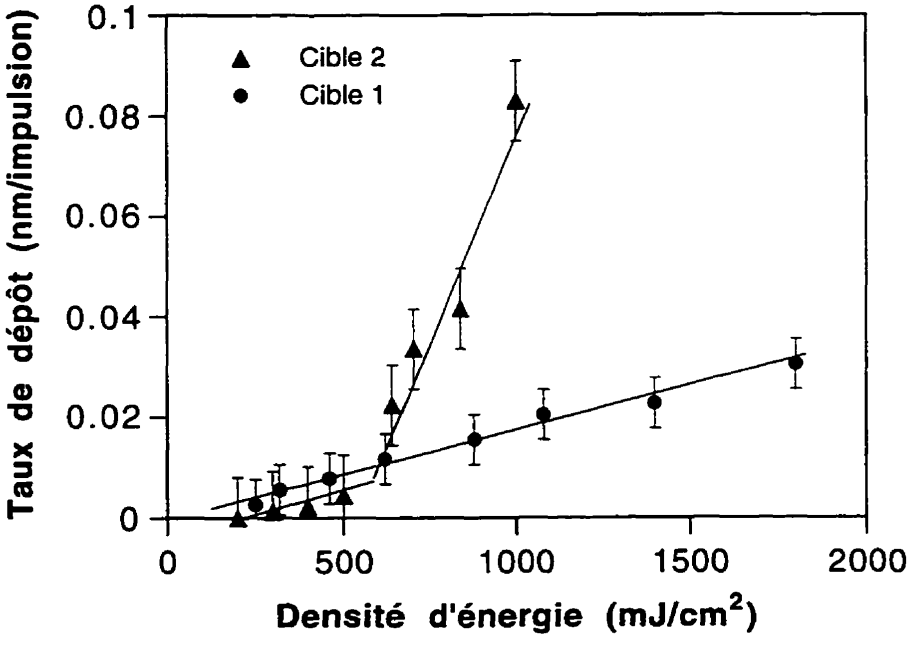


Figure 4.11: Évolution des taux de dépôt en fonction de la densité d'énergie pour deux cibles de propriétés différentes (distance = 5.5 cm, P = 10^{-6} Torr). Cible 1: NASICON pur. Cible 2: NASICON + Na_3PO_4.

En mesurant l'absorption optique d'une cible composée uniquement de phosphate de sodium (fig. 4.12) on s'aperçoit que pour la longueur d'onde du laser (248 nm), elle est en effet beaucoup plus faible que celle du NASICON (~ 55 % par rapport à 90 %). On doit donc s'attendre à ce que la profondeur d'absorption optique soit plus grande dans la cible contenant deux phases que dans celle contenant uniquement du NASICON.

De plus, la phase phosphate a un point de fusion beaucoup plus bas (75 °C par rapport à ~ 1270 °C pour le NASICON). Ceci implique qu'au delà d'une certaine densité d'énergie la température atteinte dans les régions entourant la région ablatée atteigne une température qui, bien qu'inférieure à celle nécessaire pour l'ablation de la phase NASICON, serait suffisante pour l'ablation de la deuxième phase.

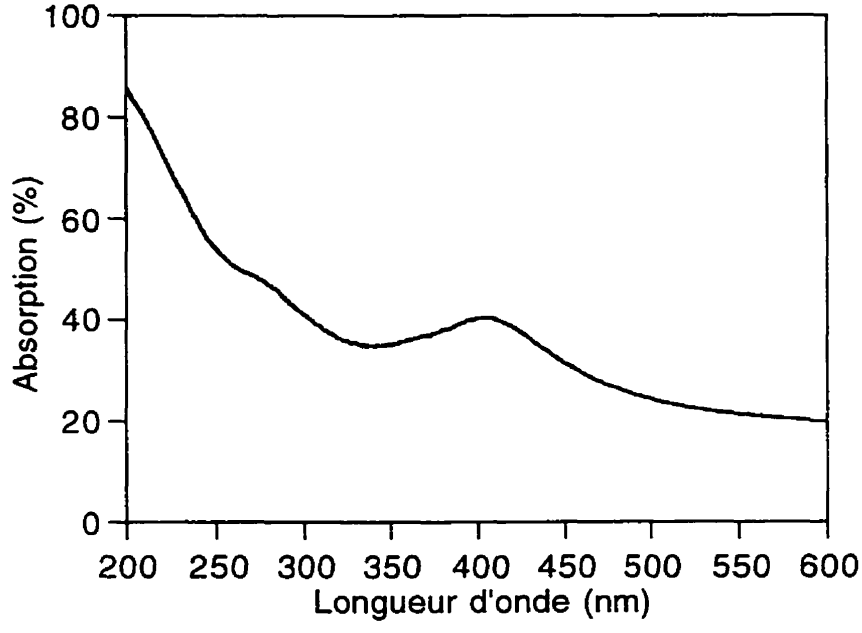


Figure 4.12: Spectre d'absorption optique d'une cible de Na_3PO_4.

Ceci semble confirmer que les taux de dépôt élevés obtenus avec la cible 2 peuvent être associés à la présence de la deuxième phase. Pour le vérifier, nous avons effectué deux expériences. Dans la première, nous avons effectué un dépôt à partir d'une cible de Na_3PO_4 pour évaluer son taux de dépôt. Dans la deuxième, nous avons repoli la cible 2 en milieux aqueux, ce qui a pour effet de faire disparaître la phase phosphate, comme vu à la section 4.1.1, puis nous avons effectué un dépôt dans les mêmes conditions qu'avec la cible de Na_3PO_4.

Le taux de dépôt obtenu en utilisant la cible de Na_3PO_4 avec une densité d'énergie de 0,65 J/cm^2 est de 0,044 nm/impulsion Ce taux est supérieur à celui obtenu avec la cible 2 avant polissage soit 0,022 nm/impulsion. Par contre, à partir de la cible repolie on obtient un taux de dépôt de 0,01 nm/impulsion Ce taux est semblable à celui obtenu pour un dépôt dans les mêmes conditions partir de la cible 1 soit 0,011 nm/impulsion. Ceci confirme que la présence de la phase phosphate dans les cibles de type 2 est à l'origine de la variation des taux de dépôt en fonction de la cible.

4.2.3 Influence de la pression d'oxygène sur les taux de dépôt

La pression d'oxygène dans la chambre a elle aussi un effet important sur le taux de dépôt. Nous avons réalisé des dépôts pour des pressions variant entre la pression de base de notre chambre (~ 10^{-6} Torr) et 0,05 Torr. La distance cible-substrat était de 7 cm dans tous les cas et la densité d'énergie était de 0.33 J/cm^2. La variation de taux de dépôt en fonction de la pression est montrée à la figure 4.13. Le taux de dépôt diminue lentement à mesure que la pression d'oxygène augmente et ce jusqu'à 10^{-4} Torr. Autour de cette pression, le taux de dépôt chûte d'une façon abrupte.

Nous avons aussi observé visuellement l'étendue de la plume lors du dépôt. Pour les basses pressions (<10^{-4} Torr), nous voyons clairement que la plume touchait le substrat tandis qu'elle restait assez loin pour les hautes pressions.

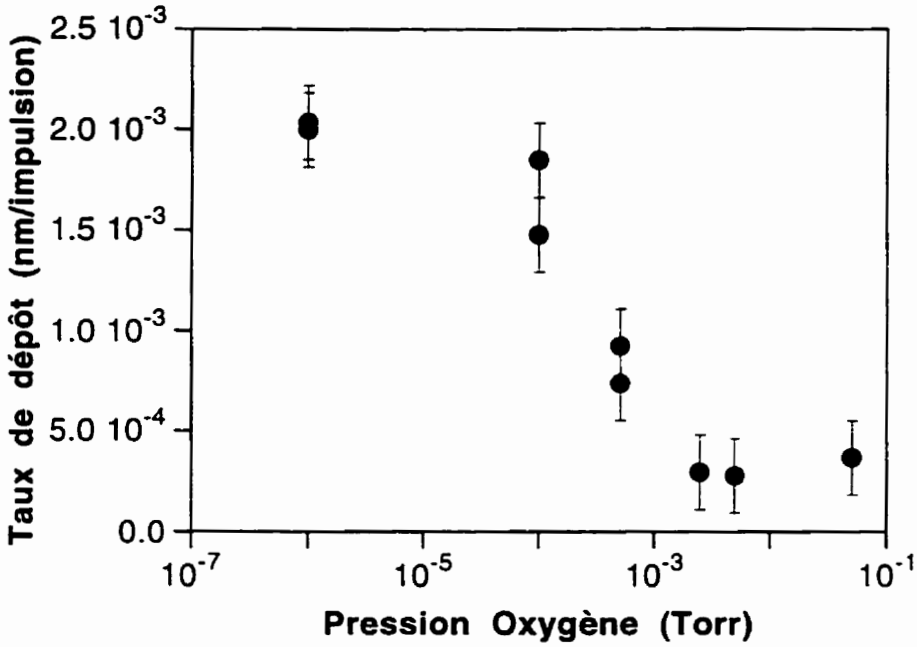


Figure 4.13: Variation du taux de dépôt en fonction de la pression d'oxygène.

La variation brusque du taux de dépôt avec la pression d'oxygène que l'on trouve à la figure 4.13, a déjà été observée (Inoue et al., 1996). Elle peut être expliquée par la relation entre la pression d'oxygène et l'étendue de la plume (L_p) présentée à la section 2.1.2. À partir de l'expression 2.1, on peut voir que pour une géométrie donnée, L_p est contrôlée par le ratio entre l'énergie couplée dans les produits d'ablation et la pression de la chambre (E/P_o). Puisque dans notre cas on a gardée la même énergie pour tous les dépôts, il est possible de comparer L_p en fonction de la pression d'oxygène.

La figure 4.14 montre la relation entre L_p et la pression d'oxygène calculée à partir de l'expression 2.1 en prenant comme valeurs: E = 3,3 mJ, γ = 1,6, $\phi = \theta = 20^\circ$, t = 30 ns, v = 1 x 10^6 cm/s, aire de la région irradié = 1 mm^2. Ces valeurs ont été calculées à partir de la littérature (Dyer et al., 1990) tout en tenant compte de nos conditions expérimentales.

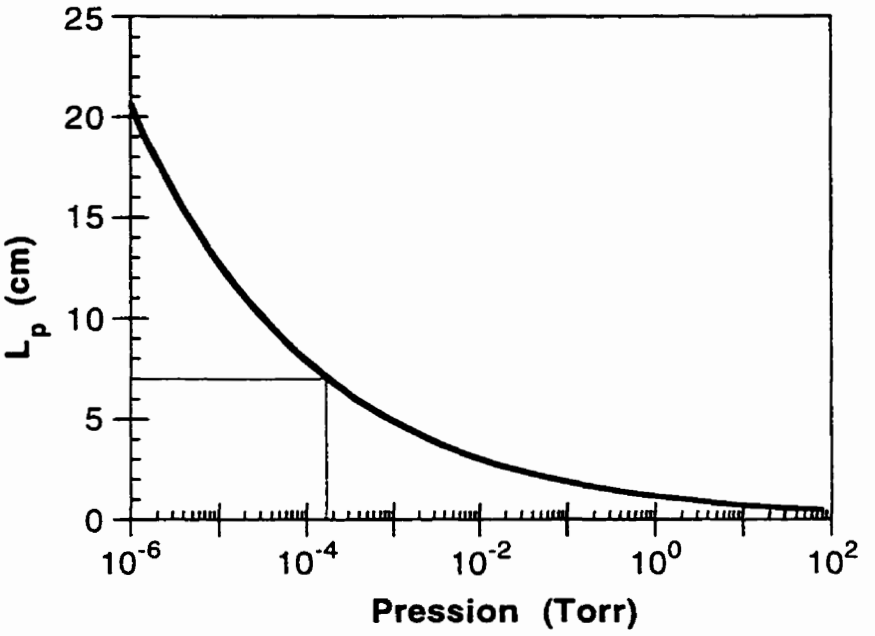


Figure 4.14: Étendue de la plume en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre calculée à partir de la formule 2.1.

Nous pouvons distinguer sur cette figure que la valeur de L_p pour la distance cible-substrat de 7 cm employée lors de notre expérience correspond à une pression ambiante d'environ 10^{-4} Torr. Cette pression correspond assez bien à la valeur pour laquelle on observe la chute brusque dans le taux de dépôt à la figure 4.14.

Évidemment, ce modèle est empirique et bien qu'on ait choisi des paramètres représentatifs de nos conditions expérimentales, l'ajustement des paramètres γ, θ et ϕ facilite l'ajustement de la courbe. Cependant, combiné avec les observation visuelles lors du dépôt, nous pouvons conclure que ce modèle décrit assez bien le comportement des taux de dépôt en fonction de la pression d'oxygène.

4.2.4 Influence de la distance cible-substrat sur les taux de dépôt

Le dernier paramètre dont nous avons étudié l'influence sur les taux de dépôt est la distance cible-substrat. Le résultat de ces mesures est montré à la figure 4.15. Les taux de dépôt diminuent à mesure que la distance cible-substrat augmente. La diminution

semble suivre une relation inversement proportionnelle au carré de la distance cible-substrat tel que montré par la courbe à la figure 4.15. On remarque que les taux de dépôt deviennent très faibles quand la distance cible-substrat devient importante. Nous ne pourrons donc pas utiliser ce paramètre pour augmenter la dimension de la surface recouverte de façon homogène si nous ne voulons pas que la durée du dépôt devienne excessivement longue.

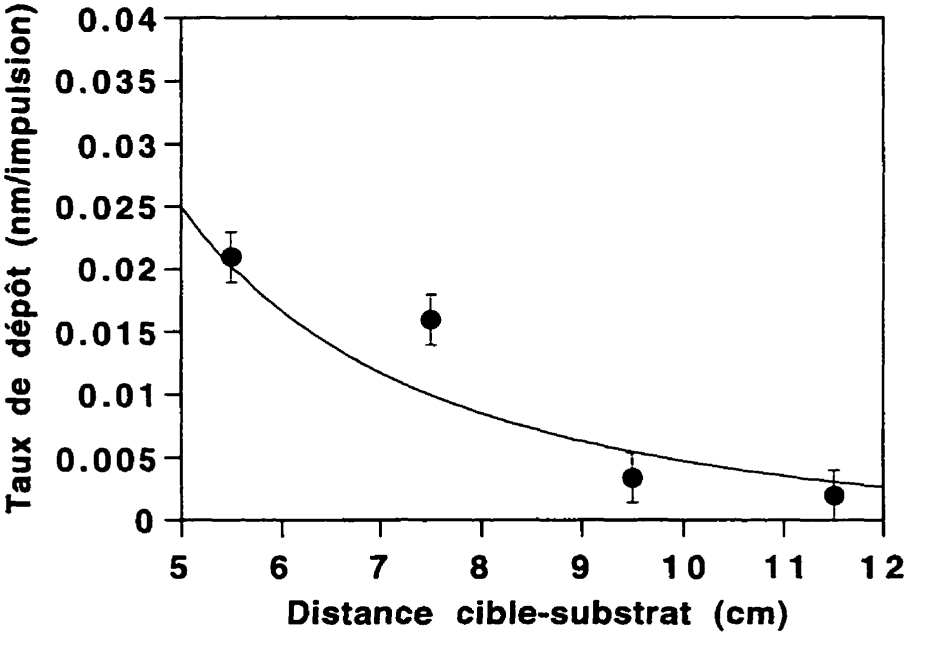


Figure 4.15: Taux de dépôt en fonction de la distance cible-substrat. Pression dans la chambre ~ 10^{-6} Torr, DE = 0,65 J/cm^2.

4.3 Les particules dans le dépôt par ablation laser de couches minces de NASICON

La présence de particules est le principal problème associé au dépôt par ablation laser (Sankur et Cheung 88; Chrisey, 95). Dès le début de notre étude, nous avons trouvé que ce problème était particulièrement aigu dans le cas du dépôt de couches minces de NASICON. Ceci a fait en sorte qu'une des difficultés majeures rencontrées au cours de ce projet a été de produire des couches minces de NASICON contenant peu de particules.

Premièrement, nous passerons en revue les différents paramètres pouvant influencer la présence de particules sur les couches. Par la suite, nous discuterons de l'origine des particules dans le DAL et essayerons d'identifier le type de particules présentes dans les dépôts. Finalement, nous verrons la façon d'obtenir des couches de NASICON par ablation laser qui contiennent peu de particules.

4.3.1 Influence de la densité d'énergie

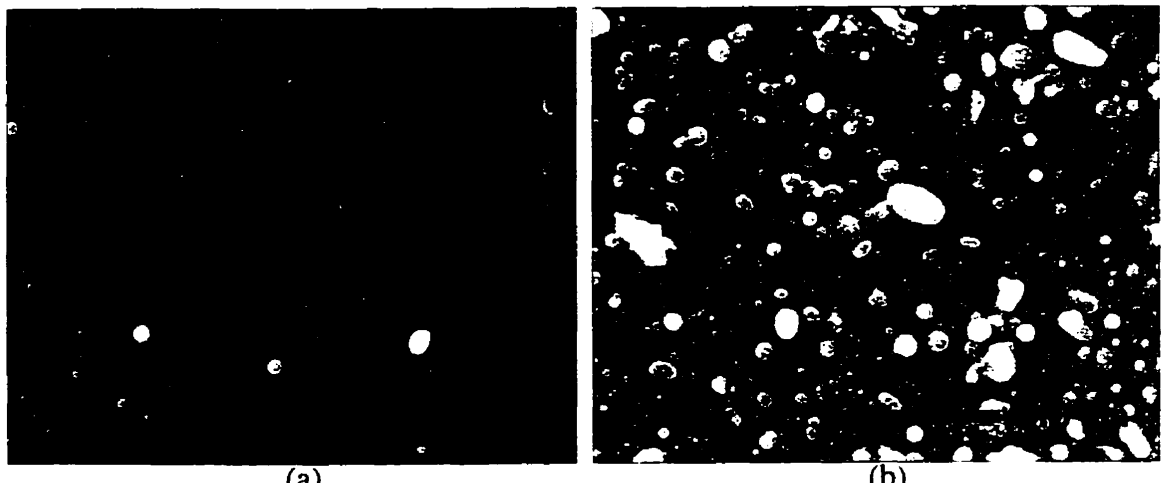
Parmi les paramètres de dépôt ayant une influence sur la production de particules, ceux qui ont l'effet le plus marqué sont la longueur d'onde et la densité d'énergie laser utilisées pour l'ablation (Chen, 1995). Puisque dans toutes les expériences, la longueur d'onde utilisé était de 248 nm, c'est la densité d'énergie qui était le facteur dominant dans notre cas. Cette dépendance en fonction de la densité d'énergie a été observée pour d'autres matériaux tel le $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Misra et Palmer, 1991).

Pour étudier l'influence de la densité d'énergie laser, nous avons fait des dépôts à des densités d'énergie variant entre 0,4 et 1 J/cm^2 et ce, à partir d'une même cible fabriquée au LISA. La cible a été repolie entre les dépôts pour minimiser l'influence de la qualité de la surface.

La densité de particules a été caractérisée de deux façons. Premièrement de façon qualitative à partir d'observations de microscopie optique et électronique à balayage (MEB), puis de façon quantitative à partir d'un système d'analyse d'images. Dans celui-ci, l'échantillon est observé avec un microscope optique à l'aide d'un objectif 100 x. L'image est captée par une caméra CCD qui est reliée à un ordinateur permettant d'en faire le traitement. A l'aide du programme de traitement d'image, les particules visibles à la surface du reste du dépôt sont séparées puis comptées. Nous obtenons ainsi le nombre de particules, le pourcentage de la surface totale qu'elles occupent, leur distribution en taille (diamètre du cercle équivalent à leur surface) et un facteur de forme (rapport de la plus petite section sur la plus grande). Puisqu'un microscope optique est utilisé, la taille minimale des particules observées est limitée à environ 0,2 µm. Étant donné que dans cette étude les épaisseurs des échantillons comparés n'étaient pas les mêmes dans tous

les cas, le nombre de particules sera représenté par une mesure relative du pourcentage de la surface couverte de particules, divisé par l'épaisseur (% de part./nm).

A la figure 4.16, nous pouvons observer les photos MEB de la surface d'une couche de NASICON déposée à basse densité d'énergie (a; 0,5 J/cm^2) et celle d'une autre déposée à haute densité d'énergie (b; 0,93 J/cm^2). Nous constatons tout de suite que la couche ayant été déposée à faible densité d'énergie contient un beaucoup plus faible nombre de particules, ayant une plus faible taille et une géométrie circulaire. Concentrons nous uniquement sur la quantification des particules pour l'instant, nous nous attarderons plus loin sur leur origine.



(a) (b)

Figure 4.16: Photos MEB d'une couche de NASICON déposée à basse densité d'énergie 0,5 J/cm^2 (a) et celle d'une autre déposée à haute densité d'énergie 0,93 J/cm^2 (b).

Le système d'analyse d'images permet de comparer le pourcentage de la surface occupé par des particules pour des dépôts faits à diverses densités d'énergies. La figure 4.17 illustre que le nombre de particules augmente avec la densité d'énergie laser, tel que nous nous y attendions suite aux observations au MEB.

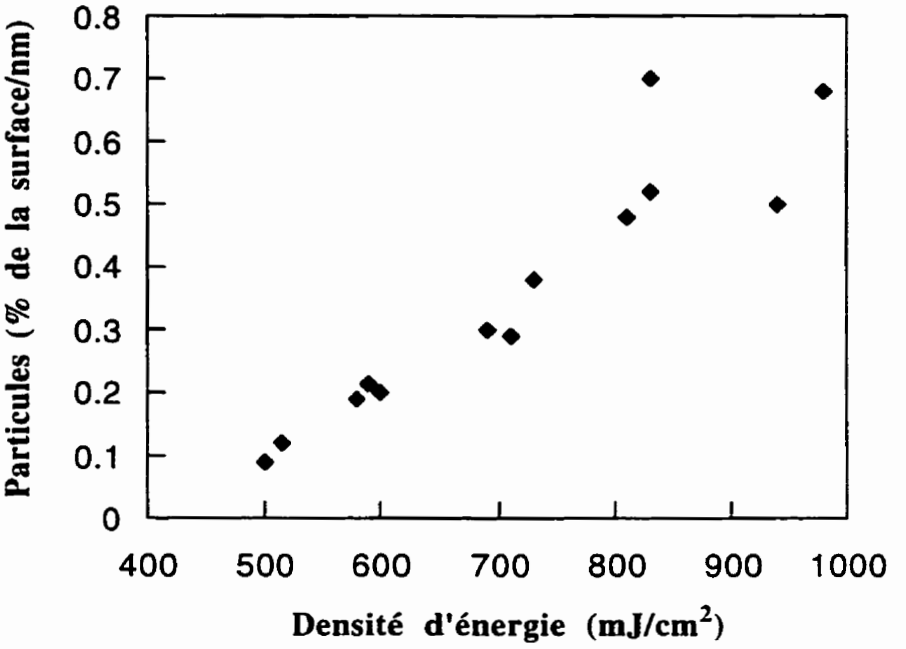


Figure 4.17: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la densité d'énergie laser incidente sur la cible.

La figure 4.18 compare la distribution de la taille des particules à trois densités d'énergie de dépôt différentes. Dans tous les cas, ces distributions peuvent être représentées par des cloches à décroissance exponentielle. Comme nous voyons sur la figure, dans le cas des faibles énergies, le maximum de la distribution est situé à des tailles de particules sous-microniques et il augmente avec la densité d'énergie pour atteindre une valeur d'environ 1,25 μm pour une densité d'environ 1 J/cm^2. Nous reviendrons plus tard sur l'interprétation de ces résultats par rapport à l'origine des particules. Pour l'instant, notons que la présence de particules peut influencer la qualité de la couche et limiter leur utilisation dans des applications qui requièrent des couches avec peu de particules.

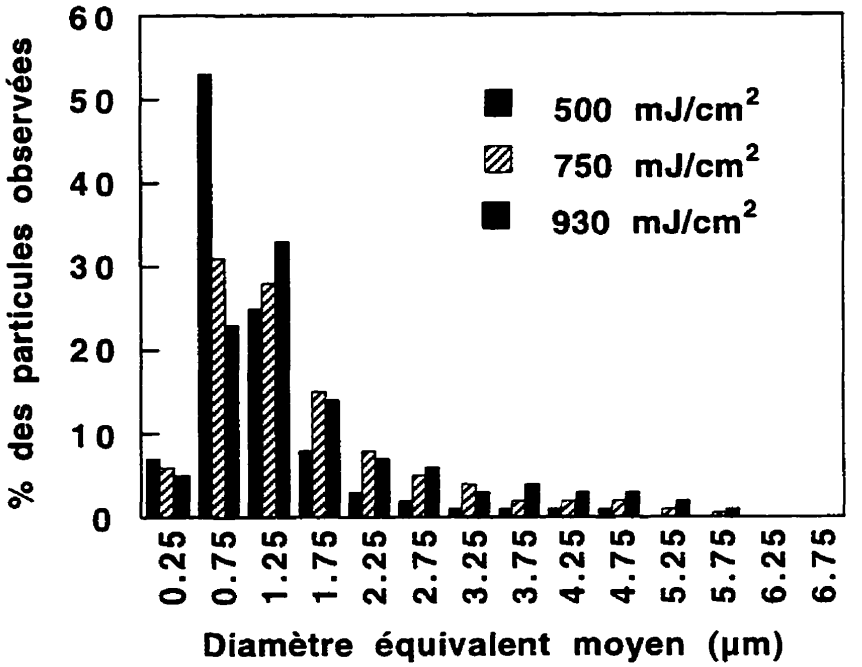


Figure 4.18: Distribution de la taille des particules pour diverses densités d'énergie laser incidentes sur la cible.

4.3.2 Influence de la distance cible-substrat

Un autre facteur pouvant influencer le nombre de particules est la distance cible-substrat. En effet, étant donné que les particules ont des masses de beaucoup supérieures et des vitesses inférieures à celles des atomes émis par la cible, les processus de diffusion pourraient être différents lors du "vol" entre la cible et le substrat. Pour le vérifier, nous avons effectué des dépôts à deux énergies différentes et à plusieurs distances cible-substrat. Les résultats sont montrés à la figure 4.19. Comme nous pouvons l'observer, il y a une légère diminution du nombre de particules en augmentant la distance cible-substrat. Cependant, cette diminution est assez faible, et comme on a vu à la section 4.2.4, l'augmentation de la distance entraîne une diminution du taux de dépôt assez importante ce qui n'est pas souhaitable. Ce facteur pourra donc être utilisé pour optimiser le procédé mais nous devons trouver une autre façon de s'affranchir du problème des particules.

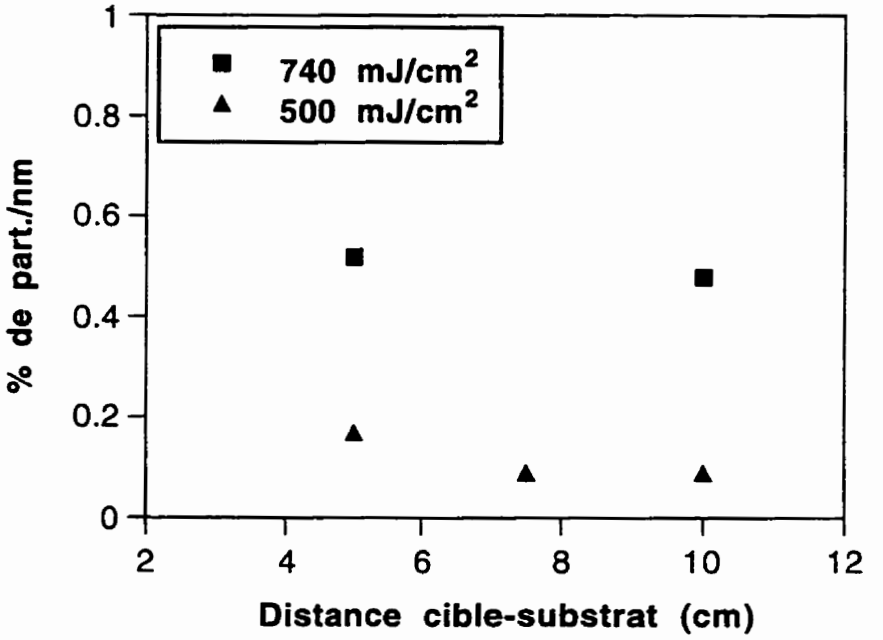


Figure 4.19: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la distance cible-substrat.

4.3.3 Influence de la pression d'oxygène

La pression du gaz lors du dépôt a aussi été rapportée comme étant un facteur pouvant influencer la présence de particules (Bierleutgeb et Proyer, 1997; Bobkowski et Fedosejevs, 1996). Pour vérifier l'effet de la pression d'oxygène sur la présence de particules, nous avons effectué des dépôts dans une gamme de pressions allant du vide de base du système (1 x 10^{-6} Torr) à 0,05 Torr. Dans tous les cas, nous avons gardé constantes la distance cible-substrat (7 cm) et la densité d'énergie laser (350 mJ/cm^2). Ces valeurs ont été choisies parce qu'elles correspondent à des valeurs auxquelles le nombre de particules produites est relativement faible tout en conservant un taux de dépôt acceptable. De plus, tous les dépôts on été faits à un taux de répétition du laser de 30 Hz pendant une durée de 40 min. La variation du % de l'aire recouverte par des particules par unité d'épaisseur de la couche en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt sont présentés à la figure 4.20. Nous y observons une légère diminution de la quantité de particules pour des pressions allant du vide (< 10^{-6} Torr de

pression résiduelle) à environ 5 x 10^{-4} Torr suivie d'une augmentation importante du ratio % particules/épaisseur.

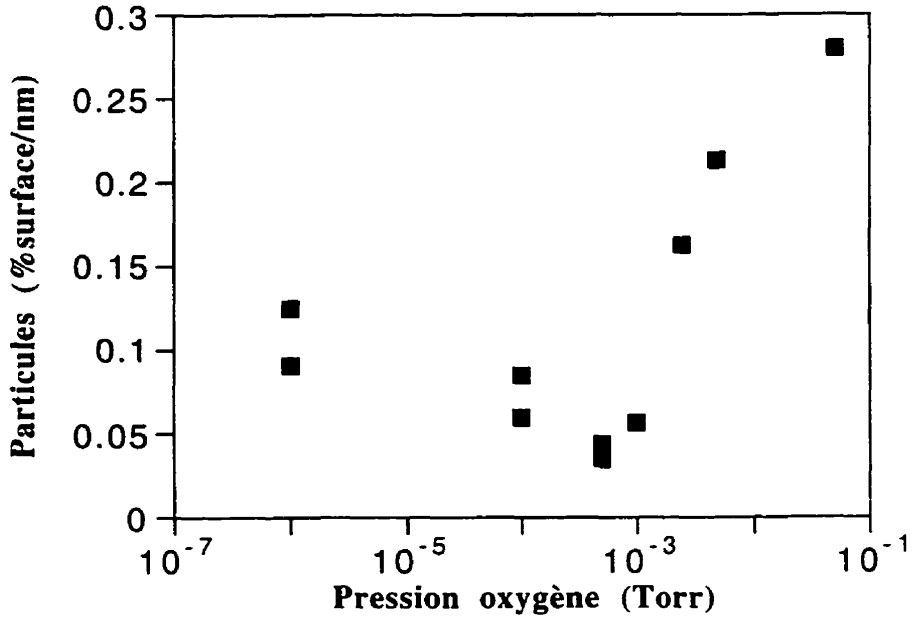


Figure 4.20: Proportion de la surface recouverte de particules en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre lors du dépôt.

On pourrait supposer que l'interaction dans le gaz mène à la formation de petites gouttelettes, lors du vol entre la cible et le substrat, qui se déposent à la surface. Cependant, ces gouttelettes devraient être de très faible taille, soit quelques nm tout au plus (Chen, 1994). La courbe de la taille moyenne des particules en fonction de la pression d'oxygène présentée à la figure 4.21 montre que celle-ci ne varie pas beaucoup dans la gamme de pressions étudiée. Nous excluons donc cette hypothèse.

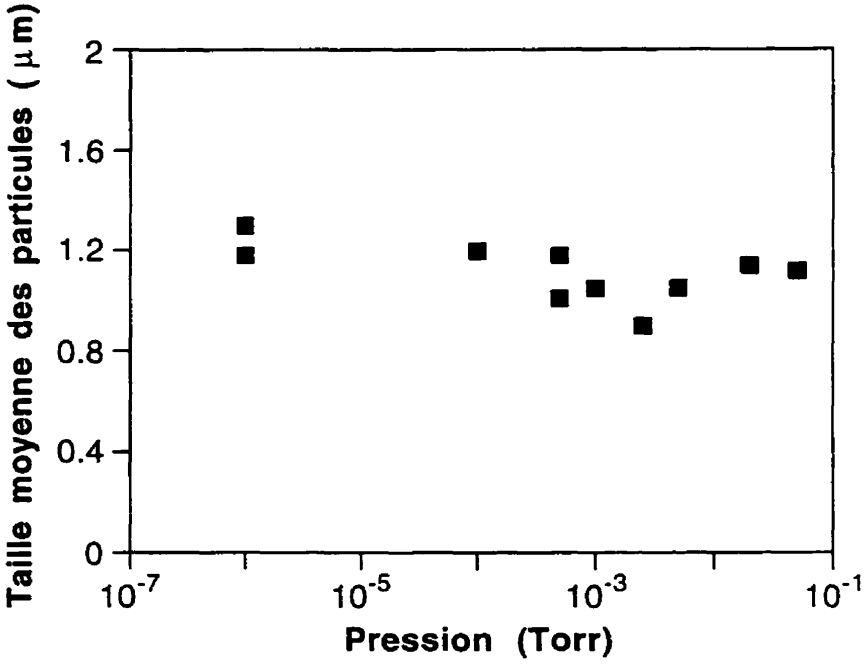


Figure 4.21: Taille moyenne des particules à la surface des dépôts en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre.

Nous avons vu à la section 4.2.3 que le taux de dépôt dépend de la pression d'oxygène et qu'il chute pour les pressions au delà de $5x10^{-4}$ Torr (figure 4.13). L'augmentation du % particules/épaisseur, correspond donc à une chute du taux de dépôt et non pas uniquement à une augmentation du nombre de particules. D'ailleurs, la courbe du nombre total de particules en fonction de la pression d'oxygène, présentée à la figure 4.22, montre que celui-ci n'augmente que de façon très légère avec la pression d'oxygène.

En plus d'influencer le nombre de particules, la pression d'oxygène a aussi une influence sur la composition des couches de NASICON. Ce sujet sera traité en détail dans le prochain chapitre qui porte sur la composition et les propriétés des couches minces de NASICON déposées par laser.

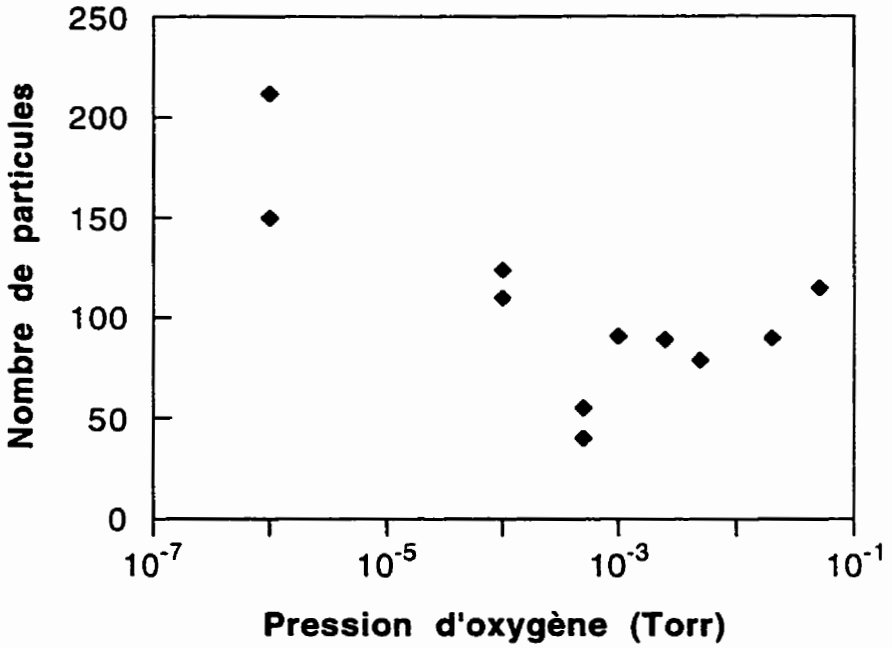


Figure 4.22: Nombre total de particules à la surface des dépôts (sur une surface de 50 x 50 μm^2) en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre.

4.3.4 Influence de la cible

La nature de la cible peut avoir une influence sur plusieurs aspects du dépôt (Sankur et Cheung, 1988). Un des effets les plus appréciables est la production de particules en plus ou moins grand nombre en fonction de ses propriétés. Dans cette section, nous étudions l'influence de la cible sur la production de particules dans le cas du NASICON. Pour ce faire, nous avons effectué des dépôts à partir de diverses cibles.

Le but de cette partie de l'étude est de trouver une corrélation entre les propriétés de la cible et la production de particules. Pour ce faire, nous avons effectué des dépôts avec des cibles différentes dans des conditions semblables. Par la suite, on essaiera de trouver une corrélation entre la production de particules et plusieurs des propriétés des cibles telles: la rugosité, la densité, la structure cristalline, la composition et l'absorption optique.

4.3.4.1 Dépôt à partir de cibles fabriquées au LISA

Des dépôts ont été réalisés avec une cible fabriquée au LISA. Cette cible avait une surface très rugueuse comme on pouvait le voir à la figure 4.1. La figure 4.23 présente une photo MEB d'une couche déposée dans le vide (< 10^{-6} Torr), à une densité d'énergie de 0,64 J/cm^2 et à une distance cible-substrat de 5,5 cm. La surface est recouverte d'un grand nombre de particules ayant des tailles variant entre 0,1 et 3 µm et des formes très diverses.

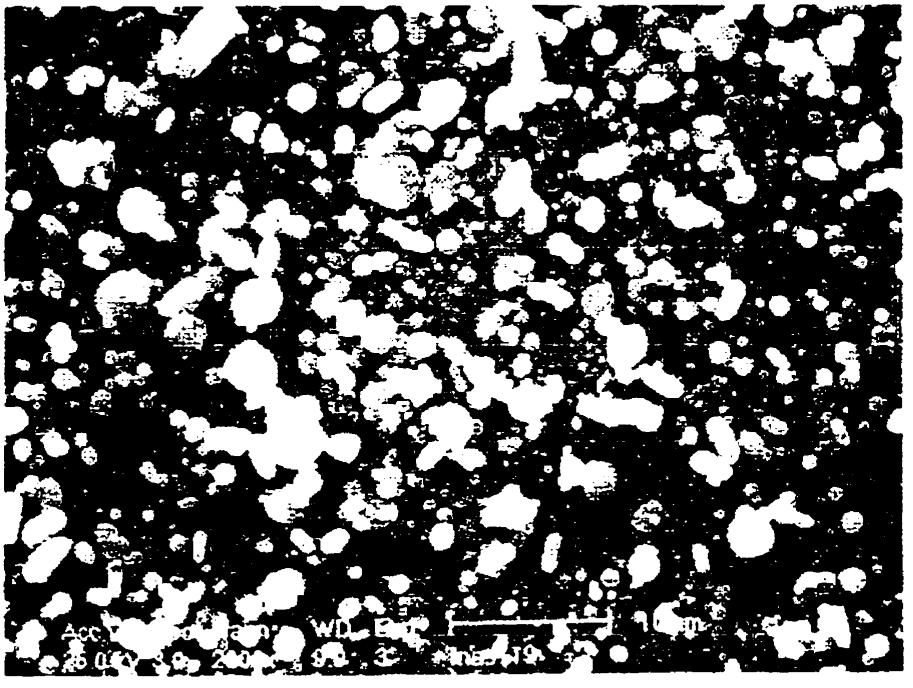


Figure 4.23: Photo MEB de la surface d'une couche mince de NASICON déposée par ablation laser à partir d'une cible non polie.

Des dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions à partir de la même cible après qu'elle aie été polie. Une photo MEB d'un dépôt réalisé à une densité énergie de 0,64 J/cm^2 et 5,5 cm de distance cible-substrat est montrée à la figure 4.24. En comparant avec la figure 4.23 on note que la quantité de particules a grandement diminué et que seules demeurent visibles quelques particules de taille allant de 0,1 à 1 µm et de forme principalement sphérique. Étant donné que, comme on a vu à la section 4.1, la principale différence entre la cible avant et après polissage est la présence d'une phase résiduelle

Na_3PO_4, nous pouvons déduire que celle-ci joue un rôle important dans la formation des particules.

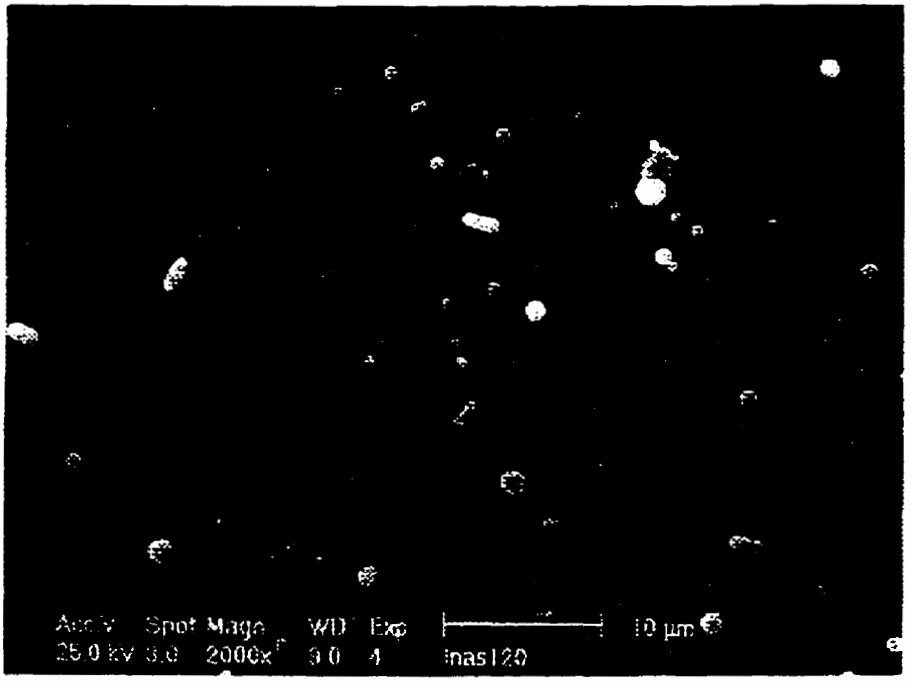


Figure 4.24: Photo MEB d'une couche mince de NASICON déposées à partir d'une cible polie.

4.3.4.2 Dépôts à partir de la cible provenant de Grenoble

Même si, comme on a vu à la section précédente, la densité de particules est fortement réduite par l'utilisation de cibles qui ne contiennent pas de phase phosphate résiduelle, le nombre de ces particules demeure relativement important et peut être nuisible dans certaines applications.

Pour essayer de réduire encore plus la densité de particules, nous avons utilisé la cible de NASICON de Grenoble. Comme on a vu auparavant, cette cible est plus dense que celles fabriquées à notre laboratoire, soit 3,12 g/cm^3 ce qui représente ~ 95 % de la densité théorique et sa surface est beaucoup moins rugueuse que celle des cibles produites au LISA.

Nous avons réalisé des dépôts à partir de cette cible dans les mêmes conditions que ceux faits à partir des autres cibles. Une photo MEB de la surface d'une couche déposé à 0,64 J/cm^2 et une distance de 5,5 cm tout comme dans les cas précédents (figures 4.23 et 4.24) est montrée à la figure 4.25. La surface de la couche est très homogène et on observe un très faible nombre de particules, celles-ci ayant une taille d'environ 0,1 µm.

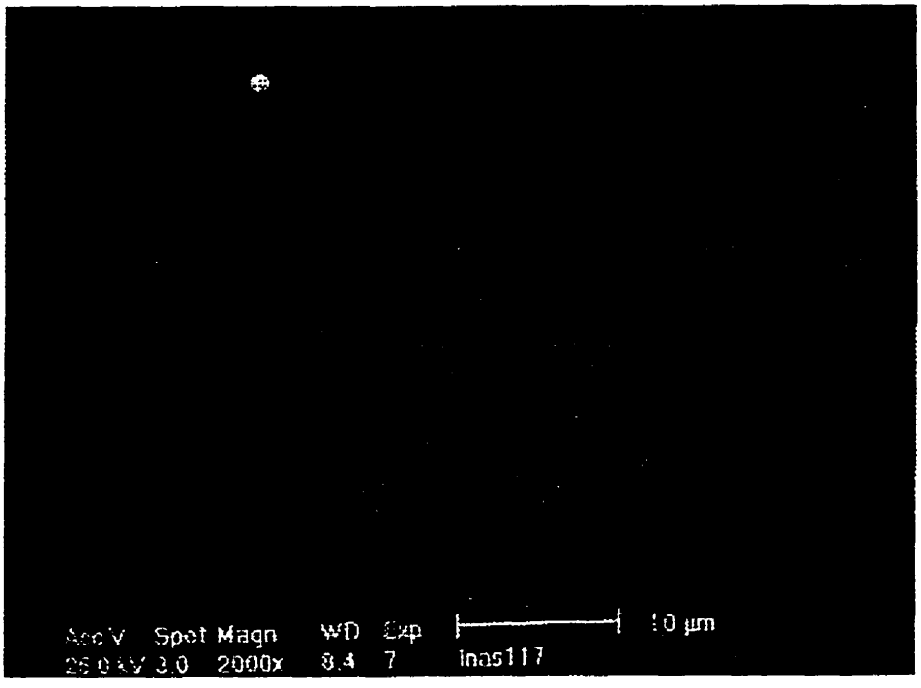


Figure 4.25: Couche de NASICON déposée avec une densité d'énergie de 0,64 J/cm^2 à partir de la cible provenant de Grenoble.

Pour confirmer que nous avons vraiment une réduction du nombre de particules produites en utilisant cette cible, nous avons réalisé des dépôts à des densités énergie laser supérieures et pour lesquelles un grand nombre de particules était observé en utilisant les autres cibles. À la figure 4.26, nous présentons la photo MEB d'une couche déposée à 1,4J/cm^2. Le nombre de particules est plus grand que pour la couche déposée à 0,64J/cm^2 et ces particules ont une taille un peu plus importante. Cependant, leur nombre total demeure assez faible et surtout de beaucoup inférieur à celui observé pour les dépôts réalisés avec les autres cibles. Nous discuterons des causes possibles de cet effet à la prochaine section.

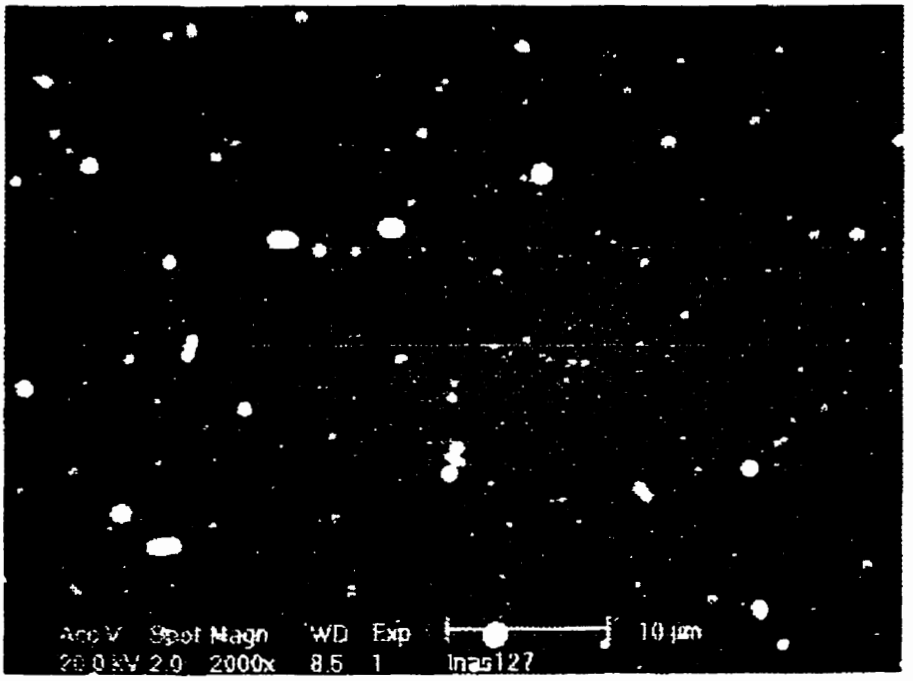


Figure 4.26: Couche déposée à partir de la cible de Grenoble à haute densité d'énergie laser (1,4 J/cm^2)

4.3.5 Discussion sur l'origine et la façon de minimiser les particules dans le DAL de NASICON

Dans les sections précédentes, nous avons passé en revue l'influence des divers paramètres d'opération sur la production de particules dans le cas du dépôt des couches minces de NASICON. Nous allons maintenant décrire la nature de ces particules ainsi que leur origine. Par la suite, nous récapitulerons les conditions optimales pour obtenir des couches de NASICON ayant un faible nombre de particules.

Comme vu à la section 4.3.1, la densité de particules et leur taille augmentent avec la densité d'énergie laser utilisée lors du dépôt. Ceci est en accord avec modèle d'émission de gouttelettes par des instabilités hydrodynamiques (Bäuerle, 1996; Brailoovsky et al., 1995) présenté à la section 2.3 et dans lequel une plus grande densité d'énergie entraîne

une augmentation des irrégularités de la surface et, par la suite, une plus grande émission de gouttelettes ayant des tailles plus grandes.

Pour ce qui est de la dépendance de la densité de particules en fonction de la pression d'oxygène, on a déjà vu qu'elle pouvait être expliquée par la dépendance des taux de croissance et la dimension de la plume et non pas par une différence au niveau du processus d'émission des particules.

La dépendance en fonction de la cible mérite qu'on s'y attarde plus longuement. L'origine des particules peut être en partie retracée par l'étude de leur forme et de leur taille (Proyer et al., 1996). Ainsi, les petites particules de taille entre 0,1 et 2 μm et de forme sphérique peuvent être associées à des gouttelettes formées au moment de la fusion de la cible, qui sont éjectées sous forme liquide et qui parviennent jusqu'au substrat. Par ailleurs, les grosses particules de forme irrégulière sont plutôt associées à des morceaux de cible qui sont arrachés à l'état solide et qui se rendent jusqu'au substrat.

La figure 4.27 montre une photo MEB caractéristique d'une couche mince de NASICON contenant un grand nombre de particules de formes et de tailles diverses. Cette couche a été déposée à partir d'une cible composée de NASICON et de phosphate de sodium et ayant une surface très rugueuse (fig. 4.1). Les particules irrégulières observées à la figure 4.27 semblent bien provenir de morceaux de cible arrachés à cause de la rugosité de la cible. Cependant, une autre partie des particules, et qui sont aussi nombreuses, appartiennent à la catégorie des gouttelettes. Par contre, dans le cas des couches ayant un faible nombre de particules telles que celles montrées aux figures 4.24 et 4.25 et qui ont été déposées à partir de cibles qui ne contiennent pas de phase phosphate, toutes les particules semblent appartenir à la catégorie des gouttelettes fondues. Le nombre des gouttelettes est aussi beaucoup moins grand que dans le cas où une cible non polie fut utilisée.

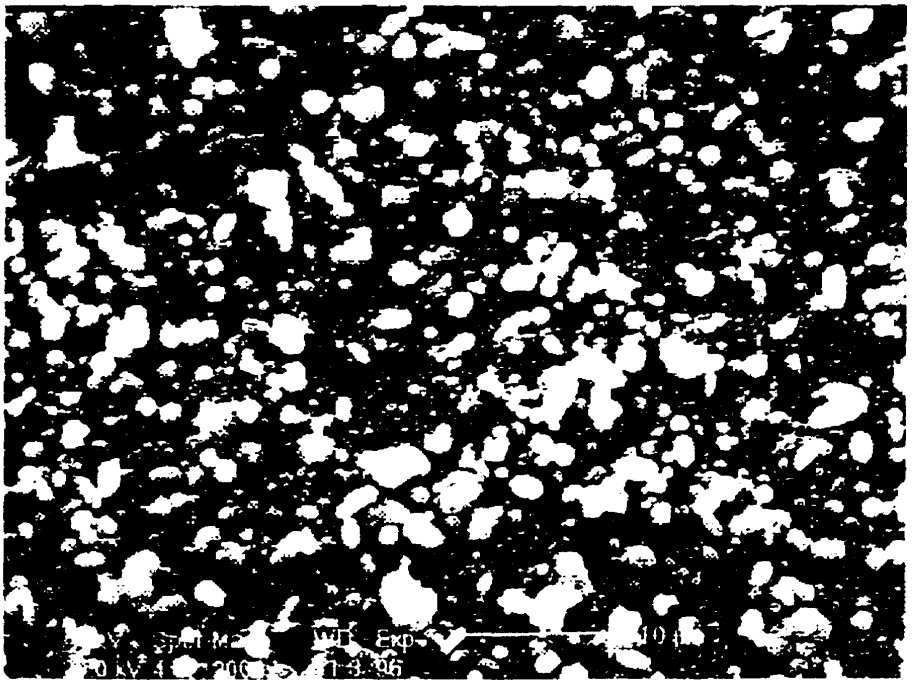


Figure 4.27: Couche de NASICON déposée à partir d'une cible contenant du Na_3PO_4.

La plus grande rugosité de la cible peut en partie expliquer la différence dans le nombre de particules. Cependant, il est aussi évident que la présence de la phase phosphate, même en faible quantité, joue aussi un rôle important. Ceci peut être expliqué par l'effet d'éclaboussure amplifié dans le cas des deux phases présentes dans nos cibles à cause de la différence de leurs propriétés physiques (T° de fusion et absorption optique). En effet, le NASICON a une température de fusion d'environ 1300 °C tandis que le phosphate a une température de fusion de 75 °C. Ainsi l'énergie absorbée sert à vaporiser la phase NASICON et possiblement la phase phosphate qui se trouve dans la région centrale du faisceau. Toutefois, dans les régions limitrophes (sur les bords mais aussi en profondeur), l'élévation de température est uniquement suffisante pour faire vaporiser, ou fondre, la phase phosphate. Ceci a pour effet d'entraîner l'éclaboussure d'un grand nombre de gouttelettes qui seront probablement riches en phosphore et sodium. Nous traiterons l'influence des particules sur la composition des couches au chapitre suivant.

Pour ce qui est de la différence dans la production de particules entre les cibles contenant uniquement du NASICON (cibles LISA et Grenoble), elle peut s'expliquer par

la différence de rugosité (associée aussi avec la différence de densité) entre le deux types de cibles. Ceci fait en sorte qu'il y a plus de régions propices à l'expulsion de gouttelettes dans la cible plus rugueuse (Fähler et al., 1997), soit celle fabriquée au LISA.

Tout ceci peut être illustré en observant les photos MEB des diverses cibles après ablation. A la figure 4.28, on présente la cible qui contient du phosphate de sodium. On voit très bien les structures coniques fondues typiques de l'effet du laser sur la cible (Spindler et al., 1996; O'Brien et al., 1992) mais aussi le grand nombre de morceaux et gouttelettes prêtes à être expulsées. Dans le cas des cibles peu denses ne contenant pas du phosphate de sodium (fig. 4.29), on voit encore une fois les structures fondues mais aussi un grand nombre irrégularités propices à l'expulsion de gouttelettes fondues de grande dimension (~ 1 μm).

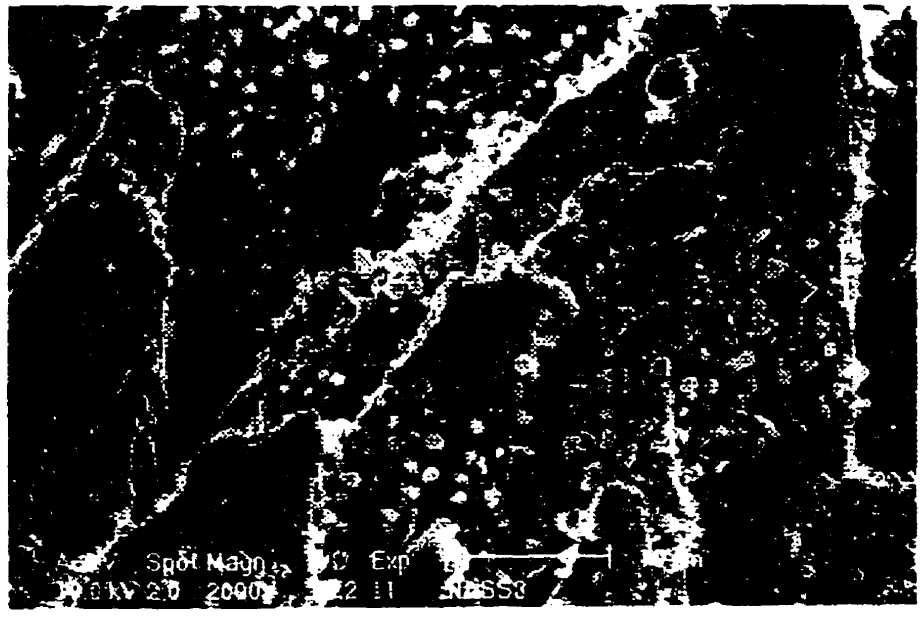


Figure 4.28: Cible de NASICON contenant du Na_3PO_4 après ablation laser.

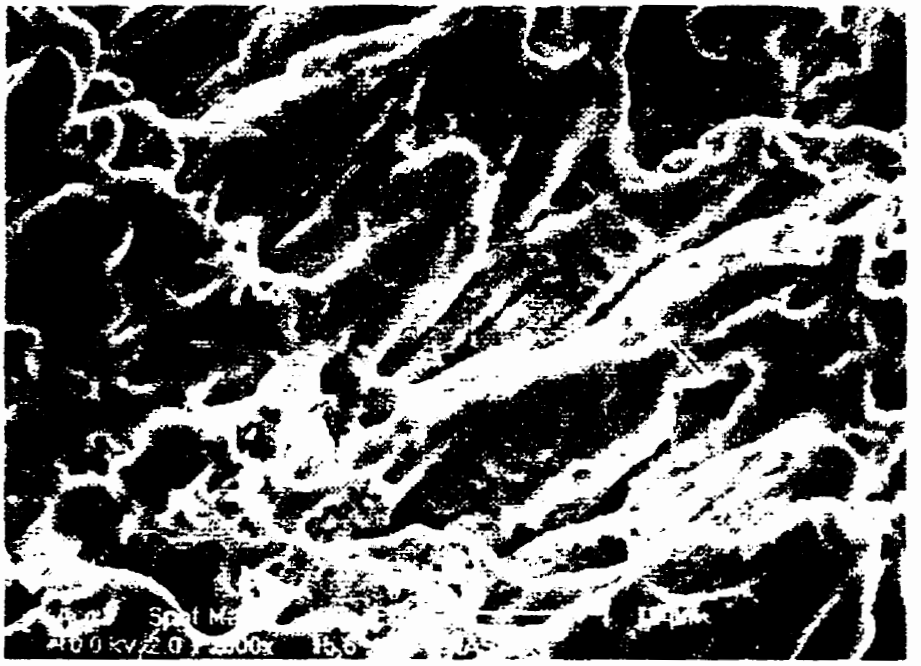


Figure 4.29: Cible de NASICON fabriquée au LISA après ablation.

Finalement, dans le cas d'une cible dense (fig. 4.30), on observe, encore une fois, les structures fondues mais cette fois-ci beaucoup plus régulières. A la surface de ces structures fondues, on peut observer de petites gouttelettes prêtes à être expulsées. La figure 4.31 permet d'observer plus en détail ces petites gouttelettes. Elles ont une taille d'environ 0,1 à 0,2 μm et semblent être compatibles avec le modèle des instabilités hydrodynamiques présenté auparavant.

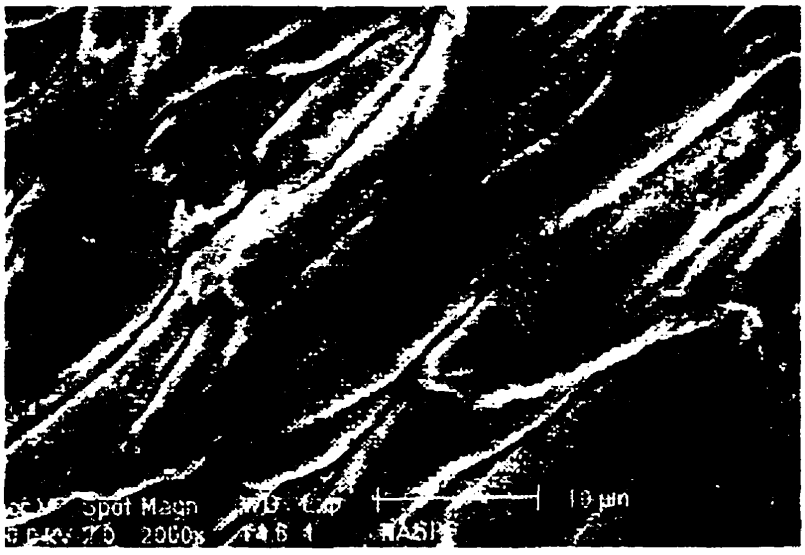


Figure 4.30: Cible de NASICON provenant de Grenoble après ablation laser.

4.3.6 Couches minces de NASICON avec faible densité de particules

Comme discuté dans les sections précédentes, le problème de la présence de particules a constitué un obstacle important dans la réalisation de ce projet. Pour le résoudre, il a fallu comprendre la provenance de ces particules. Dans le cas du dépôt de NASICON, les propriétés de la cible sont tout aussi importantes, sinon plus, que les paramètres d'opération lors du dépôt.

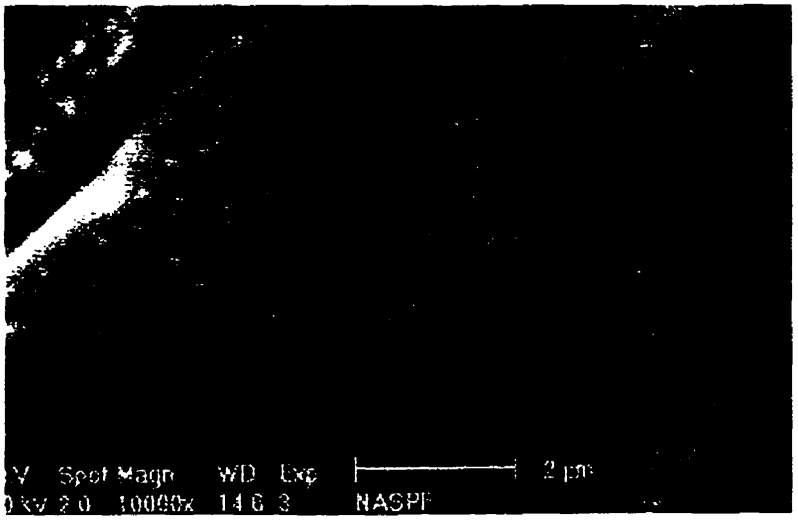


Figure 4.31: Petites gouttelettes visibles à la surface d'une cible de NASICON provenant de Grenoble après ablation laser.

Pour obtenir des couches minces de NASICON avec une très faible densité de particules il faut utiliser une cible monophase, avec une surface régulière et très dense. Ensuite, il faut opérer à une densité d'énergie laser modérée (autour de 500 mJ/cm^2). Les autres paramètres d'opération sont assez flexibles en ce qui trait à la production de particules.

A la figure 4.32, on voit une photo MEB d'une couche de NASICON déposée à partir de la cible provenant de Grenoble. La distance cible-substrat est de 5.5 cm, la densité d'énergie de 0.65 J/cm^2. Le dépôt a été fait dans le vide, à une fréquence de répétition laser de 30 Hz pendant 5 min. La couche a une épaisseur de 110 nm et on y constate une très faible densité de particules.

Figure 4.32: Photo MEB d'une couche de NASICON avec une faible densité de particules. La couche a été déposée dans les conditions décrites dans le texte.

4.4 Homogénéité spatiale des dépôts

Mis à part celui de la production de particules, dont on vient de discuter, le problème le plus souvent associé avec la technique de DAL est la faible homogénéité des dépôts obtenus. Deux types d'inhomogénéités sont à craindre. Tout d'abord, une inhomogénéité de l'épaisseur due à la grande directionnalité de la plume (Saenger, 1994). Ensuite, la

variation de la composition due à des effets comme la diffusion plus grande des éléments plus légers. Bien que ces facteurs puissent être atténués par diverses stratégies lors du design du système, comme la rotation et le déplacement de l'échantillon (Greer et Tabat, 1995), il est intéressant d'étudier le comportement de notre système, pour en mesurer son potentiel pour les applications visées par ce projet et dont il sera question au chapitre 7.

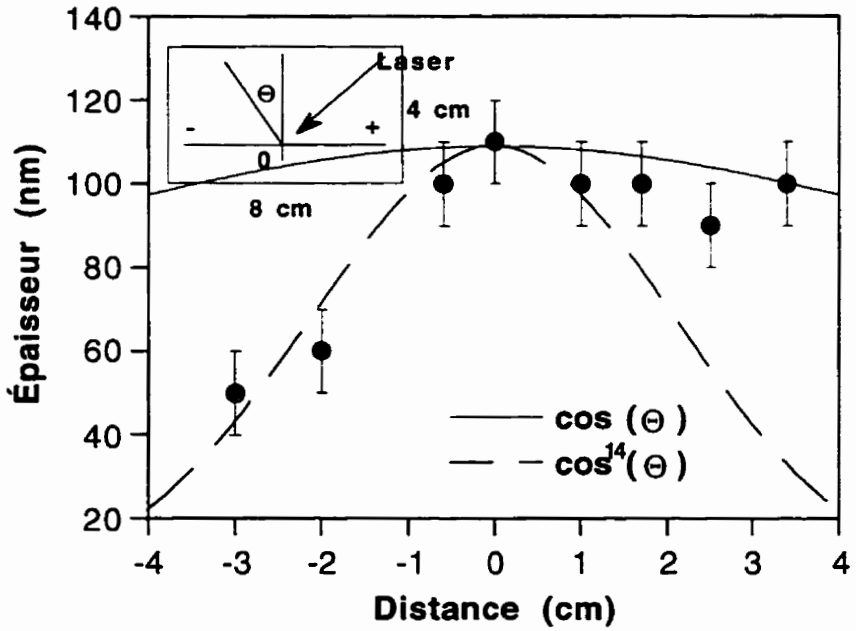
4.4.1 Homogénéité de l'épaisseur.

L'homogénéité spatiale peut dépendre de chacun des paramètres du dépôt comme la dimension du point de focalisation, la pression d'oxygène, la distance cible-substrat (Perrière, 1992). Pour vérifier l'homogénéité spatiale du dépôt de NASICON par ablation laser, nous avons choisi des paramètres de dépôt standard (densité d'énergie = 500 mJ/cm^2, distance = 8 cm, P = 10^{-6} Torr, aire de focalisation = 2 mm^2, taux de répétition du laser = 30 Hz, temps de dépôt = 45 min). Les dépôts sont effectués sur un substrat de 8 x 4 cm^2 placé directement en face de la cible. La figure 4.33 montre la variation de l'épaisseur selon les deux axes du substrat. Le point zéro correspond au point situé directement en face de l'endroit où le laser frappe la cible, tandis que les dénominations vertical et horizontal des axes réfèrent à la position du substrat dans la chambre de dépôt. Sur l'axe vertical, la variation de l'épaisseur est de l'ordre de 40 %. Elle passe de 110 à 80 nm en l'espace de 3 cm. Sur l'axe horizontal, la variation n'est pas symétrique par rapport au point central. Tandis que du côté orienté vers le laser, l'épaisseur est d'environ 100 nm et reste presque constante sur une distance de 3 à 4 cm, du côté opposé, elle chute très rapidement passant de 100 à 50 nm en l'espace de 2 cm.

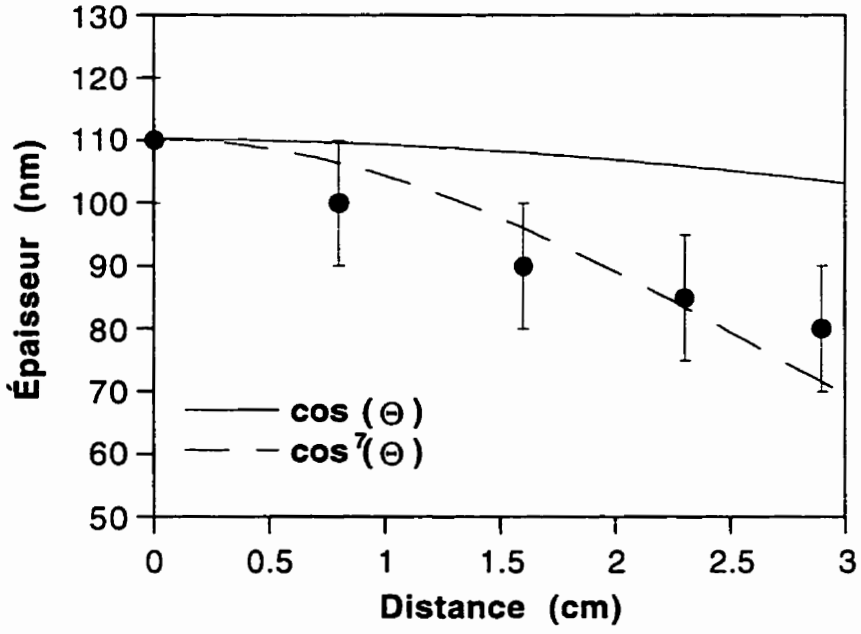
Dans le cas d'une évaporation thermique, on s'attend à une distribution de l'épaisseur suivant cos Θ, où Θ est l'angle par rapport à la normale de la cible, comme montré dans l'encadré de la figure 4.33 a. La distribution d'épaisseur de nos dépôts est plus étroite que cela. Elle peut être ajustée par une variation suivant $\cos^{14}\Theta$ selon l'axe horizontale et $\cos^{7}\Theta$ selon l'axe verticale, tel que montré aux figures 4.33 a et b respectivement. Cette distribution suivant $\cos^{n}\Theta$ est prévue par plusieurs modèles et observée de façon expérimentale (Saenger, 1994). Dans la littérature on trouve des valeurs de n allant de 1,5 à 30 (Saenger, 1994). Les valeurs de 7 et 14 trouvés dans notre cas sont dans les valeurs habituelles du DAL.

La différence dans la distribution, selon les deux axes, et d'un coté et de l'autre de l'origine selon l'axe horizontale, peuvent être expliquées par les deux effets suivants. Premièrement, la variation différente selon les deux axes est causée par la dépendance de l'épaisseur du dépôt sur la géométrie du point de focalisation du laser à la surface de la cible. En effet, il est prévu par plusieurs modèles d'ablation laser, et des résultats expérimentaux le montrent aussi (Singh et al., 1990), que l'expansion de la plume se fait plus rapidement selon la direction ayant la plus faible dimension à l'origine. Ainsi l'expansion se fait principalement selon l'axe perpendiculaire à la cible puisque, étant donné que la profondeur d'absorption est de l'ordre de 1 à quelques μm, c'est toujours cette dimension qui est la plus petite. Ceci donne sa forme caractéristique et son nom à la " plume ". Selon les deux autres axes, l'expansion de la plume se fait selon la forme du faisceau laser au point de focalisation. Si celui-ci est circulaire, l'expansion se fait de façon symétrique selon les axes vertical et horizontal. Par contre si, comme c'est le cas dans notre montage, le point de focalisation est elliptique l'expansion se fera, encore une fois, plus rapidement selon la direction ayant la plus faible dimension à l'origine. C'est pour cela que l'épaisseur varie plus rapidement selon l'axe vertical que selon l'axe horizontal, du moins du côté orienté vers le laser.

La non symétrie de la variation de l'épaisseur d'un côté et de l'autre de l'origine suivant l'axe horizontal est dû à un effet différent. Comme on l'a déjà mentionné, l'expansion se fait de façon perpendiculaire à la cible au point d'ablation. Cependant, à mesure que la cible est usée par l'ablation, cette direction ne correspond plus nécessairement à la direction perpendiculaire à la surface originale de la cible. La direction d'expansion de la plume a tendance à s'incliner du côté duquel le faisceau laser arrive sur la cible (Saenger, 1994). Cet effet est montré schématiquement à la figure 4.34. Voilà pourquoi c'est du côté dirigé vers la direction d'incidence du laser que l'épaisseur est plus élevée.



(a)



(b)

Figure 4.33: Variation de l'épaisseur selon les axes de dépôt. a) Horizontal. b) Vertical.

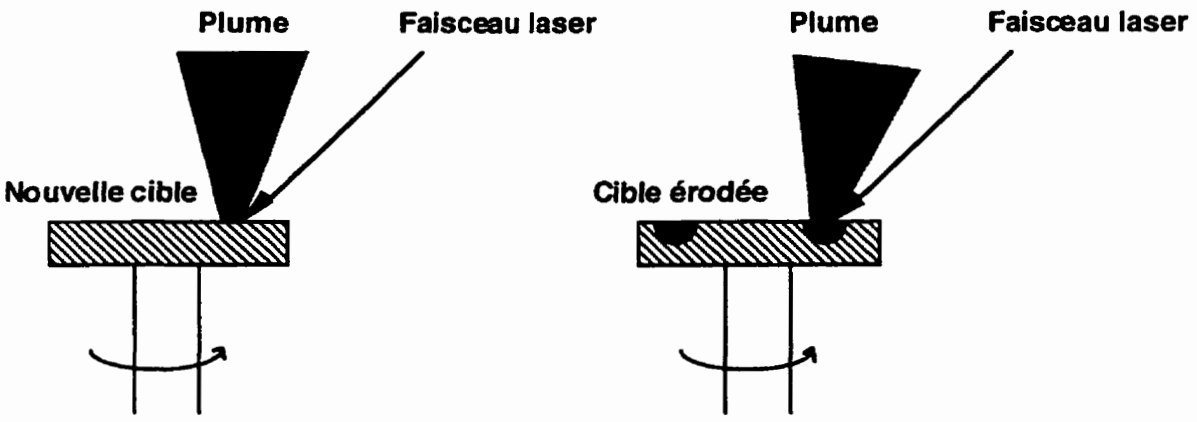


Figure 4.34: Effet de l'érosion de la cible sur la direction de la plume.

4.4.2 Homogénéité spatiale de la composition

En plus d'avoir une épaisseur homogène, il serait intéressant que les dépôts aient aussi une composition homogène. Pour le vérifier nos avons mesuré la composition du dépôt réalisé lors de l'expérience décrite précédemment en deux points: le premier est situé au centre de l'échantillon directement face à la plume, le deuxième sur le bord supérieur droit (côté laser) de l'échantillon et donc situé à environ 5,6 cm du premier. Les résultats de ces mesures sont résumés au tableau 4.2 et montrent que la composition est presque semblable aux deux points.

Tableau 4.2: Composition (% at.) au centre et sur le bord d'un échantillon de 8 x 4 cm^2.

	Centre	Bord
Zr	11	11
O	59	60
P	2	3
Na	16	13
Si	12	13

4.4.3 Commentaires sur l'homogénéité des DAL de NASICON.

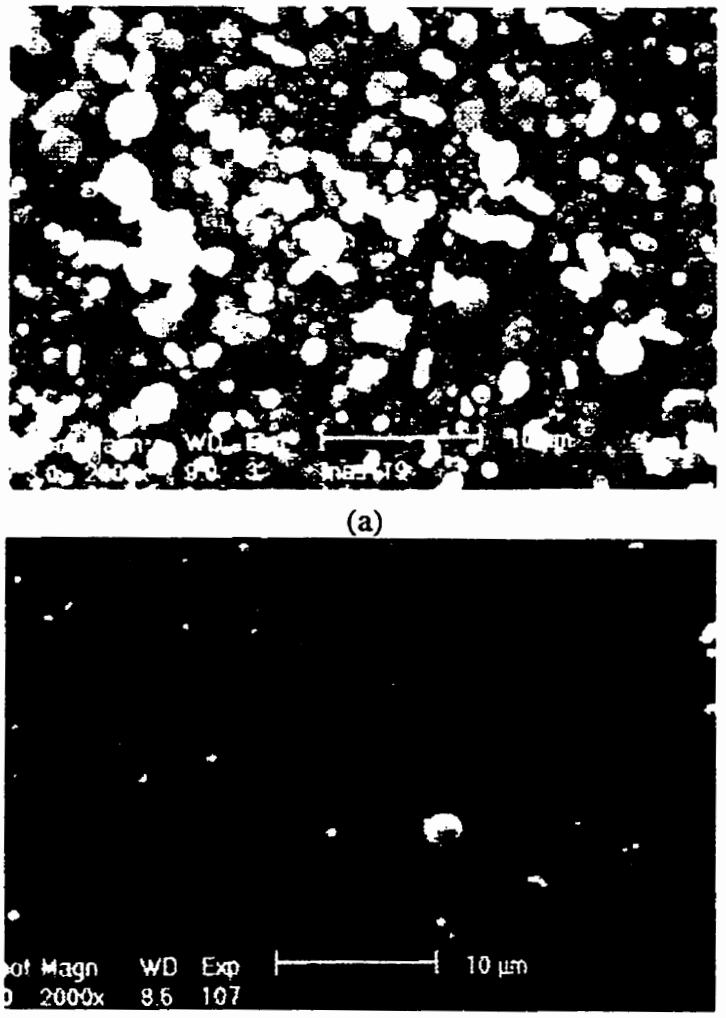
Les dépôts de NASICON par ablation laser sont relativement homogènes, et ce même dans le cas où on n'a pas utilisé de stratégie particulière d'optimisation de l'uniformité. Plusieurs approches ont été proposées pour améliorer l'homogénéité des couches lors du DAL, par exemple: faire tourner le substrat légèrement désaxé, déplacer et tourner le substrat, balayer le faisceau laser sur la cible (Greer, 1994). En utilisant une ou plusieurs de ces approches, il semble relativement facile de rendre utilisable le procédé de DAL de NASICON pour la couverture de surfaces de dimensions relativement importantes.

Chapitre 5
Caractérisation physico-chimique des couches minces de NASICON

Dans ce chapitre, nous allons présenter la caractérisation des différentes propriétés physico-chimiques des couches minces de NASICON produites par DAL. L'étude de ces propriétés sera faite en regardant l'influence de divers paramètres d'opération sur celles-ci. Les propriété étudiées ont été: la morphologie, la composition et la structure cristallographique. De plus, l'arrangement chimique à l'intérieur de ces couches a été étudié par XPS.

5.1 Morphologie des dépôts

L'étude de la morphologie doit se faire en distinguant deux types de dépôts: ceux contenant beaucoup de particules (haute densité d'énergie DE) et ceux contenant peu de particules (faible DE). Pour les dépôts qui contiennent beaucoup de particules, la surface est très rugueuse comme illustré sur la photo MEB de la figure 5.1 a. Cette rugosité est due essentiellement à la présence des particules. Dans le cas des dépôts avec peu de particules, la surface est très lisse et peu de structure peut être observée sur une photo MEB au même grossissement que dans le cas précédent (figure 5.1 b).



(a)

(b)

Figure 5.1: Photos MEB au même grossissement de: a) une couche contenant beaucoup de particules (DE = 1,5 J/cm^2) et b) une couche contenant peu de particules (DE = 0,3 J/cm^2).

Pour étudier la morphologie de la surface de ces couches très lisses, nous avons utilisé la microscopie à force atomique. Des couches déposées à partir des cibles provenant du LISA et de Grenoble ont été étudiées. A la figure 5.2 on peut voir la topographie des couches déposées à partir de la cible Grenoble (appelé cible 1) et de la cible LISA (appelé cible 2). La rugosité de la couche déposée à partir de la cible 1 est en moyenne de 0,4 nm. Dans le cas de la couche déposée à partir de la cible 2, la rugosité moyenne est beaucoup plus grande, soit 4,2 nm. Cette différence ne semble pas provenir uniquement de la présence d'un plus grand nombre de particules dans la couche déposée

à partir de la cible fabriquée au LISA. Cette différence de rugosité est probablement dû au fait que cette couche a été déposée à plus faible densité d'énergie laser et que, de ce fait, les espèces incidentes sur la surface avaient une plus faible énergie cinétique.

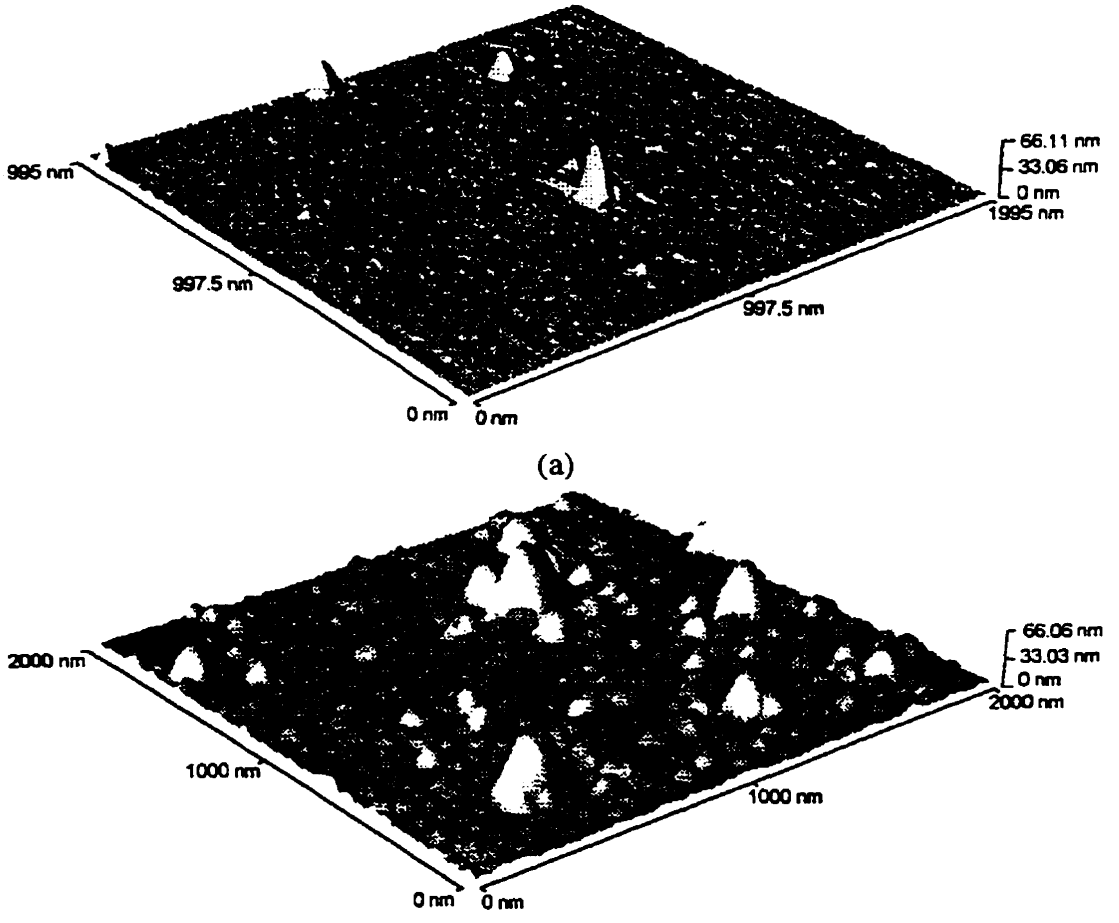


Figure 5.2: Images AFM de couches de NASICON a) Déposée à partir de la cible Grenoble (1,6 J/cm^2). b) Déposée à partir de la cible LISA à basse DE (0,4 J/cm^2).

L'effet d'un recuit sur la morphologie de ces couches a aussi été étudié. La figure 5.3 montre l'image AFM de la couche déposée à partir de la cible 1 suite à un recuit RTA de 900 °C pendant 120 s. La couche est maintenant un peu plus rugueuse (rugosité moyenne de 1,0 nm), mais cette rugosité reste assez faible et donc très acceptable pour les applications technologiques visées.

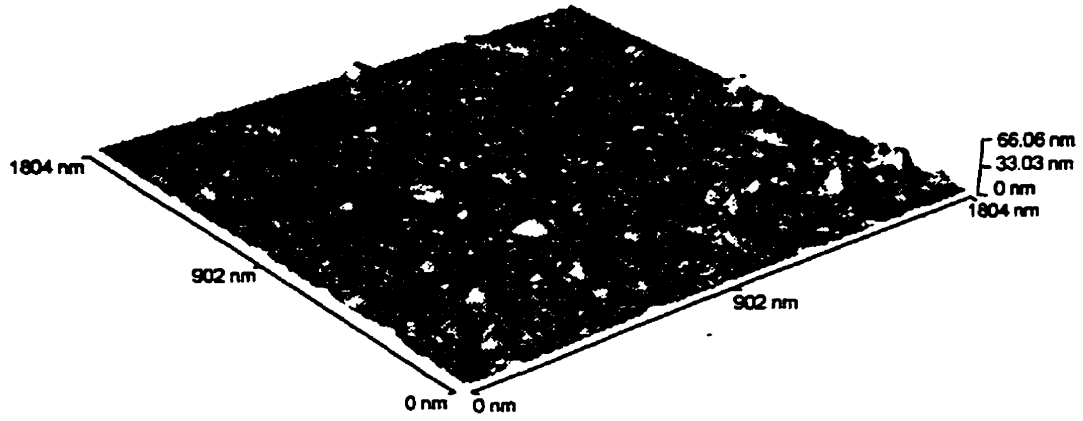


Figure 5.3: Image AFM d'une couche de NASICON déposée à partir de la cible Grenoble (1,6 J/cm^2) après recuit à 900 °C pendant 120 s.

En examinant une coupe d'un échantillon contenant peu de particules (figure 5.4), on y voit que la couche est assez dense et a une structure de type colonnaire. Cependant, dans certains cas, nous avons observé la présence de trous dans la couche. Ceux-ci proviennent du détachement de particules ayant une mauvaise adhérence.

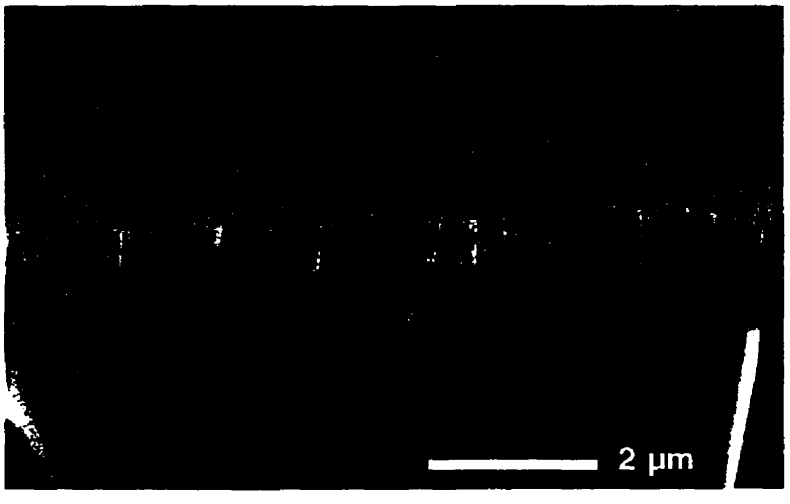


Figure 5.4: Photo MEB en coupe d'une couche mince (0,8 µm) de NASICON.

5.2 Composition des couches minces de NASICON déposées par ablation laser

Comme il en a été mention au premier chapitre, la conductivité du NASICON est fortement dépendante de sa composition. Il est donc très important de pouvoir contrôler celle-ci. Le principal avantage du DAL est sa capacité de transférer la stoechiométrie de la cible au substrat. Bien que ce soit très souvent le cas, on a déjà observé des variations de la composition de la couche mince déposée par rapport à celle de la cible de départ pour différents types de matériaux (Dam et al., 1996; Foote et al, 1994; Trajanovic et al., 1995; Venkatesan et al., 1988).

Nous avons montré que le transfert de tous les éléments de la cible au substrat avec conservation de la stoechiométrie est possible dans le cas du NASICON déposé par ablation laser (Izquierdo et al., 1996). Un exemple de ceci est montré à la figure 5.5 où le spectre XPS d'une cible est comparé à celui d'une couche mince déposée par ablation laser à partir de celle-ci. Comme on peut le voir, les deux courbes sont semblables. Les valeurs de la concentration des divers éléments dans la cible et dans la couche mince sont montrées au tableau 5.1. On peut constater que leur composition est la même à l'erreur de mesure près.

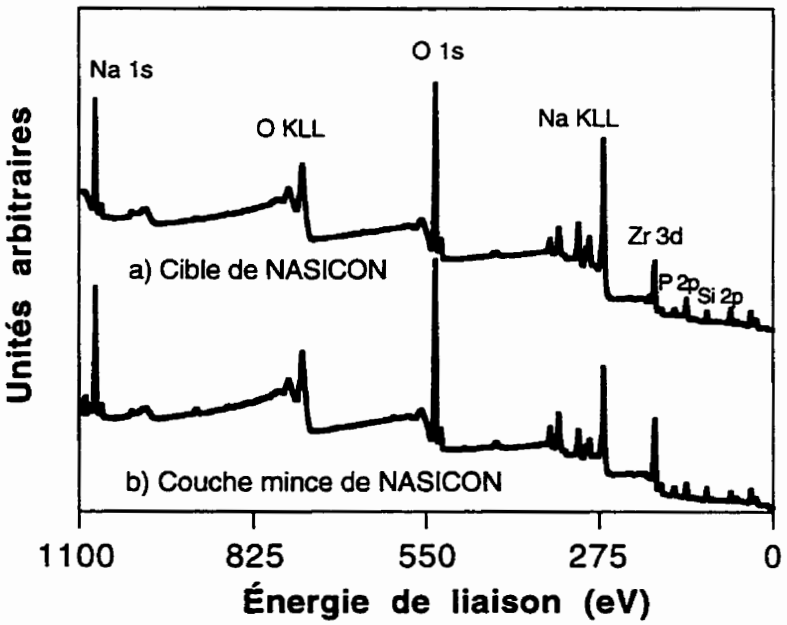


Figure 5.5: Spectres XPS de: a) cible de NASICON; b) couche mince de NASICON.

Tableau 5.1: Composition d'une cible et d'une couche mince de NASICON déposée par ablation laser.

Éléments	Composition cible (% at.)	Composition couche (% at.)
Zr	6	8
O	63	62
P	8	6
Na	16	16
Si	7	8

Cependant, ceci n'est pas toujours le cas. Nous allons étudier les paramètres d'opération qui, lors du dépôt, peuvent amener des variations dans la composition des couches.

5.2.1 Influence de la densité d'énergie

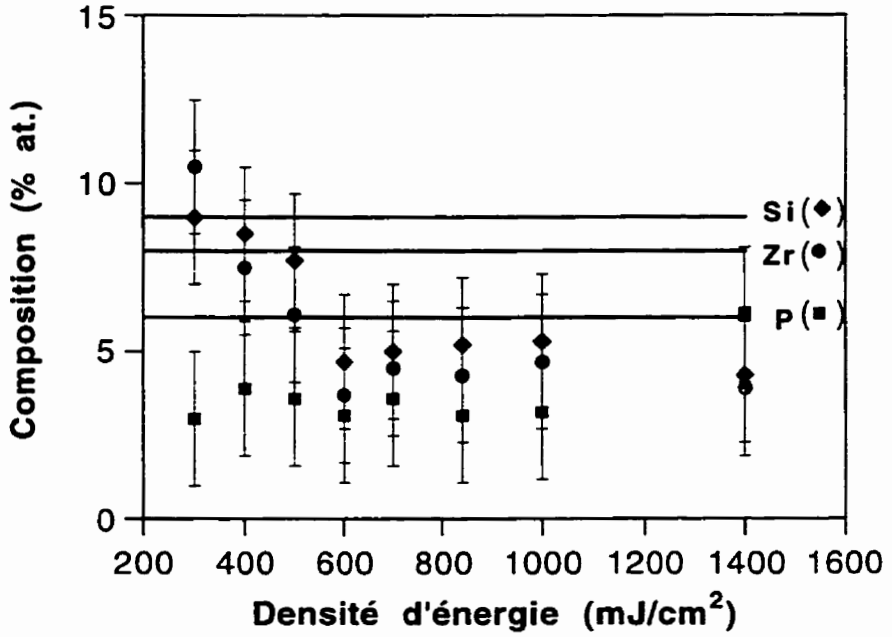
La densité d'énergie est reconnue comme étant un des paramètres d'opération qui amène les plus grandes variations dans les propriétés des couches déposées par la technique de l'ablation laser (Craciun et al., 1995; Kidoh et al., 1991; Weaver et Lewis, 1996). On s'attend donc a ce qu'elle ait aussi une influence sur la composition des couches.

Des dépôts ont été réalisés à des densités d'énergie allant de 0,1 J/cm^2 à 2 J/ cm^2. Nous avons effectué des dépôts en utilisant des cibles ayant des propriétés différentes (avec ou sans phosphate de sodium) puisque, comme on a vu au chapitre précédent, les propriétés de la cible ont une grande influence sur la production de particules et que la présence de ces particules peut entraîner une variation de la composition des couches.

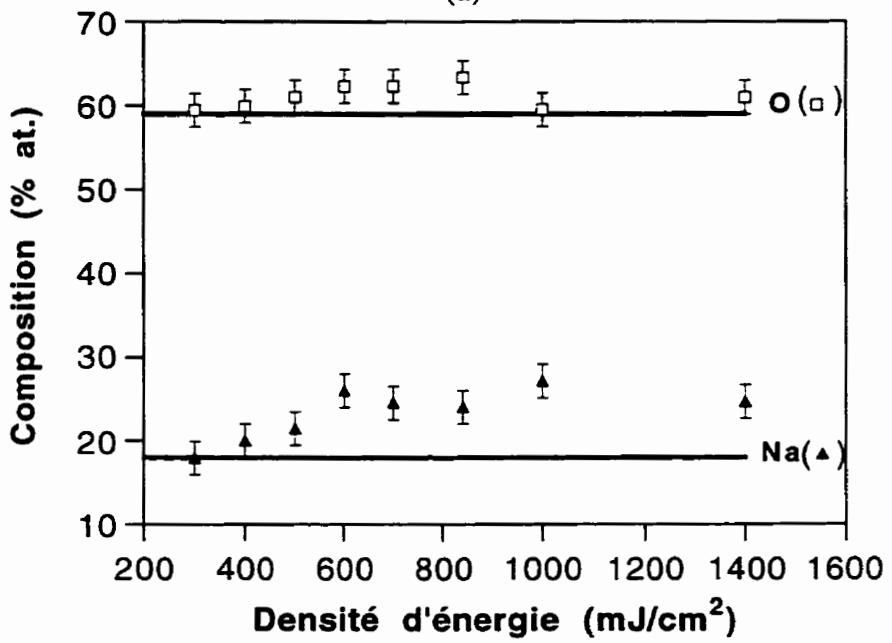
5.2.1.1 Composition des dépôts effectués avec une cible contenant du NASICON plus une phase phosphate de sodium

Dans un premier temps, nous avons effectué des dépôts en utilisant une cible produite au LISA selon la procédure décrite à la section 3.2. Comme on a montré au chapitre précédent, cette cible contient du NASICON mais aussi une phase résiduelle composée de phosphate de sodium (Na_3PO_4). Les figures 5.6 a et b montrent la composition mesurée par XPS, en fonction de la densité d'énergie laser, pour des couches déposées dans le vide ($P < 10^{-6}$ Torr), à une distance cible-substrat de 5,5 cm, avec un taux de répétition du laser de 30 Hz, et pendant un temps de dépôt de 10 min. La composition des couches varie en fonction de la densité d'énergie. Pour des faibles densités d'énergie, la composition est près de celle de la cible qui était: P = 6 %, Zr = 8 %, Si = 9 %, Na = 18 % et O = 59 % (représentée par les lignes pleines sur le graphique). Pour les couches déposées à haute densité d'énergie, on observe un fort appauvrissement en Si et Zr, qui passent d'environ de 10 % at. à ~ 3 % at., tandis qu'il y a une augmentation importante du contenu de Na et dans une moindre mesure de P. La concentration en O est relativement stable pour toutes les densités d'énergie et située autour de 60 % at.

Ce résultat semble montrer que les couches ayant la même composition que la cible ne peuvent être déposées qu'en utilisant des basses densités d'énergie laser. Ceci est à première vue surprenant puisque, pour la plupart des matériaux, on trouve au contraire, que ce sont les couches déposées à basse densité d'énergie qui n'ont pas la même composition que les cibles (Dam et al., 1994, 1996; Singh et al., 1990). Cependant, il faut tenir en compte que, dans le cas présent, il peut y avoir une forte influence de la présence de particules sur la composition mesurée des couches. Surtout que, comme on a vu au chapitre précédent, les particules sont beaucoup plus nombreuses sur les couches déposées à des densités d'énergie élevées.



(a)



(b)

Figure 5.6: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir d'une cible composée de NASICON + Na_3PO_4. a) Contenu en Zr, Si et P. b) Contenu en Na et O.

Pour vérifier que ce sont bien les particules présentes sur les dépôts qui causent la variation dans la composition mesurée des couches, nous avons fait l'expérience suivante: des dépôts ont été réalisés en variant le temps de dépôt entre 30 s et 10 min tout en gardant constantes les autres conditions: distance cible-substrat, pression, etc. Étant donné que le pourcentage de la surface recouvert de particules (pour les mêmes conditions de dépôt), est proportionnel au temps de dépôt, les dépôts faits pour les durées les plus longues auront une plus grande partie de la surface recouverte de particules. Une première expérience a été réalisée à une densité d'énergie laser de 0,64 J/cm^2 puis une seconde avec 0,96 J/cm^2. Les résultats sont illustrés à la figure 5.7. Comme on peut le voir, dans les deux cas, le contenu de Na augmente avec le temps de dépôt de la même façon qu'il augmentait en fonction de la densité d'énergie (fig. 5.6).

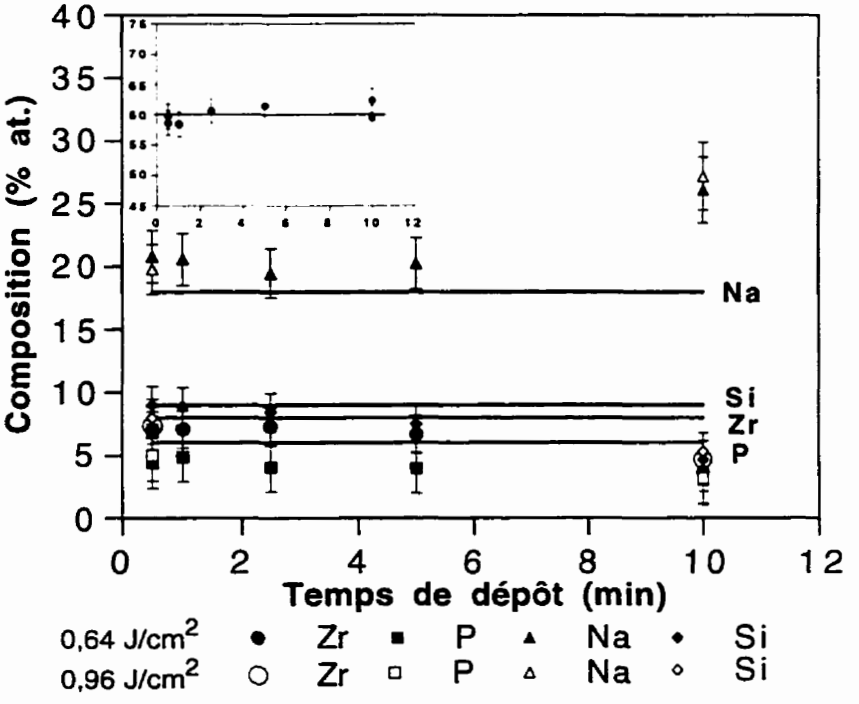


Figure 5.7: Composition en fonction du temps de dépôt pour des couches minces de NASICON déposées à partir d'une cible composée de NASICON + Na_3PO_4 (le contenu en O est montré en inséré).

Ainsi, l'augmentation de Na semble plutôt reliée à l'augmentation du nombre de particules qui seraient plus riches en cet élément que le reste de la couche. Pour vérifier ceci nous avons mesuré la composition des particules par spectroscopie dispersive

d'énergie (EDS). Les résultats de ces mesures pour une couche déposée à 1 J/cm^2 sont résumés au tableau 5.2 et montrent que les particules contiennent plus de Na et légèrement plus de P que le reste de la couche. Ceci peut être lié au fait que c'est la présence de la phase résiduelle Na_3PO_4 qui est à l'origine du grand nombre de particules présentes dans les dépôts faits à partir de ces cibles.

Tableau 5.2: Composition de la couche et des particules mesurée par EDS.

Éléments	Composition couche (% at.)	Composition particule (% at.)
Zr	7	4
O	62	55
P	6	8
Na	15	25
Si	10	8

En plus du grand nombre de particules produites lors du dépôt et de la déviation dans la stoechiométrie que cela entraîne, ce type de cible donne des taux de dépôt anormalement élevés comme nous le verrons bientôt.

5.2.1.2 Composition des dépôts effectués à partir d'une cible contenant uniquement du NASICON

On va maintenant examiner l'influence de la densité d'énergie sur la composition des dépôts, quand ils sont effectués à partir de cibles qui ne contiennent pas de phase résiduelle phosphate. L'utilisation de ce type de cible élimine en grande partie la présence de particules et donc leur influence sur la composition des couches.

Regardons tout d'abord les résultats obtenus avec la cible fabriquée à Grenoble. Tel que vu au chapitre précédent, les dépôts effectuées avec cette cible contiennent peu de particules quelle que soit la densité d'énergie utilisée. À la figure 5.8, on peut observer la

composition des couches déposées avec des énergies variant entre 0.2 et 1.8 J/cm^2. Encore une fois, le contenu de Na augmente avec la densité d'énergie, mais cette fois-ci de façon moins importante que dans le cas de la cible NASICON + Na_3PO_4. De plus, tandis que dans ce cas le contenu de Na était, dès le départ, supérieur à celui de la cible, dans le cas présent, il est légèrement inférieur pour les basses densités d'énergie. Pour les densités d'énergie supérieures à 400 mJ/cm^2 il atteint la même valeur que l'on retrouve dans la cible. Ainsi, pour les dépôts effectués à moyenne et haute densité d'énergie laser, la composition est stable et près de celle de la cible représentée par les lignes sur le graphique (Na 15 %, Si = 11 %, Zr = 9 %, P = 4 %, O = 61 %). Seulement une légère déficience en phosphore demeure.

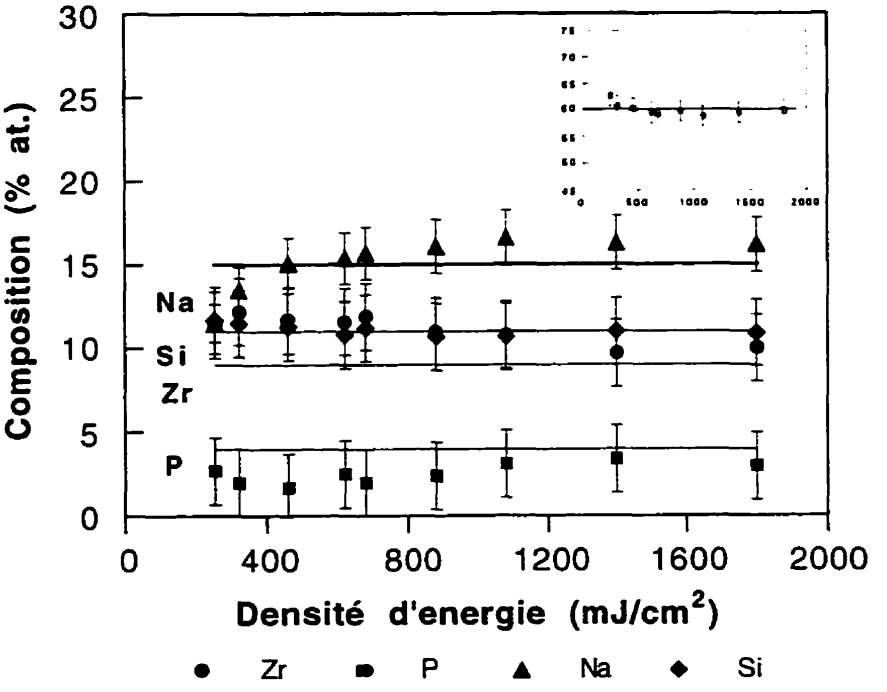


Figure 5.8: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir de la cible provenant de Grenoble (le contenu en O est montré en inséré).

Comme on l'a déjà mentionné, cet écart de la composition des dépôts par rapport à la stoechiométrie de la cible pour des faibles densités d'énergie a aussi été observée dans le cas du dépôt d'autres matériaux tel le $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $SrTiO_3$ (Dam et al., 1996) Singh et al., 1990; Venkatesan et al., 1988). Ceci peut être expliqué par une modification de

composition de la surface de la cible lors de l'ablation à basse densité d'énergie. Ceci peut être dû soit à une décomposition partielle de celle-ci ou à une diffusion préférentielle à partir de la partie de la cible chauffée mais non évaporée lors de l'impulsion laser (Dam et al., 1996). Dans le cas des plus hautes densités d'énergie on s'attend à ce que toute la partie chauffée soit évaporée, ce qui élimine cet effet.

Une autre cible produite au LISA n'ayant pas, cette fois ci, de phase résiduelle Na_3PO_4 a aussi été utilisée pour faire des dépôts. La production de particules avec ce type de cible est intermédiaire entre celle de la cible produite à Grenoble et celle de la cible faite aussi au LISA mais qui contient du Na_3PO_4. On a, une fois de plus, étudié l'effet de la densité d'énergie laser sur la composition des couches déposées. On peut voir à la figure 5.9 que le résultat est analogue à celui obtenu avec la cible provenant de Grenoble. Le contenu en Na augmente légèrement à mesure que la densité d'énergie laser augmente puis se stabilise. La composition des couches déposées à des énergies supérieures à 400 mJ/cm^2 est assez proche de celle de la cible de départ (Na = 18%, O = 61 %, Zr = 8 %, Si = 8 %, P = 5%).

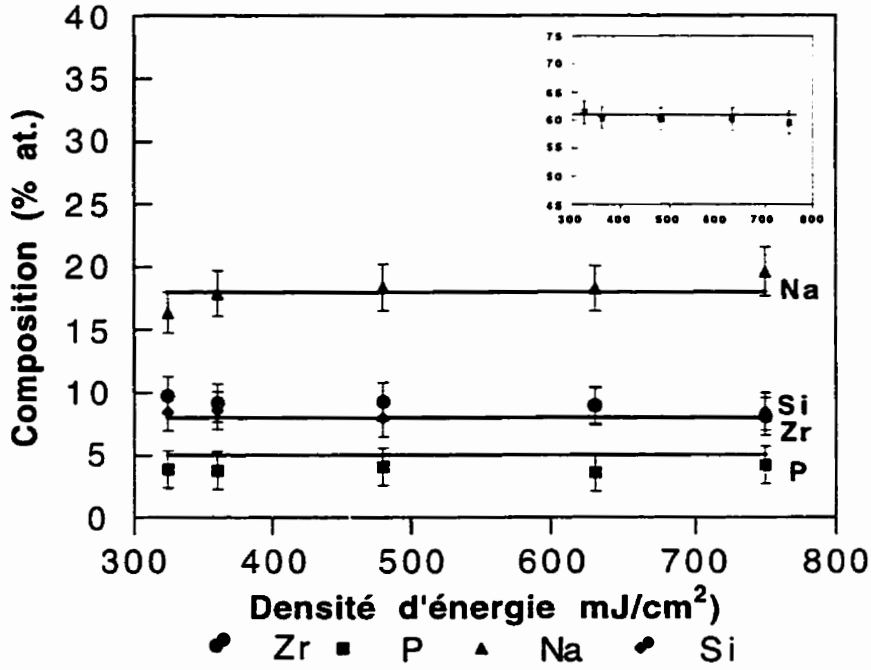


Figure 5.9: Composition en fonction de la densité d'énergie pour des couches minces de NASICON déposées à partir de la cible sans phosphate (le contenu en O est montré en inséré).

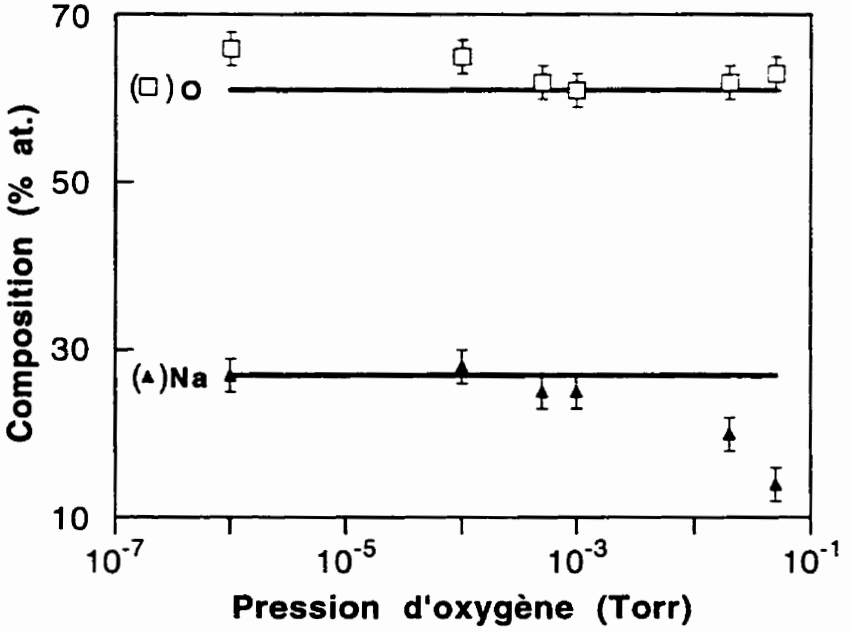
Ces résultats montrent que la stoechiométrie de la cible est bien transférée sur les couches lors du dépôt de NASICON par ablation laser. Ceci est vrai du moment qu'on se situe au dessus d'un certain seuil de densité d'énergie (~400 mJ/cm^2), et qu'on utilise une cible ayant des bonnes propriétés soient: une grande densité, une faible rugosité et mono-phase. Seule la présence d'un grand nombre de particules emmène une variation importante de la composition des couches en fonction de la densité d'énergie laser utilisée lors du dépôt. On peut donc conclure que, en ce qui concerne le transfert de la stoechiométrie de la cible vers le substrat, la densité d'énergie est un paramètre assez flexible. On pourra la faire varier de façon à optimiser les autres propriétés des dépôts, sans perdre l'avantage du transfert de la stoechiométrie associé avec le dépôt par ablation laser.

5.2.2 Influence de la pression d'oxygène

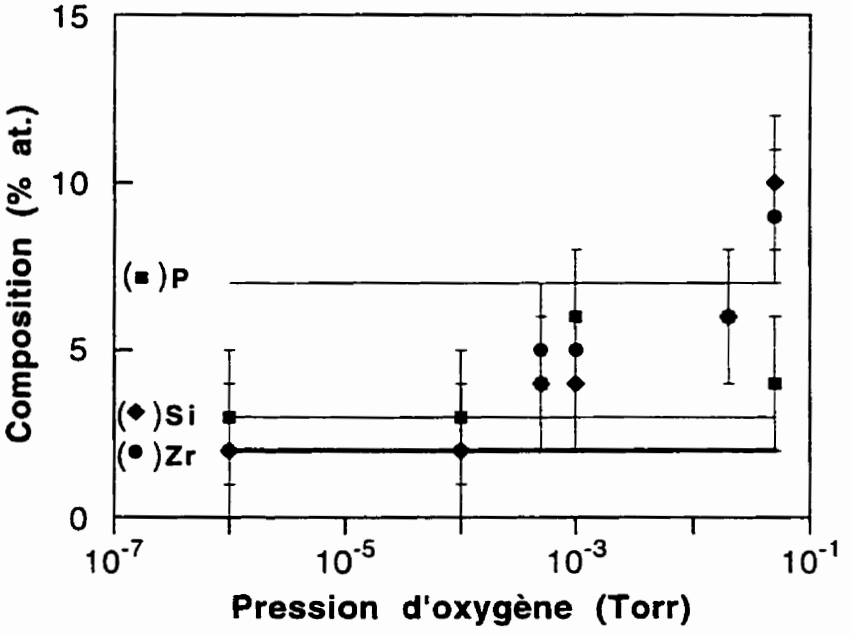
La présence d'une pression partielle d'oxygène lors du dépôt peut avoir certains effets sur la composition et la qualité des couches déposées (Perrière, 1992; Chen et al., 1993; Bierleutgeb et Proyer, 1997). On a déjà vu que la pression d'oxygène avait une influence sur le taux de recouvrement de la surface par des particules. Nous allons maintenant étudier son effet sur la composition des couches minces de NASICON.

Les conditions de dépôt sont celles décrites pour l'étude des particules en fonction de la présence d'oxygène (section 4.3). Aux figures 5.10 a et b on peut observer la variation de la concentration des divers éléments en fonction de la pression d'oxygène. Comme on l'a indiqué à la section précédente, la composition des couches déposées sous vide est assez près de celle de la cible et on n'a pas observé de perte majeure d'oxygène. Tel qu'on peut voir à la figure 5.10 a, la concentration d'oxygène est légèrement plus grande pour les dépôts faits à basse pression et reste stable, autour de 62 % at., quelle que soit la pression d'oxygène utilisée lors du dépôt. Les concentrations des autres éléments restent aussi stables jusqu'à une pression d'environ 1 x 10^{-4} Torr où on commence à observer une diminution du contenu de sodium accompagné d'une augmentation de celui de Si et Zr. Cette diminution de Na ne peut pas être associée à la présence d'un plus grand nombre de particules, car celles-ci sont plutôt riches en sodium (section 5.2.1.1). De plus, le

pourcentage de la surface occupée par des particules dans ces couches est assez faible (< 5%) ce qui fait que leur influence sur la composition mesurée est assez faible.



(a)



(b)

Figure 5.10: Composition en fonction de la pression d'oxygène. a) Contenu de Na et O. b) Contenu de Zr, P et Si.

La pression à laquelle commence la diminution du contenu en Na, environ 1x 10^{-4} Torr, correspond à celle pour laquelle l'étendue de la plume est égale à la distance cible-substrat (~ 7 cm). Quand le dépôt est fait dans des conditions de pression où l'étendue de la plume est plus petite que la distance cible-substrat, les atomes qui arrivent à la surface du substrat auront subi plusieurs collisions avec les molécules d'oxygène composant le gaz ambiant avant de se déposer. Ceci aura pour effet de former des oxydes pendant le vol entre la cible et le substrat. Dans le cas où les oxydes ont des coefficients de collage inférieurs à ceux des éléments correspondant, cela entraîne une diminution de la concentration de cet élément dans la couche déposée (Perrière, 1992). C'est ce qui est observé à la figure 5.10. La réduction de Na entraîne une augmentation de la concentration relative des autres éléments soient le Si et le Zr tel que le démontrent les résultats illustrés à la figure 5.10. Le graphique montre aussi que la couche reste pauvre en phosphore, quelle que soient les conditions de dépôt.

La pression d'oxygène dans la chambre influence donc la composition des couches de NASICON déposées. Cependant, en autant qu'on la mantienne suffisamment basse, nous pouvons déposer des couches ayant une composition semblable à celle de la cible.

5.2.3 Influence de la distance cible-substrat

Pour vérifier si la distance entre la cible et le substrat peut influencer la composition du dépôt nous avons effectué des dépôts à des distances de 5,5 et 10,5 cm, tous les autres paramètres d'opération étant égaux. Le tableau 5.3 compare les compositions dans les deux cas. Nous observons une légère diminution des éléments les plus légers (O = 16 et Na = 23 u.m.a.), tandis que la concentration des éléments plus lourds (Si = 28, P = 31 et Zr = 91 u.m.a) augmente. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les éléments légers peuvent être diffusés plus facilement lors des collisions qui ont lieu sur le parcours entre la cible et le substrat. Ceci a pour effet d'appauvrir le centre du dépôt, où notre mesure a été effectuée, en éléments légers. C'est ce qui a été observé dans le cas du Cu dans le YBaCuO (Gonzalo et al., 1996; Watanabe et al, 1995).

Les différences de composition observées sont relativement faibles en tenant compte de l'erreur expérimentale (≈± 2 %) et devrait nous permettre de rester dans l'intervalle de

composition où le NASICON possède la meilleure conductivité ionique ($1,8 < x < 2,2$). Ceci est important puisque pour recouvrir de façon homogène de grandes surfaces, il faut éloigner le substrat de la cible. Une grande variation de la stoechiométrie en fonction de ce paramètre de dépôt aurait été très nuisible pour l'application de cette technologie.

Tableau 5.3: Composition en fonction de la distance cible-substrat.

Éléments	Composition 5,5 cm (% at.)	Composition 10,5 cm (% at.)
Zr	4	7
O	62	58
P	3	5
Na	26	24
Si	5	7

5.3 Structure cristallographique des couches minces de NASICON

Les propriétés du NASICON telles la conductivité et la sélectivité peuvent être influencées par sa structure cristallographique (Boilot et al., 1986). Dans ce qui suit, nous allons étudier la structure des couches minces de NASICON telles que déposées ainsi qu'après recuit.

5.3.1 Couches de NASICON sans recuit

Nous avons étudié des couches de NASICON telles que déposées par la technique de diffraction des rayons-X (XRD) à angle rasant ainsi que par microscopie électronique à transmission (MET). Comme nous l'avons fait jusqu'ici, il faut distinguer le comportement des dépôts par rapport aux cibles dont ils proviennent.

Examinons tout d'abord le cas des dépôts faits avec les cibles produites au LISA. Le spectre XRD d'une couche de NASICON déposée à une densité d'énergie de 0,4 J/cm^2 à partir de cette cible est reproduit à la figure 5.11. L'absence de pics caractéristiques sur le spectre nous permet de déduire que la couche est amorphe. Ceci est confirmé par une étude de microscopie électronique à transmission. À la figure 5.12, la photo MET d'une telle couche ainsi que le spectre de diffraction des électrons qui lui est associé sont présentés. Encore une fois, l'absence de raies de diffraction nous indique que la couche est amorphe.

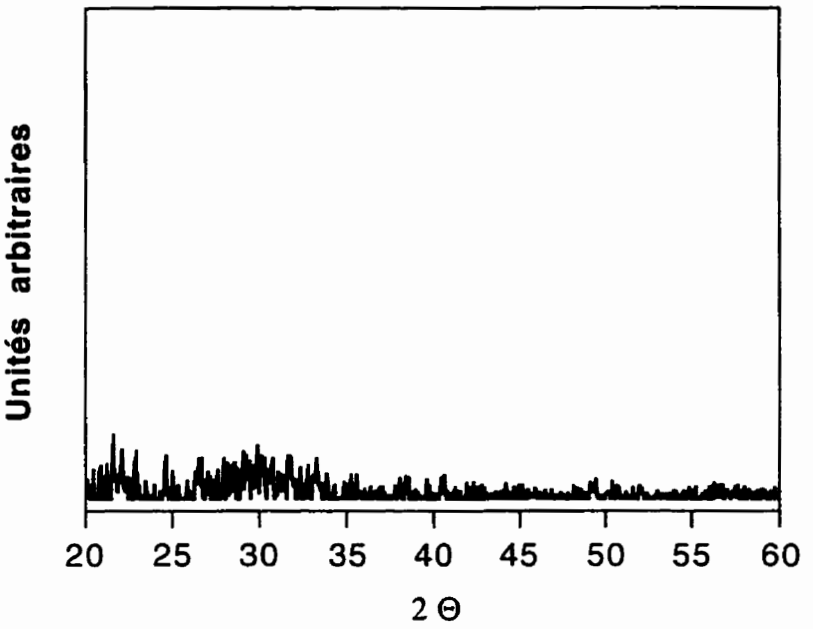


Figure 5.11: Spectre XRD d'une couche de NASICON déposée à une densité d'énergie de 0,4 J/cm^2 à partir d'une cible produite au LISA.

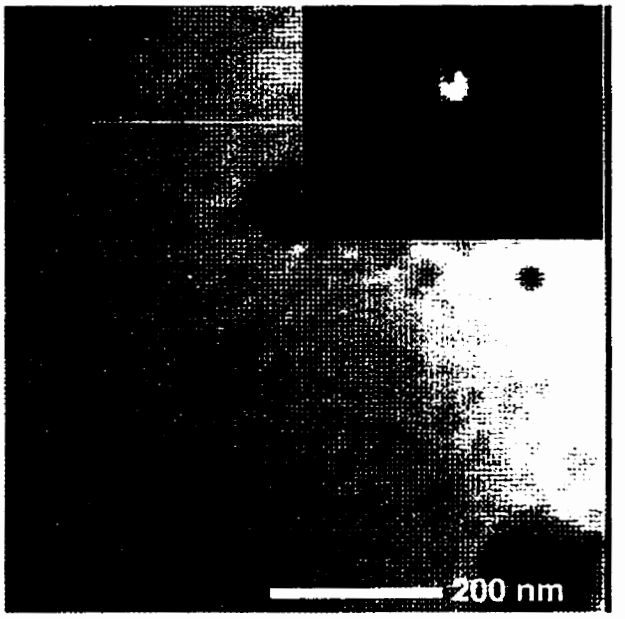


Figure 5.12: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une couche de NASICON déposées à une densité d'énergie de 0,4 J/cm^2 à partir d'une cible produite au LISA.

Cependant, si on augmente la densité d'énergie laser lors du dépôt, les résultats sont différents. La figure 5.13 montre les spectres XRD de couches déposées à partir de la

même cible mais avec des densités d'énergie plus élevées. Comme on peut le voir les couches déposées à 0,5 J/cm^2 sont encore une fois principalement amorphes. Cependant, on commence à voir apparaître des pics de faible intensité et pas très bien définis. A partir de 1 J/cm^2 on peut clairement observer des pics de diffraction caractéristiques d'une structure cristalline. Ces pics sont aussi très apparents pour les couches déposées à 1.6 J/cm^2.

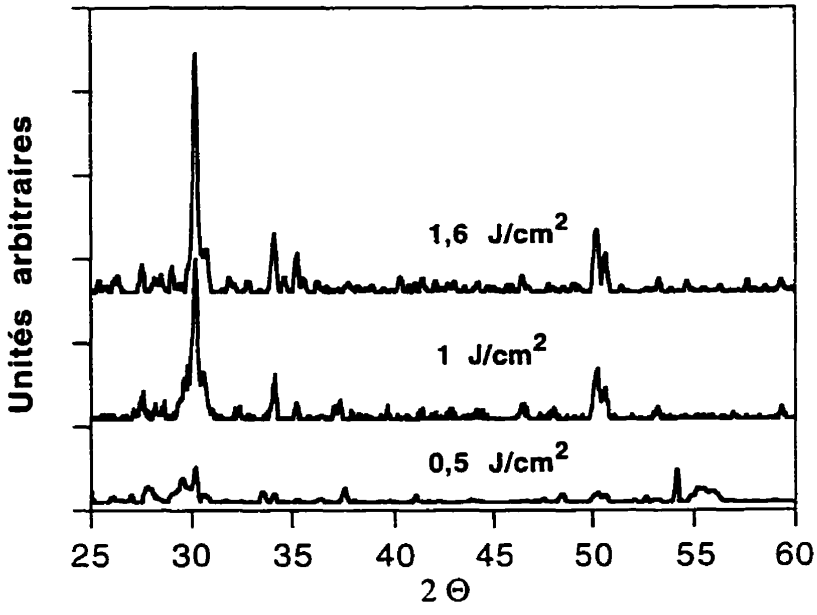


Figure 5.13: Spectres XRD de couches déposées à des densités d'énergie de 0,5 J/cm^2; 1 J/cm^2; et 1,6 J/cm^2 à partir d'une cible produite au LISA.

La composition et le mode de préparation du NASICON sont très variables selon les auteurs (Gordon et al., 1981; Perthuis et Colomban, 1984; Yoldas et Lloyd, 1983). Ceci fait en sorte que les données de la littérature relatives à la cristallographie du NASICON sont relativement différentes (Kuriakose et al., 1984). Pour identifier la structure de nos couches, plusieurs sources de données ont été utilisées. Nous nous sommes tout d'abord référés à la banque de spectres du JCPDS contenue dans le logiciel d'analyse du diffractomètre. Nous avons aussi comparé les spectres XRD des couches avec le spectre de la cible et ceux trouvés dans la littérature soit pour le NASICON massique (Desplanches et al., 1980; Komorowski et al., 1991), soit pour les couches minces (Fabry et al., 1992). Cette analyse permet de discerner certains points communs,

notamment la présence d'un pic important autour de $2\Theta = 30^\circ$ qui correspond au plan 116 dans la structure rhomboédrique du NASICON.

À la figure 5.14, nous comparons un spectre d'une couche déposée à 1,0 J/cm^2 avec celui d'une cible de NASICON et avec la position et l'intensité des pics correspondant à la fiche du standard 33-1313 du JCPDS. On remarque que le spectre de la cible de NASICON correspond assez bien à celui du standard. Toutefois les rapports d'intensité entre les différents pics ne sont pas exactement les mêmes. Il y a aussi certains pics qui ne correspondent pas comme celui situé à environs 54 ° sur le standard. Sur le spectre de la couche mince les rapports d'intensité sont, encore une fois, différents et il y a quelques pics qui semblent même être absents. Ces différences peuvent, en partie, être expliquées par la variabilité sur les données sur le NASICON comme on a expliqué précédemment. De plus, surtout dans le cas des couches minces, il est possible qu'il existe des orientations préférentielles des grains cristallins. Ceci serait à l'origine de la différence d'intensité des pics dans les spectres de diffraction. Cependant, dans tous les cas, on aperçoit très clairement le pic situé à environ $2\Theta = 30^\circ$ correspondant aux plans 116 ainsi que d'autres pics caractéristiques du NASICON. À partir de cette analyse, nous pouvons déduire que les spectres présentés à la figure 5.13 correspondent à des couches micro-cristallines ou partiellement cristallines ayant une structure cristallographique de type NASICON.

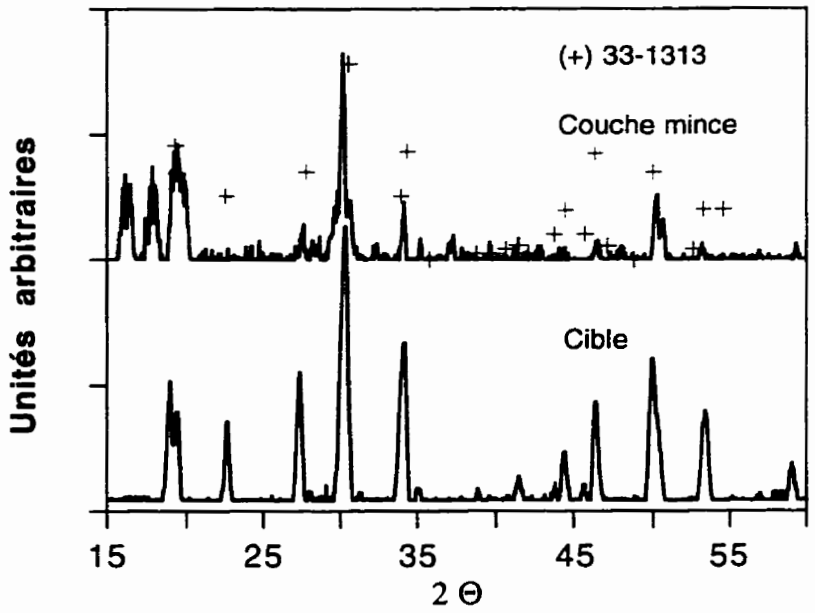


Figure 5.14: Exemple d'utilisation du spectre d'une cible de NASICON et d'un standard pour l'identification du spectre d'une couche mince de NASICON.

Il faut cependant faire remarquer que, comme discuté au chapitre 4, les couches de NASICON préparées dans ces conditions, cible LISA et haute densité d'énergie, contiennent beaucoup de particules. Ces particules pourraient donc être à l'origine de cristallinité de ces couches. Nous avons fait un étude MET pour vérifier si les particules à la surface des couches sont cristallines. A la figure 5.15, la photo MET d'une telle particule accompagnée de son spectre de diffraction des électrons est illustrée. Les grains visibles sur la photographie et la présence de cercles sur l'image de diffraction nous permettent de déduire que la particule est polycristalline.

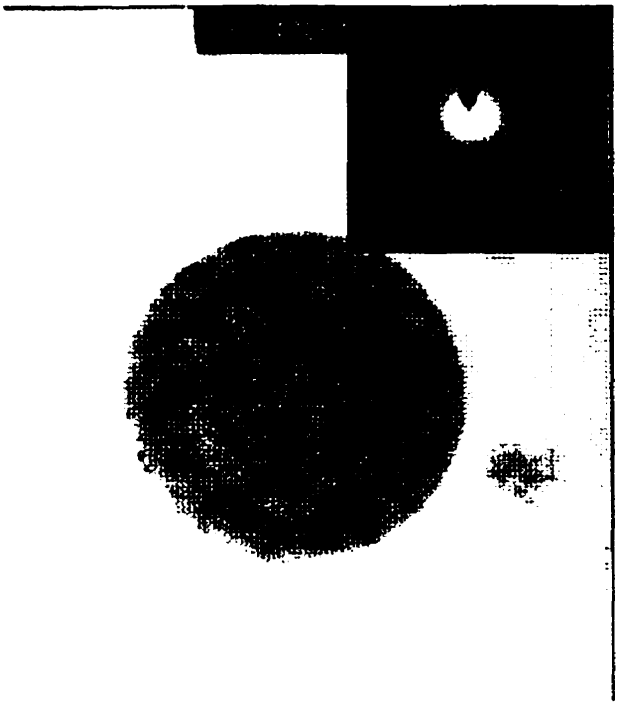


Figure 5.15: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une particule sur une couche mince de NASICON.

Examinons maintenant le cas des dépôts effectués à partir de la cible provenant de Grenoble. Le nombre de particules dans ces dépôts est faible quelle que soit la densité d'énergie utilisée. A la figure 5.16, on voit les spectres XRD de couches déposées avec cette cible à basse (0,5 J/cm^2), moyenne (1 J/cm^2) et à haute (1,8 J/cm^2) densité d'énergie. L'absence de pics dans le spectre de diffraction de la couche déposée à basse densité d'énergie permettent de déduire que celle-ci a une structure amorphe. Pour ce qui est des couches déposées à moyenne et haute densité d'énergie on distingue de petits pics pas très apparents et peu intenses. Ces couches sont donc, elles aussi, principalement amorphes contrairement à celles qui étaient déposées avec les mêmes densités d'énergie, mais à partir d'une autre cible, et qui contenaient beaucoup de particules.

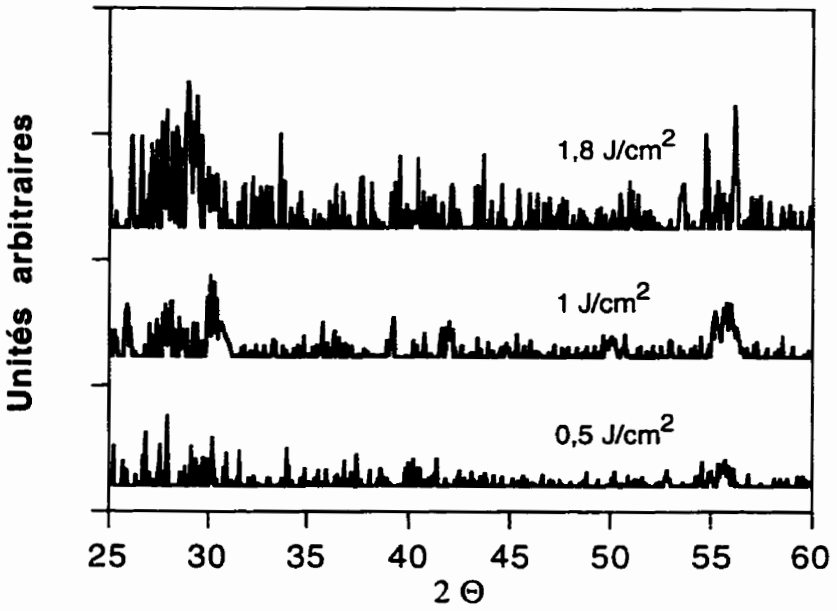


Figure 5.16: Spectres XRD de couches déposées à basse (0,5 J/cm^2), moyenne (1 J/cm^2) et à haute (1,8 J/cm^2) densité d'énergie avec la cible provenant de Grenoble.

Il semble donc que la structure cristalline observée dans le cas des couches déposées à haute densité d'énergie avec la cible fabriqué au LISA, est due en grande partie à la présence d'un grand nombre de particules ayant une structure cristalline. Puisque ces particules font partie intégrante de la couche, elles jouent un rôle dans les propriétés électriques de celles-ci. Ceci fera l'objet d'une discussion ultérieure.

5.3.2 Couches de NASICON après recuit

Des couches de NASICON cristallines sont requises pour certaines applications technologiques. Nous avons donc recherché les conditions nécessaires pour cristalliser les couches. Les traitements thermiques ont été faits par la technique dite de recuit rapide (rapid thermal annealing, RTA). Des couches déposées à faible DE (peu de particules) et à haute DE (beaucoup de particules) ont été étudiées. L'effet de la température et du temps de recuit ont étés étudiées. La structure cristalline des couches après recuit a été analysée par XRD et la composition par XPS.

Tout d'abord nous avons étudié les recuits sur des couches avec peu de particules. Les recuits ont été réalisés dans une atmosphère d'oxygène pendant 10 s à des températures allant de 750 à 1150 °C. À la figure 5.17 les spectres XRD d'une couche telle que déposée (DE = 0,5 J/cm^2) puis recuite à 750, 900, 1050 et 1150 °C sont présentés. De ces spectres, nous déduisons qu'il n'y a pas de cristallisation avant 900 °C. Les couches recuites à 1050 °C et 1150 °C sont aussi cristallines. Cependant, tandis que la couche recuite à 1050 °C conserve la même structure, pour celle recuite à 1150 °C, il y a une modification du spectre de diffraction indiquant une transformation de phase. L'analyse de la position de ces nouveaux pics montre qu'il s'agit de la formation de ZrO_2. Ceci est aussi observé dans le volume mais généralement à des températures de recuit un peu plus élevées (Gordon et al., 1981). La composition de ces couches ne varie pas pour les recuits allant jusqu'à 1050 °C. A la température de 1150 °C il y a une perte importante de Na et P qui accompagne la transformation de phases déjà mentionnée.

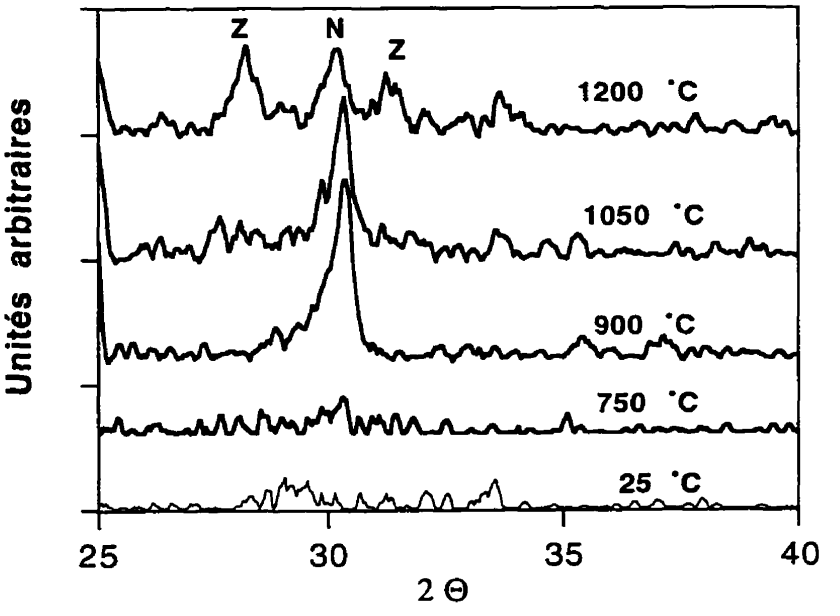


Figure 5.17: Spectres XRD d'une couche telle que déposée (DE = 0,5 J/cm^2) puis recuite à 750, 900, 1050 et 1150 °C pendant 10 s dans une atmosphère d'oxygène. N: pic 116 du NASICON, Z: pics de ZrO_2.

La structure d'une couche recuite à 900 °C pendant 10 s a aussi été étudiée par MET. La cristallinité de cette couche peut être très bien visualisée à la figure 5.18 où une photo MET d'une telle couche, ainsi que son spectre de diffraction des électrons, sont présentés. La taille moyenne des grains déduite à partir de la photo est de l'ordre de 0,05 µm.

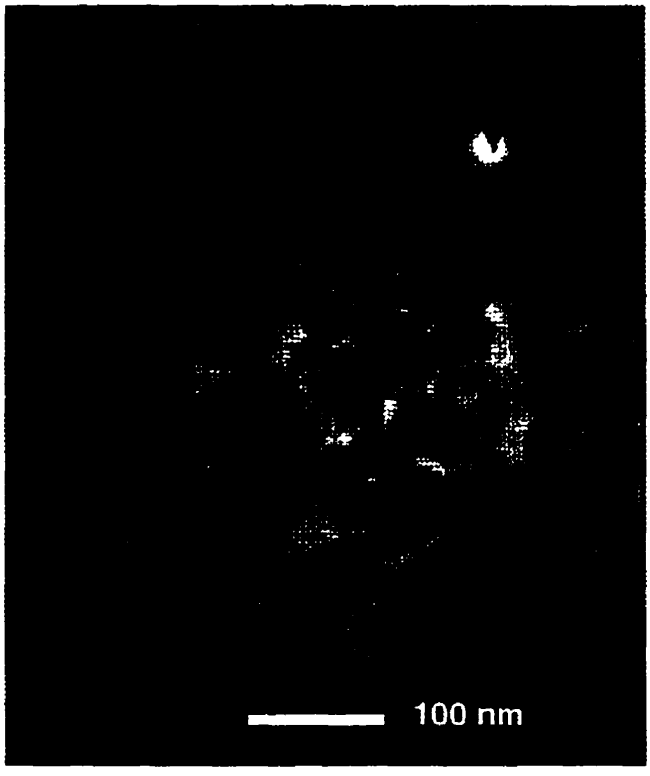


Figure 5.18: Photo MET et spectre de diffraction des électrons d'une couche recuite à 900 °C pendant 10 s.

Nous avons aussi vérifié l'effet du temps de recuit à 900 °C sur l'évolution de la structure cristalline et la composition des couches. La figure 5.19 présente les spectres XRD d'une couche déposée à 0,4 J/cm^2 de densité d'énergie puis recuite pendant 20 s; 40 s; et 60 s dans une atmosphère d'oxygène. Il n'y a pas de changement apparent dans la structure cristallographique en fonction du temps de recuit. La composition aussi reste constante en fonction du temps de recuit.

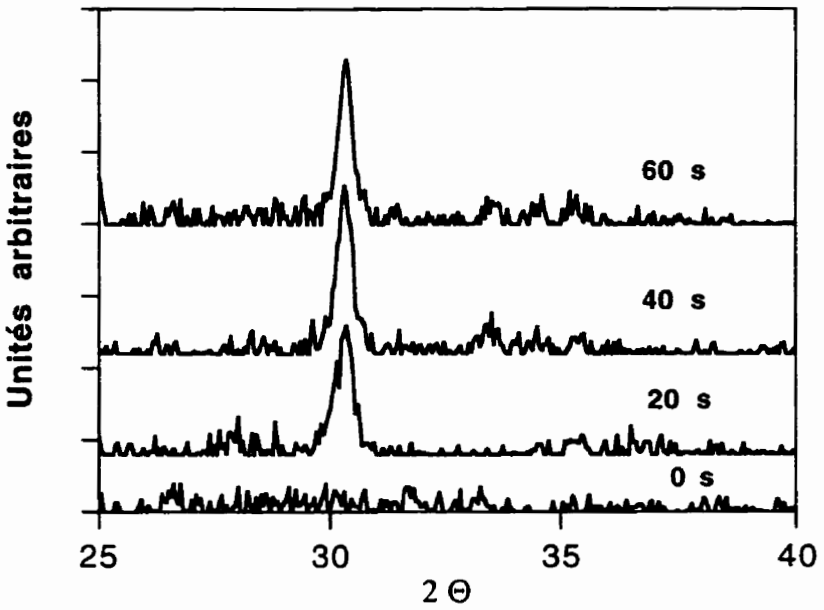


Figure 5.19: Spectres XRD d'une couche déposée à 0,4 J/cm^2 de densité d'énergie puis recuite à 900 °C pendant 20 s; 40 s; et 60 s.

À la différence des couches contenant peu de particules, les couches avec beaucoup de particules sont micro-cristallines dès leur dépôt et contiennent un surplus de sodium. Si on effectue le recuit de ces couches, on observe des effets un peu différents. Les spectres XRD d'une couche telle que déposée à 1 J/cm^2 puis recuite à 900 et 1100 °C pendant 120 s sont montrés à la figure 5.20. Le spectre d'une cible de NASICON est aussi présenté pour comparaison. Dans ce cas, après recuit à 1100 °C pendant 60 s, la couche reste cristalline et dans une phase NASICON.

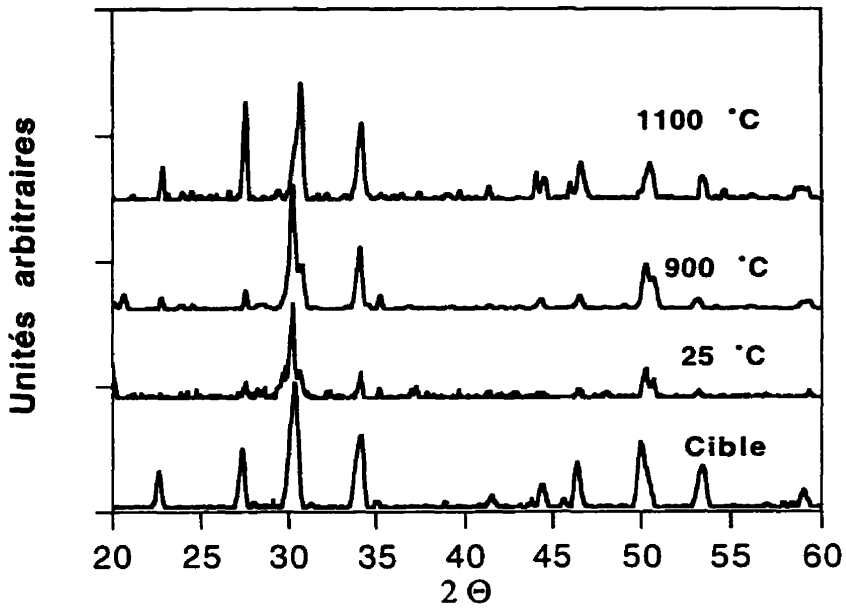


Figure 5.20: Spectres XRD d'une couche tel déposées à 1 J/cm^2 (à partir de la cible LISA) puis recuite à 900 et 1100 °C pendant 120 s.

Ceci peut être comparé au cas d'une couche déposée à 1 J/cm^2 à partir de la cible provenant de Grenoble, contenant donc peu de particules, et recuite en même temps (figure 5.21). Dans ce cas, on peut observer clairement le changement de phase qui a lieu à 1100 °C.

Nous avons mesuré la composition de ces couches, qui contenaient beaucoup de particules, après le recuit à 1100 °C. Dans ce cas, il y a aussi une perte de Na mais cette fois-ci beaucoup plus faible (28 à 18 % at.). En fait, puisqu'au départ il y avait un surplus de sodium (par rapport à du NASICON de composition x = 2), après recuit à haute température il en reste suffisamment pour stabiliser la phase NASICON. Ce type de comportement où la température pour la transition de phases dépend de la composition a été aussi observé dans le cas du NASICON massique (Colomban, 1986). Le tableau 5.4 résume les effets de la température de recuit sur la cristallinité et la composition des couches.

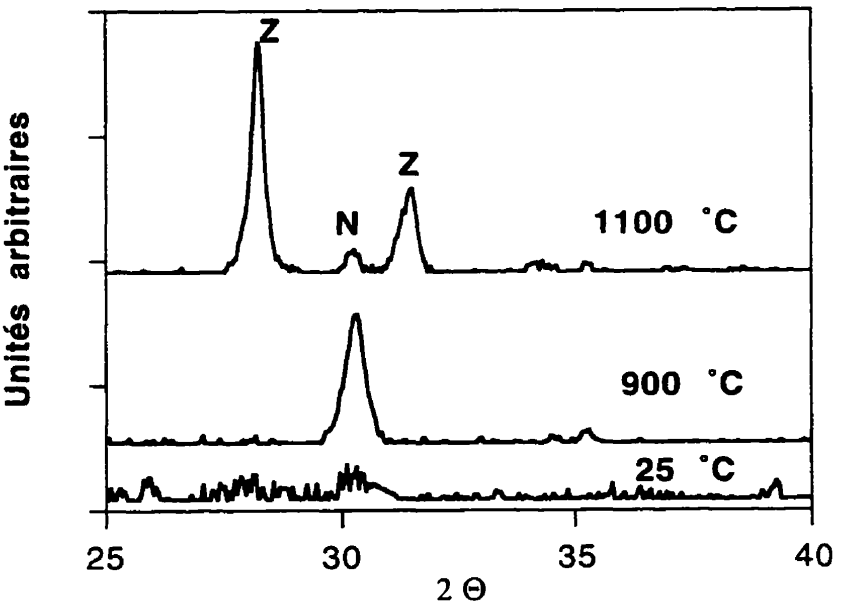


Figure 5.21: Spectres XRD d'une couche déposée à 1 J/cm^2 (à partir de la cible Grenoble) puis recuite à 900 et 1100 °C pendant 120 s. N: pic 116 du NASICON, Z: pics de ZrO_2.

Nous constatons donc que les couches minces de NASICON déposées par ablation laser et contenant peu de particules sont amorphes. Puisque le NASICON a été défini d'après sa structure cristalline il faudrait peut être parler de NASIGLAS comme l'ont fait Susman et al. (1983). Cependant, on a préféré garder le terme de NASICON amorphe comme l'ont fait Boilot et al. (1986) et c'est cette appellation que nous continuerons à utiliser tout au long de ce document.

Tableau 5.4: Effets de la température de recuit sur la cristallinité et la composition des couches.

		Température de recuit			
		750 °C	900 °C	1050 °C	1150 °C
Peu de particules	Cristallinité	Amorphe	Cristallin (NASICON)	Cristallin (NASICON)	Cristallin (phase ZrO_2)
	Composition	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Perte de Na et de P
		Température de recuit			
		25 °C	900 °C	1100 °C	
Beaucoup de particules	Cristallinité	Cristallin (NASICON)	Cristallin (NASICON)	Cristallin (NASICON)	
	Composition	Riche en Na	Pas de changement	Légère perte de Na	

5.4 Étude par XPS des couches minces de NASICON déposées par ablation laser

Puisque les couches minces de NASICON contenant peu de particules et déposées par ablation laser sont amorphes, on ne peut pas parler de réseau à squelette tridimensionnel comme dans le cas du NASICON cristallin. Pour essayer de comprendre la structure du NASICON amorphe, nous avons étudié par XPS les liens chimiques existant dans les couches minces et comparé ceux-ci avec ceux mesurés sur du NASICON cristallin.

Les énergies de liaison, mesurées par XPS, des pics des éléments composant une couche mince et celle d'une cible de NASICON sont comparées au tableau 5.5. Les énergies de liaison des pics de Zr 3d, O 1s et Si 2p sont légèrement inférieures pour la couche mince (amorphe) tandis que les énergies de liaison des pics P 2p et Na 1s sont les mêmes.

Tableau 5.5: Énergies de liaison mesurées pour les pics XPS du NASICON cristallin et du NASICON amorphe. (1) Zr-O-P; (2) Zr-O-Si.

Pic	NASICON cristallin (Énergie liaison eV)	NASICON amorphe (Énergie liaison eV)
Na 1s	1071,7	1071,7
O 1s (1)	531,2	530,4
O 1s (2)	532,3	531,6
P 2p	133,4	133,4
Si 2p	102,2	101,9
Zr 3d 5/2	182,7	182,4
Zr 3d 3/2	185,1	184,8

La figure 5.22 montre les pics 1 s de l'oxygène de la cible de NASICON cristallin et d'une couche mince de NASICON amorphe. Comme le montre la figure, chacun des pics est formé de deux composantes dont les positions sont données au tableau 5.5. Le pic de NASICON amorphe est déplacé d'environ 0,7 eV vers une énergie de liaison plus faible. Pour tenter de comprendre cette différence, il faut revenir à la structure cristallographique du NASICON.

Le NASICON cristallin est composé par des octaèdres ZrO_6 reliés par les oxygènes de coin à des tétraèdres MO_4 (où M est Si ou P). L'oxygène dans le NASICON se trouve dans les liaisons Zr-O-P et Zr-O-Si. La littérature ne recense pas les valeurs des énergies de liaison du pic O 1s correspondantes à ces liens. Nous les avons donc évaluées à partir des énergies de liaison du pic O 1s mesurées dans les composés $ZrSiO_4$ (Zr-O-Si) et ZrP_2O_7 (Zr-O-P). Les valeurs trouvées sont de 531,4 eV pour Zr-O-Si et de 532,5 eV pour Zr-O-P. Les valeurs des énergies de liaison mesurées pour les deux composantes du pic O 1 s du NASICON cristallin sont de 531,2 et 532,3 eV et semblent correspondre à des liens Zr-O-Si et Zr-O-P comme on s'y attendait.

Puisqu'à l'état amorphe le désordre est plus grand, il est possible qu'il y ait, en plus de liaisons Zr-O-P et Zr-O-Si d'autres liaisons telles: Zr-O-Zr; Si-O-Si; ou même des liaisons pendantes comme L-O-: (: représente une liaison pendante et L peut être Zr, Si

ou P). Les énergies de liaison pour le pic 1s de l'oxygène pour des liens Zr-O-Zr (ZrO_2); Si-O-Si (SiO_2) sont de 530,5 et 533 eV respectivement (Moulder et al., 1992). Dans le cas des liaisons pendantes on peut estimer que leur présence devrait augmenter la charge autour de l'atome d'oxygène. Ceci entraînerait un déplacement de l'énergie de liaison du pic O 1s vers des valeurs inférieures. C'est ce qu'on observe dans les couches minces de NASICON amorphe, où le déplacement de l'énergie de liaison vers des énergies de liaison plus faibles est de ~ 0,7 eV. Les liaisons pendantes dans le NASICON amorphe correspondraient à la présence de tétraèdres (MO_4) et d'octaèdres (ZrO_6) qui, contrairement au cas du NASICON cristallin, ne sont pas tous inter-reliés. Un tel modèle de structure pour le NASICON amorphe à été proposé par Colomban (1986) à partir de mesures infrarouge et Raman.

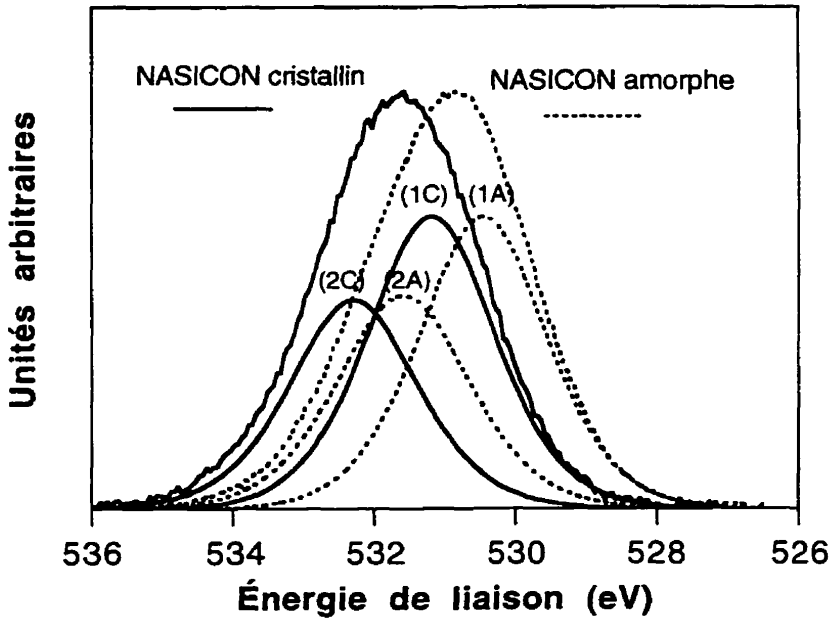


Figure 5.22: Comparaison des pics 1 s de l'oxygène pour la cible de NASICON cristallin (trait plein) et pour une couche mince de NASICON amorphe (trait pointillé). 1C et 2C composantes du pic O 1s de la cible. 1A et 2A 2C composantes du pic O 1s de la couche.

Une autre explication possible du déplacement vers des énergies de liaison plus faibles du pic O 1s serait que l'oxygène soit lié avec le Na pour former du Na_2O (énergie de liaison 529,7 eV; Moulder et al., 1992). Si Na est lié à l'oxygène, alors il n'est plus disponible pour la conduction. Ceci serait très nuisible dans notre cas puisque ce que

nous voulons obtenir est que les cations Na^+ soient mobiles dans la structure et ce même si elle est plus désordonnée. La figure 5.23 compare les pics Na 1s pour les NASICON cristallin et amorphe. Les énergies de liaison sont semblables, soit ~1071,7 eV, bien que le pic de la couche mince soit un peu plus large. De plus, l'énergie de liaison pour le pic Na 1s dans le Na_2O est de 1072.5 eV (Moulder et al., 1992). Tout ceci exclut la présence de Na_2O dans la couche mince de NASICON amorphe.

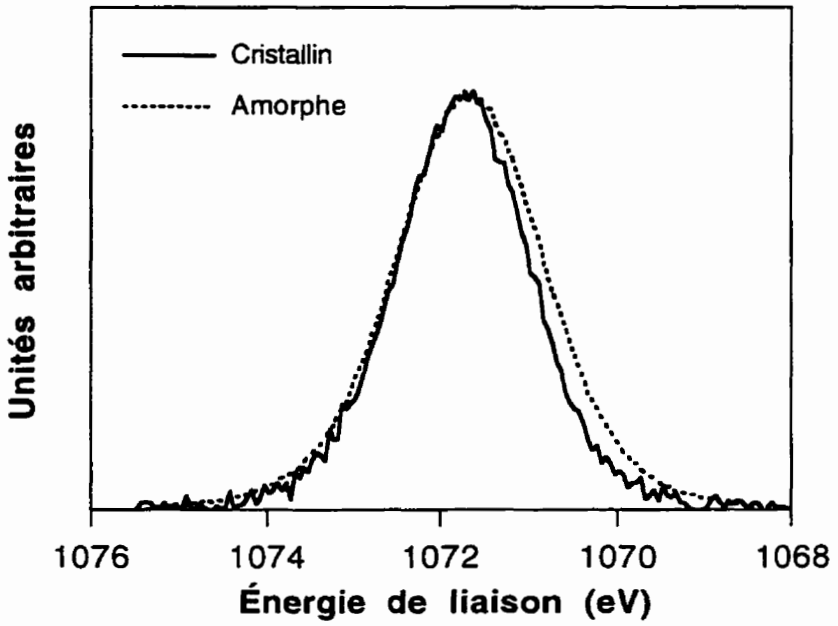


Figure 5.23: Pics Na 1s pour les NASICON cristallin et amorphe.

D'autre part, nous avons trouvé, à partir de l'étude de diffraction X, que lorsqu'on recuit les couches minces de NASICON amorphe à 900 °C, elles cristallisent dans une phase NASICON tandis que, à partir de 1100 °C, il y a une transformation de phase. Nous avons aussi étudié cette évolution par XPS à partir de l'étude de la variation de l'énergie de liaison de divers pics dans le spectre en fonction de la température de recuit.

La figure 5.24 compare les pics O 1s de couches recuites à 900 et à 1100 °C. Le pic O 1s du NASICON cristallin de la cible est aussi présenté pour comparaison. Après le recuit à 900 °C, les deux composantes du pic O 1s sont situées à 530,8 et 532,1 eV, elles se sont donc déplacées vers des énergies de liaison plus élevées plus proches de celles du

NASICON cristallin. Ce déplacement peut correspondre à un réarrangement des tétraèdres et octaèdres qui se relient entre eux pour former la structure tridimensionnelle du NASICON cristallin. Ceci confirme notre hypothèse sur la structure chimique des couches minces de NASICON amorphe.

Après recuit à 1100 °C, les deux composantes du pic O 1s se séparent de façon très apparente, l'une d'entre elles s'en allant vers une plus basse énergie de liaison (530,4 eV) et l'autre vers une plus haute énergie de liaison (532,7 eV). Ce pic à plus basse énergie de liaison correspond à la formation de ZrO_2 cristallin (530,5 eV; Moulder et al., 1992) ce qui était aussi observé dans les spectres de diffraction des rayons-X. Le pic à plus haute énergie de liaison correspond à la formation de SiO_2 (533 eV; Moulder et al., 1992). Celui-ci est probablement amorphe puisqu'il n'est pas observé dans le spectre de diffraction.

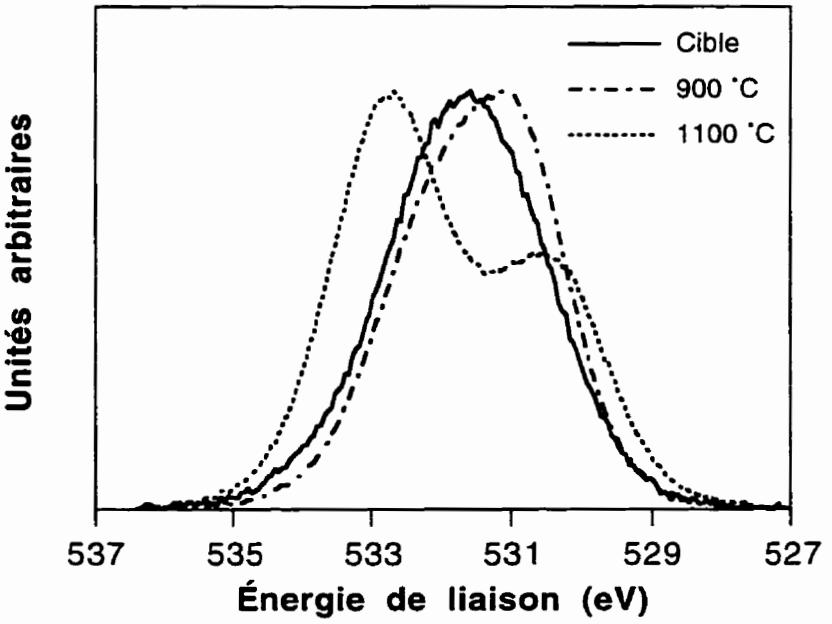


Figure 5.24: Pics O 1s de couches minces de NASICON recuites à 900 °C et à 1100 °C. Le pic O 1s du NASICON cristallin (cible) est aussi montré pour comparaison.

En étudiant le comportement du Na lors du recuit (figure 5.25), nous constatons qu'à une température de 900 °C il n'y a pas de déplacement de l'énergie de liaison du pic 1 s. À 1100 °C, il y a un déplacement du pic Na 1s vers les énergies de liaison plus élevées

(1072,4 eV). Ceci correspond à la formation de Na_2O (1072,5 eV; Moulder et al., 1992) et est accompagné d'une perte importante de Na (voir la section précédente).

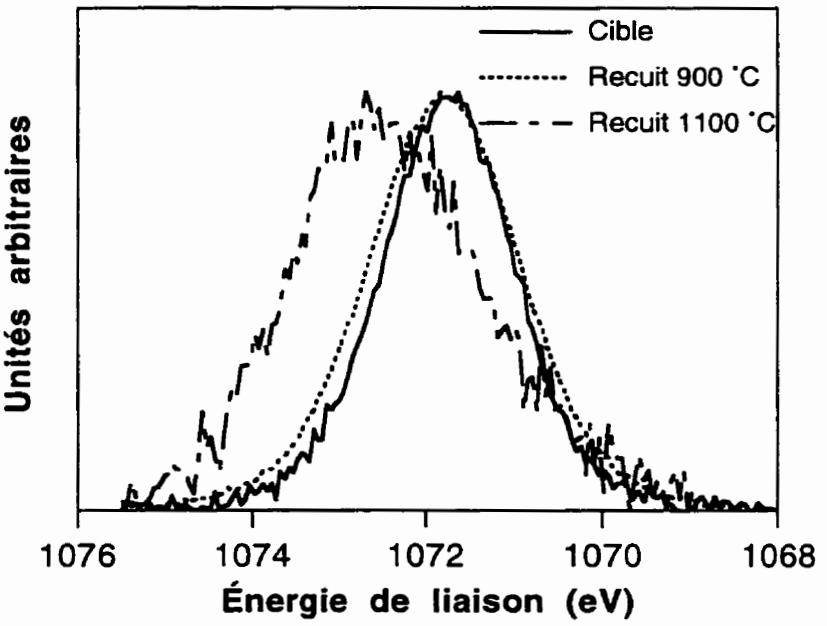


Figure 5.25: Pics Na 1s de couches minces de NASICON recuites à 900 et à 1100 °C. Le pic Na 1s du NASICON cristallin est aussi montré pour comparaison.

Pour résumer, on peut dire que, quoique la structure exacte des couches minces de NASICON amorphe reste à déterminer, elle semble être composée de tétraèdres (PO_4, SiO_4) et d'octaèdres (ZrO_6) non complètement inter-reliés. Quand on recuit ces couches à des températures supérieures à 900 °C, les liens entre ces polyèdres augmentent pour former la structure organisée tridimensionnelle du NASICON cristallin. Cependant, l'état chimique du site occupé par le Na dans la structure amorphe semble équivalent à celui qu'il occupe dans la structure cristalline. Ceci devrait faire en sorte que le NASICON amorphe déposé par laser soit un bon conducteur ionique.

Chapitre 6
Propriétés électriques des couches minces de NASICON

Ce chapitre traite des propriétés électriques des couches minces de NASICON déposées par ablation laser. Nous avons étudié les propriétés électriques de ces couches à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Les mesures ont été faites selon la procédure décrite à la section 3.4.3. Les mesures électriques ont servi à évaluer la résistivité des couches minces de NASICON amorphes et cristallines. Par la suite, nous avons étudié l'influence de la structure des couches sur leur conduction ionique.

6.1 Couches minces de NASICON amorphe

Comme on l'a déjà mentionné, les couches minces de NASICON déposées à faible densité d'énergie laser sont amorphes. La figure 6.1 montre le diagramme de Nyquist correspondant aux résultats des mesures réalisées sur une couche de 100 nm d'épaisseur déposée avec une densité d'énergie de 0,3 J/cm^2 à partir d'une cible fabriquée au LISA. Dans ces conditions on obtient des couches avec un faible nombre de particules. Les deux courbes sur la figure correspondent à des mesures faites à 30 et 100 °C. Dans les deux cas, les courbes sont essentiellement des droites verticales avec une partie réelle de l'impédance presque constante et une partie imaginaire qui diminue avec la fréquence. La fréquence n'apparaît pas de façon explicite dans un diagramme de Nyquist mais est indiquée sur la figure par les chiffres placés à côté des courbes. Ces courbes sont caractéristiques des mesures prises à la température de la pièce ou à des températures inférieures à 100 °C. Le circuit équivalent qui correspond à ces courbes est composé d'une résistance R_1 avec une capacité C en série comme montré sur la figure 6.1.

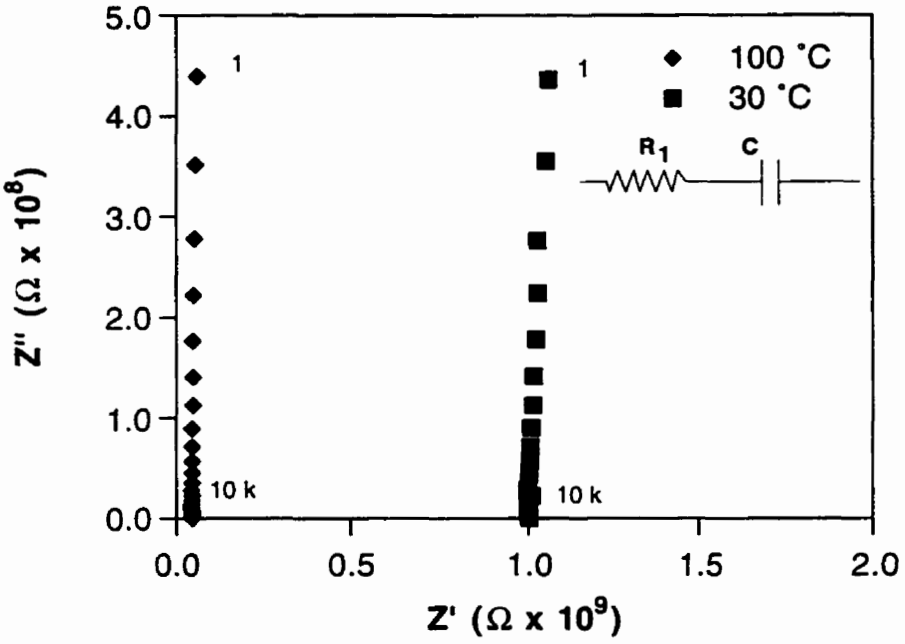


Figure 6.1: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 30 et 100 °C sur des couches minces de NASICON amorphe. Les chiffres placés à côté de courbes indiquent la fréquence de mesure en Hz.

Si on augmente la température de mesure, les courbes commencent à s'incliner du coté des basses fréquences pour former le début d'un demi-cercle. Ceci est montré à la figure 6.2 dans laquelle on voit les courbes correspondant à des températures de mesure de 190 et 230 °C. Dans ce cas, le circuit équivalent est composé d'une première résistance en série avec une deuxième résistance R_2 qui elle est en parallèle avec une capacité C.

La figure 6.3 montre les mesures à des températures de 380 et 420 °C. A ces températures, le demi-cercle est complètement visible et à 420 °C, on voit que la partie imaginaire de l'impédance commence à remonter du coté des basses fréquences. Le circuit équivalent, dans ce cas-ci, serait le même que dans le cas précédent mais on viendrait y ajouter un deuxième ensemble résistance-capacité parallèles ($R_{TC} \| C_{dc}$)qui seraient en série avec le reste du circuit comme montré sur la figure 6.3.

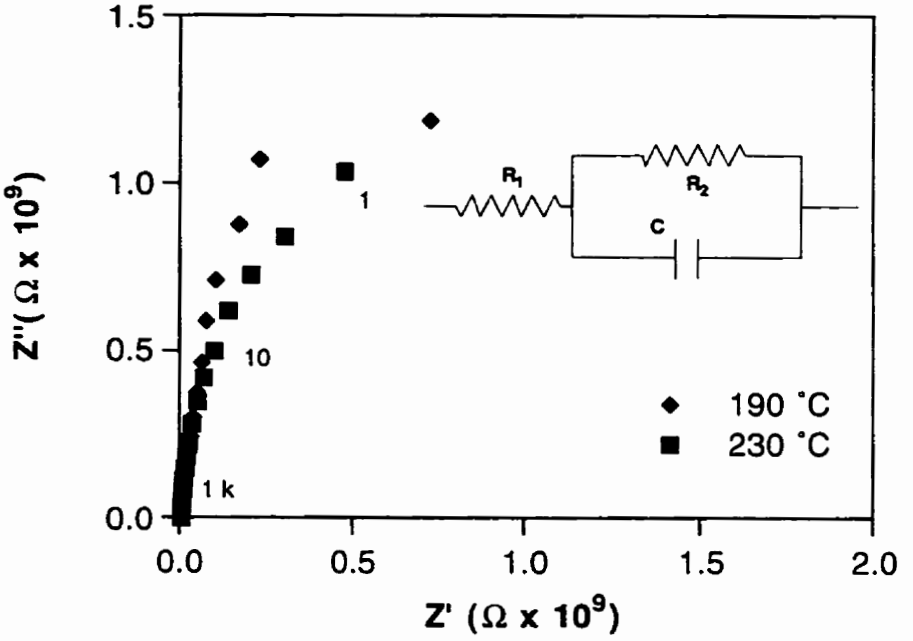


Figure 6.2: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 190 et 230 °C.

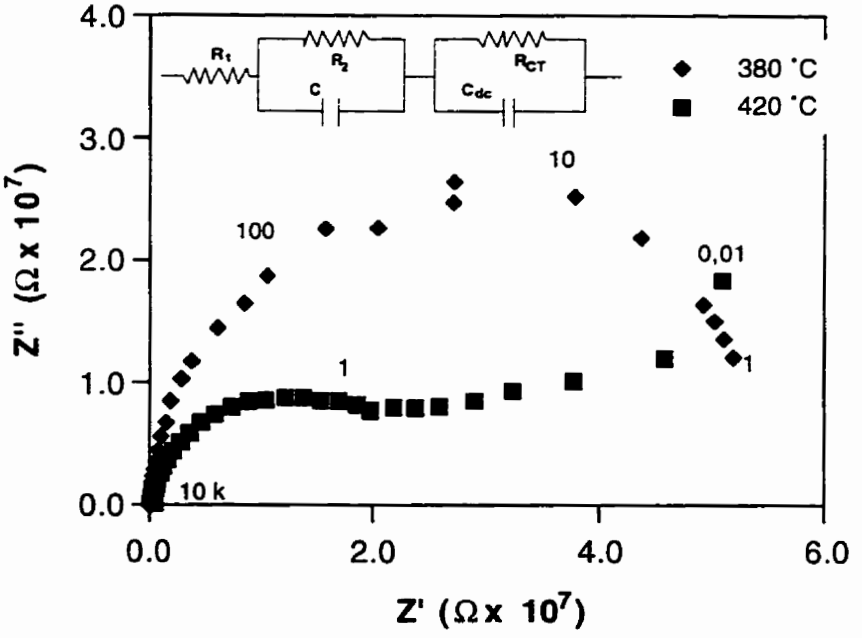


Figure 6.3: Diagramme de Nyquist pour des mesures faites à 380 et 420 °C.

La résistance R_1 est évaluée à partir de l'intersection de la courbe avec l'axe réel à haute fréquence. Cette résistance est généralement associée avec la résistance de l'électrolyte (Macdonald, 1987). A partir des valeurs R_1 et en utilisant le facteur géométrique lié à la configuration de la cellule de mesure, comme décrit au chapitre 3, on calcule la résistivité du NASICON amorphe. Les valeurs obtenues pour les diverses températures de mesure sont montrées au tableau 6.1.

Tableau 6.1: Résistivité en fonction de la température pour le NASICON amorphe déposé par ablation laser.

Température (°C)	Résistivité (Ω.cm)
30	40 000
100	1760
190	200
230	120
320	17,2
380	3,6
420	2,4

Pour évaluer l'énergie d'activation de ce processus de conduction on utilise la relation:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \qquad (6.1)$$

Ou σ est la conductivité, σ_0 est le terme pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, $k = 8{,}63 \times 10^{-5}$ eV.K^{-1} est la constante de Boltzmann et T est la température en K.

À partir de cette relation et en traçant la courbe de $\ln\sigma$ en fonction de 1/T, on peut évaluer E_a à partir de la pente. La figure 6.4 montre la courbe de $\ln(1/R_1)$ en fonction de 1000/T. Puisque 1/R est directement proportionnel à σ, la courbe a la même pente que celle en fonction de $\ln(\sigma)$. Cependant, nous avons préféré tracer la première puisque c'est

R que l'on a mesuré directement. L'énergie d'activation évaluée à partir de cette courbe est de 0,44 eV.

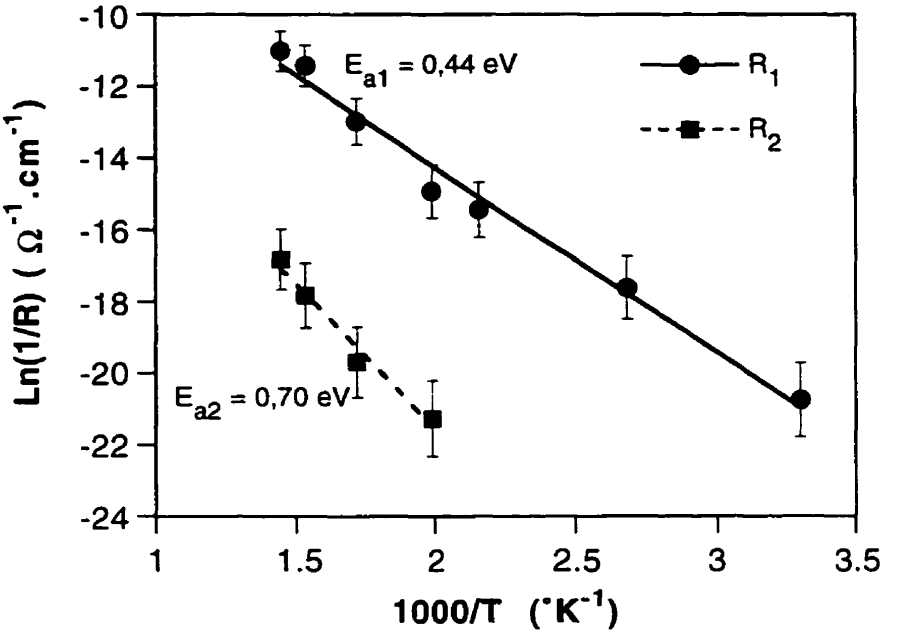


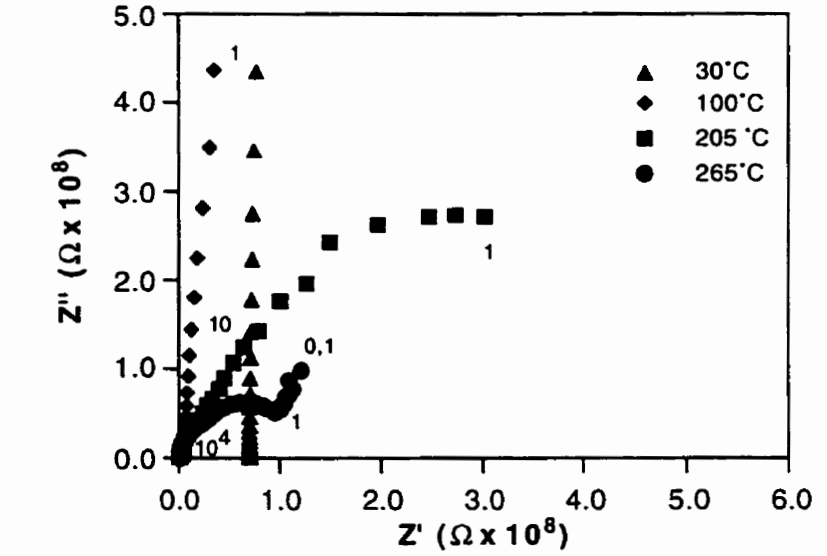
Figure 6.4: Diagramme d'Arrhenius pour R_1 et R_2 d'une couche amorphe.

Le circuit équivalent associé à nos mesures contient une deuxième résistance R_2. La valeur de R_2 est évaluée à partir de l'intersection du demi-cercle avec l'axe réel du côté des basses fréquences qui correspond à $R_1 + R_2$. On peut aussi tracer la courbe de $\ln(1/R_2)$ en fonction de 1000/T et évaluer l'énergie d'activation. Ceci est montré aussi à la figure 6.4. L'énergie d'activation est dans ce cas de 0,70 eV.

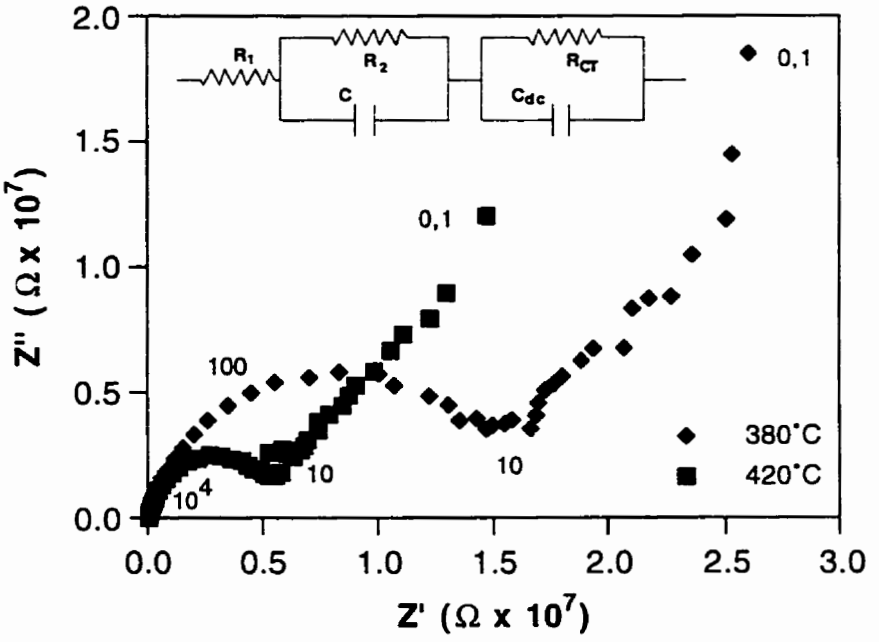
6.2 Couches minces de NASICON cristallin

Une partie de la même couche mince de NASICON a été cristallisée en utilisant un recuit à 900 °C pendant 10 s. Le comportement général des mesures est le même que dans le cas précédent. À basse température, les courbes sont essentiellement des droites qui se s'infléchisent progressivement du côté des basses fréquences pour former un demi-cercle à plus haute température. On observe que, dans ce cas aussi, pour les plus hautes températures de mesure, le demi-cercle est suivi par une augmentation de la partie

imaginaire de l'impédance du coté des basses fréquences. À la figure 6.5 a et b, on montre les courbes pour les diverses températures de mesure.



(a)



(b)

Figure 6.5: Diagrammes de Nyquist pour des mesures faites à diverses températures. a) 100, 205 et 265 °C. b) 380 et 420 °C.

La résistivité est évaluée de la même façon que dans le cas précédent et les valeurs sont données au tableau 6.2. Les valeurs pour les deux énergies d'activation sont dans ce cas-ci de 0,33 et 0,60 eV pour R_1 et R_2 respectivement tel qu'évalué à partir des pentes des courbes ln(1/R) en fonction de 1000/T montrées à la figure 6.6.

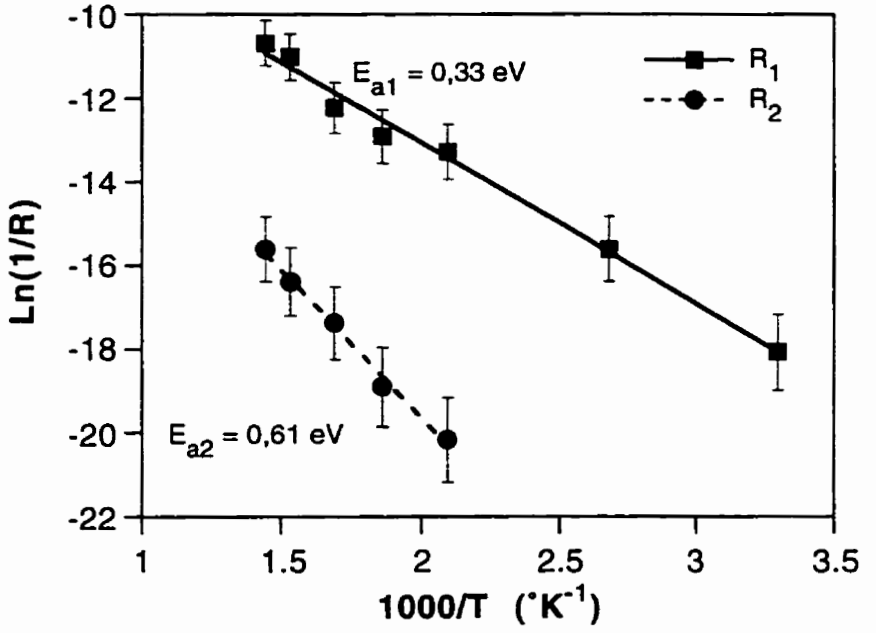


Figure 6.6: Diagramme d'Arrhenius pour R_1 et R_2 d'une couche cristalline.

Tableau 6.2: Résistivité en fonction de la température pour le NASICON cristallin déposé par ablation laser.

Température (°C)	Résistivité (Ω.cm)
30	2800
100	240
205	23,2
265	16
320	8
380	2,4
420	1,7

Les résistivités mesurées pour le NASICON amorphe et cristallin à 320 °C sont respectivement de 17,2 et de 8 Ω.cm. Les résistivités à 25 °C sont quant à elles de 40 000 Ω.cm pour l'amorphe et 2800 Ω.cm pour le cristallin. Les résistivités sont nettement plus élevées à faible température pour l'amorphe mais se rapprochent de celles du cristallin à haute température à cause de la plus grande énergie d'activation de la conduction dans le NASICON amorphe.

Les valeurs mesurées pour les couches minces de NASICON sont relativement proches des valeurs qu'on trouve dans la littérature, soit entre 2 000 et 3 x 10^6 Ω.cm à 25 °C et entre 1,2 et 645 Ω.cm à 300 °C dans le cas de l'amorphe (Susman, 1983; Boilot, 1986; Hoj, 1992) et entre 1000 et 5000 Ω.cm à 25 °C et entre 2 et 100 Ω.cm à 300 °C dans le cristallin (Boilot, 1986, Goodenough, 1976; Perthuis, 1984). Les valeurs des énergies d'activation que nous avons mesurées sont aussi proches de celles du NASICON massique entre 0,35 et 0,61 eV pour l'amorphe et 0,24 et 0,31 pour le cristallin. La resistivité et l'énergie d'activation des couches minces de NASICON produites par DAL et celles du NASICON massique sont comparées au tableau 6.3. Les couches minces de NASICON produites par DAL, que ce soit sous leur forme amorphe ou cristalline, sont des bons conducteurs.

Tableau 6.3: Resistivité et énergie d'activation pour les couches minces de NASICON produites par DAL et le NASICON massique.

	Couches minces de NASICON		NASICON massique	
	Résistivité cristallin	Résistivité amorphe	Résistivité cristallin	Résistivité amorphe
25 °C	2,8 x 10^3 Ω.cm	4 x 10^4 Ω.cm	1 x 10^3 à 5 x 10^3 Ω.cm	2 x 10^3 Ω.cm à 3 x 10^6 Ω.cm
300 °C	8 Ω.cm	17 Ω.cm	2 à 100 Ω.cm	1,2 à 645 Ω.cm
E_{al}	0,33 eV	0,44 eV	0,24 à 0,31 eV	0,35 à 0,61 eV

6.3 Discussion sur la conduction dans les couches minces de NASICON amorphe et cristallin

Les circuits équivalents qu'on a déduit à partir des mesures d'impédance complexe sont les mêmes dans le cas du NASICON amorphe ou cristallin, seul la valeur des divers éléments change. De plus, même si à première vue les circuits équivalents semblent dépendre de la température de mesure, ce n'est pas le cas. En fait, c'est la gamme limitée de fréquences de mesures pour chaque température qui donne cette impression. Si les mesures avaient été poursuivies à de plus basses fréquences pour les basses températures, le demi-cercle aurait probablement été observé à toutes les températures. Cependant, à cause de l'impédance élevée, les mesures à basse fréquence deviennent très instables et donc difficiles à faire. Il faudrait faire les mesures dans une géométrie qui diminuerait de façon importante l'impédance totale. Ceci peut être fait en effectuant des mesures avec des électrodes sous et au dessus de la couche mince. Malheureusement, dans le cas où nous avons essayé d'utiliser cette géométrie de mesure, les électrodes étaient court-circuités, probablement à cause de défauts (trous d'épingle) dans la couche mince.

Le circuit équivalent pour les mesures électriques des couches minces de NASICON serait donc le suivant (figure 6.7). Une première résistance R_1 qui peut être associée, comme on l'a déjà mentionné, à la résistance de l'électrolyte et qui diminue avec la température. Une deuxième résistance R_2 en parallèle avec une capacité C et dont l'ensemble est en série avec R_1. C'est la combinaison $R_2 \| C$ qui est à l'origine du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist. Finalement, une deuxième combinaison résistance-capacité en parallèle ($R_{TC} \| C_{dc}$) qui est en série avec le reste du circuit.

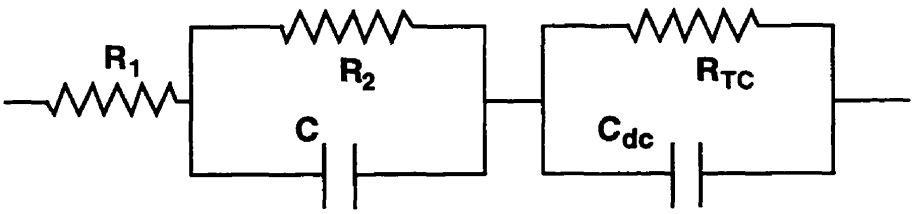


Figure 6.7: Circuit équivalent pour les couches minces de NASICON.

Bien qu'il faudrait un étude beaucoup plus approfondie des phénomènes de conduction pour déterminer de façon non ambiguë l'origine physique du demi-cercle ainsi que la signification de la deuxième énergie d'activation, nous pouvons faire quelques hypothèses à partir de nos mesures. Le demi-cercle est généralement associé à la conduction inter-grain dans le NASICON cristallin (Bayard et Barna, 1978; Hooper, 1980). Cependant, puisque dans le matériau amorphe il n'y a pas de grain au sens cristallographique, on ne s'attend pas à observer ce type d'effet et dans nos mesures le demi-cercle est observé dans un cas comme dans l'autre.

Toutefois, si on se réfère à la figure 6.8, il apparaît que la couche amorphe est composée de nodules avec des joints entre eux. On peut supposer que les contacts entre ces nodules jouent le même rôle dans la conduction que les joints de grain dans le matériau cristallin et sont à l'origine du demi-cercle dans les mesures d'impédance du NASICON amorphe. La deuxième énergie d'activation correspondrait donc à la conduction soit entre les nodules, dans le cas des couches amorphes, soit entre les grains dans les couches cristallines. Pour vérifier si cette hypothèse est plausible, nous avons calculé la capacité du circuit équivalent à partir de la relation:

$$\omega_{max} = \frac{1}{RC} \tag{6.2}$$

Où ω_{max} et R sont la fréquence et la résistance au maximum du demi-cercle. Les valeurs obtenues sont de ~ 1 x 10^{-10} F dans le cas des couches amorphes et de 2,5 x 10^{-10} F dans le cas des couches cristallines. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on associe avec la résistance inter-grain (Irvine et al., 1990). Ceci semble confirmer notre hypothèse sur l'origine physique de $R_2 \parallel C$.

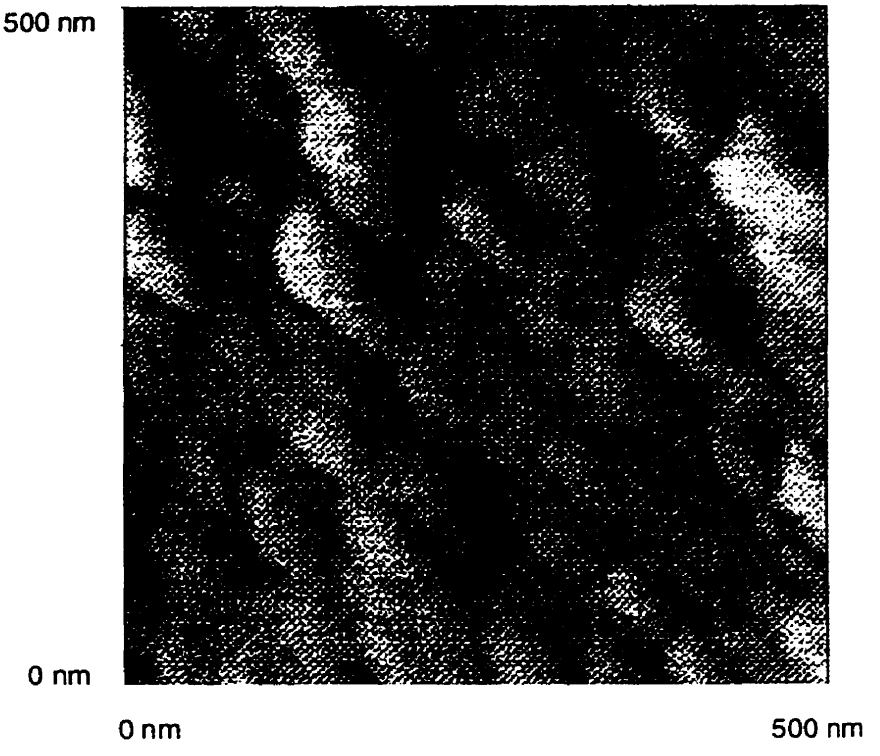


Figure 6.8: Image AFM d'une couche mince de NASICON amorphe déposée à 0,3 J/cm^2.

La combinaison $R_{TC} \parallel C_{dc}$ est, quant à elle, associée au contact électrode-électrolyte. R_{TC} est la résistance au transfert de charges à l'interface et C_{dc} est la capacité de la double couche qui se forme à l'interface électrode-électrolyte (Armstrong et Todd, 1995). Dans le cas de contacts parfaitement bloquants, i.e. pas de transfert de charges, on aurait une résistance de transfert infinie et donc une remontée à la verticale de la partie imaginaire de l'impédance. Puisque les contacts Pt-NASICON sont supposés être bloquants (Ahmad et al., 1984; Boilot et al., 1979), c'est à quoi on s'attendrait dans les mesures. Ce n'est pas ce qui est observé dans nos mesures dans lesquelles Z'' augmente avec un angle par rapport à la verticale. Ce type de comportement a déjà été observé (Bayard et Barna, 1978; Boilot et al., 1979; Hooper, 1980). Il y a plusieurs phénomènes qui font que dans les mesures expérimentales on n'observe pas généralement de remontée à la verticale de Z'', mais plutôt à un certain angle comme pour nos mesures. Parmi ceux-ci, il y a la rugosité au contact (Fleig et Maier, 1997), ou bien le transfert partiel d'électrons vers l'électrolyte pour neutraliser les cations adsorbés à la surface

(Boilot et al., 1979). Nous pouvons donc associer cette partie des courbes dans nos mesures au contact électrode-électrolyte qui serait au moins partiellement bloquant.

Finalement, il nous reste à déterminer si les couches minces de NASICON déposées par ablation laser sont uniquement conductrices ioniques. Le NASICON en volume est reconnu comme étant essentiellement un conducteur ionique (Goodenough et al., 1976). Cependant, nos mesures ne nous permettent pas de dire que la conduction électronique est complètement absente dans les couches minces de NASICON déposées par laser. Toutefois, on peut déduire de l'allure générale des diverses courbes (présence du demi-cercle, électrodes bloquantes) que la conduction est principalement due aux ions. Le NASICON déposé par ablation laser est donc un bon conducteur ionique ce qui nous permet de passer à l'étude de ses applications.

Chapitre 7
Applications des couches minces de NASICON

Dès le début, ce projet se voulait orienté vers les applications possibles des couches minces de NASICON déposées par laser. Deux applications potentielles ont été étudiées soient les capteurs de gaz et les membranes ioniques sélectives. Il s'agit maintenant de décrire la façon dont les couches minces de NASICON ont été utilisées ainsi que les résultats obtenus.

7.1 Capteurs de gaz potentiométriques

Depuis quelques années, l'intérêt pour le développement de capteurs de gaz à l'état solide s'est grandement accru. Parmi les divers types de capteurs de gaz, ceux basés sur des cellules électrochimiques présentent un grand intérêt, et plus particulièrement les capteurs potentiométriques. Ce type de capteur repose sur la mesure des variations de potentiel aux bornes d'une pile électrochimique en fonction de la concentration du gaz impliqué dans une des demi-réactions aux électrodes.

Un tel capteur peut être basé sur la pile électrochimique suivante (Maruyama et al., 1987):

$$O_2, CO_2, Pt|Na_2CO_3||NASICON||Pt, O_2$$

La force électromotrice (f.e.m.) de cette cellule est donnée par:

$$f.e.m. = -\left(\frac{\Delta G_{Na_2O} + \Delta G^0_{CO_2} - \Delta G^0_{Na_2CO_3}}{2F}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\left(a_{Na_2O}\frac{P_{CO_2}}{P_{at}}\right) \qquad (7.1)$$

où F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, G_i^0 l'énergie libre standard de formation, a_i l'activité de l'espèce i, P_i la pression partielle de l'espèce i et P_{at} la pression atmosphérique. Si l'activité de Na_2O est

constante dans le NASICON, alors la mesure de la f.e.m. nous donne la pression de CO_2. Le principe de fonctionnement détaillé de ce capteur est montré à l'annexe A.

L'intérêt de ce type de détecteur réside dans le fait que le potentiel est indépendant des dimensions de la cellule, ce qui permet la miniaturisation et l'intégration de ce type de dispositif. De plus, en changeant la nature de la couche, d'autres gaz peuvent être détectés. Par exemple, NO_x peut être détecté en utilisant une couche de $NaNO_3$ ou $NaNO_2$ (Miura et al., 1993; Shimizu et Maeda, 1996) et SO_x peut être détecté en utilisant une couche de $NaSO_4$ (Maruyama et al., 1985).

Traditionnellement, ces capteurs sont fabriqués à partir de couches céramiques d'épaisseur macroscopique déposées et mises en forme par des procédés tels le frittage, le présage et la sérigraphie. Ces technologies de fabrication rendent difficile la production à grande échelle et à faible coût de capteurs électrochimiques de gaz. Une façon d'atteindre cet objectif est d'intégrer les diverses étapes de fabrication du capteur au moyen d'une technologie de fabrication à grande échelle comme la technologie des couches minces.

Des capteurs résistifs en couches minces pour la détection de CO à partir de couches de SnO_2 ont déjà été fabriqués (Gautheron et al., 1993). Cependant, il existe très peu d'exemples de capteurs potentiométriques en couches minces. Ceci est dû au fait que le dépôt de céramiques en couches minces est une technique qui est beaucoup moins bien maîtrisée que le dépôt de métaux, surtout quand la stoechiométrie du matériau est complexe comme l'est celle du NASICON. Un capteur de CO_2 en couches minces a été proposé par Currie et al. (1994). C'est pour fabriquer ce capteur, qu'à l'origine, nous avons entrepris développement de la technique du DAL de NASICON.

7.1.1 Fabrication d'un capteur potentiométrique en couches minces

Un design possible d'un capteur potentiométrique en couches minces est montré à la figure 7.1. Pour fabriquer ce capteur il faut déposer les couches suivantes: Pt pour les électrodes, NASICON pour l'électrolyte et une couche sensible qui peut être du Na_2CO_3 ou du $NaNO_3$ dépendant du gaz qu'on veut détecter.

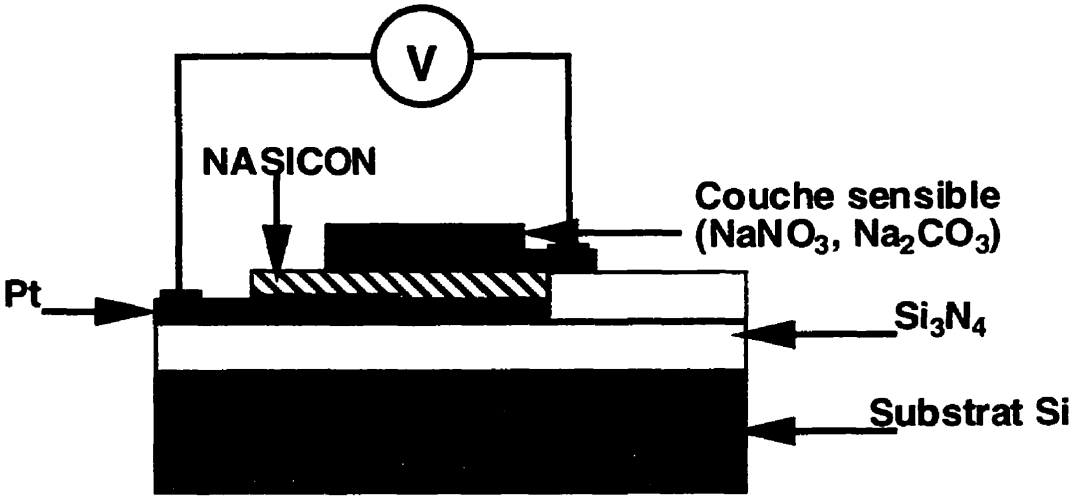


Figure 7.1: Design d'un capteur potentiométrique en couches minces.

Bien qu'à l'origine, il était envisagé de fabriquer des micro-capteurs fabriqués en utilisant notre technologie de dépôt, ceci n'a finalement pas été réalisé. Cependant, pour faire un essai de la validité de la méthode, nous avons fabriqué un macro-capteur (dimensions de quelques mm) selon le design présenté à la figure 7.2.

Le électrodes de Pt ont été déposées par pulvérisation tandis que les couches sensibles et le NASICON ont été déposés par ablation laser. Lors du dépôt de Na_2CO_3, la stoechiométrie de la cible est transférée au substrat. Cependant, lors du dépôt de $NaNO_3$, il y a une perte très importante d'azote quels que soient les paramètres d'opération utilisés lorsque le dépôt est effectué dans le vide ($P < 10^{-6}$ Torr). En utilisant une cible composée d'un mélange de nitrates de sodium et de baryum qui contient 21 % at. de N, les couches déposées contenaient seulement 2 % at. de N.

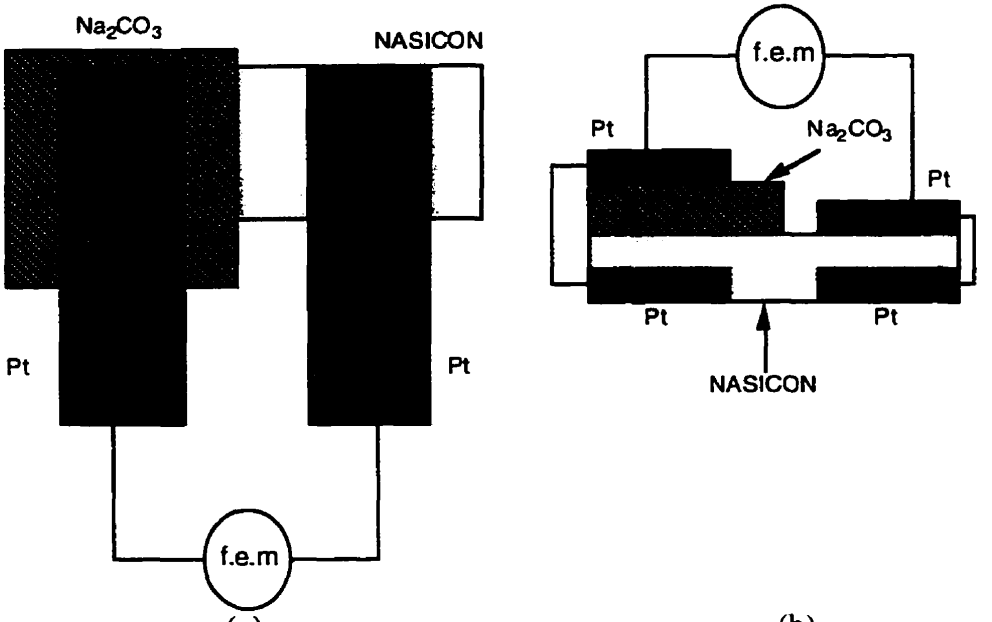


Figure 7.2: Vue de dessus (a) et de coupe (b) d'un macro-capteur de CO_2 en couches minces.

Pour réduire la perte d'azote, nous avons introduit lors du dépôt une pression partielle d'azote ou de HNO_3. En utilisant 100 mTorr de N_2, le contenu en N dans les couches augmente à 4 % at.. Avec 50 mTorr de HNO_3 on obtient des couches qui contiennent 14 % at. d'azote. Les compositions des couches en fonction de l'atmosphère dans la chambre de dépôt sont données au tableau 7.1. L'appauvrissement en azote a été réduit mais non complètement éliminé et l'emploi d'autres gaz tels que le NH_3 devrait être envisagé pour augmenter le contenu d'azote dans les couches.

Tableau 7.1: Composition des couches en fonction de l'atmosphère dans la chambre de dépôt.

	Composition % at.			
	Cible	10^{-6} Torr	100 mTorr N_2	50 mTorr HNO_3
Ba	5	5	6	9
O	60	68	67	68
N	21	2	4	14
Na	15	25	23	10

Nous avons fabriqué un macro-capteur de CO_2 avec le Na_2CO_3 comme couche sensible et le NASICON comme électrolyte. La mise en forme a été faite en effectuant les dépôts à travers des masques métalliques. Entre le dépôt de chaque couche, le masque approprié était positionné manuellement. Nous avons vérifié que le dispositif formait réellement une cellule électrochimique avec une force électromotrice (f.e.m), mais il n'a pas été testé en tant que capteur de CO_2. La dépendance de la f.e.m. en fonction de la température a été mesurée et les valeurs obtenues sont montrées à la figure 7.3. La f.e.m varie bien avec la température mais pas de façon linéaire tel que la formule 7.1 nous permettait de s'y attendre. Cette non linéarité pourrait être due à des réactions autres que celle présentées à l'annexe A. Par exemple, une réaction avec l'oxygène à l'électrode qui n'est pas en contact avec le carbonate de sodium tel que rapporté par Yamazoe et Miura (1995). Même si ce type de capteur présente un grand potentiel, il reste une recherche importante à faire pour arriver à sa réalisation.

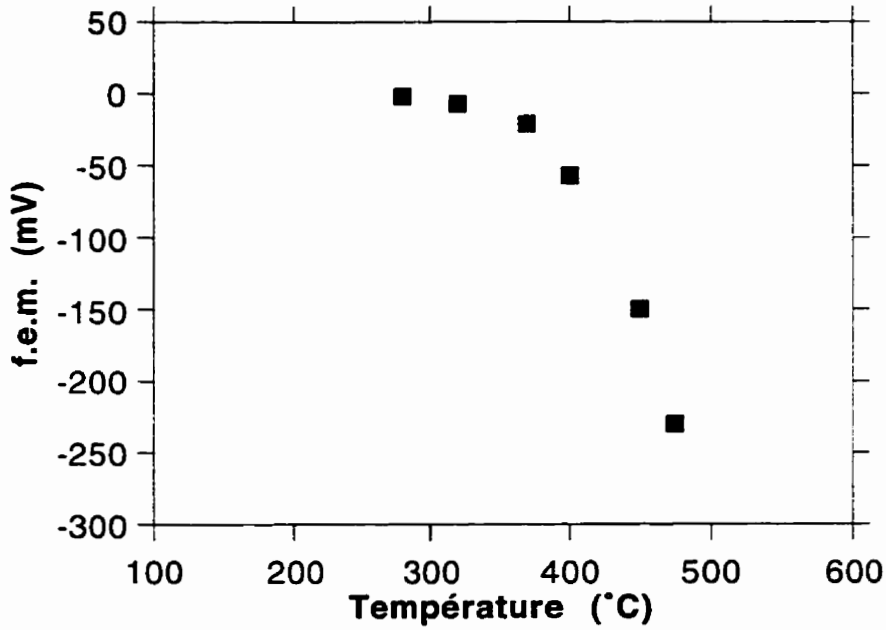


Figure 7.3: Dépendance de la f.e.m. en fonction de la température.

7.2 Membranes ioniques sélectives

Les membranes ioniques sélectives peuvent être utilisées dans de nombreuses applications dans les domaines de la biologie, la médecine, les pâtes et papiers, etc. Une

utilisation majeure est à l'intérieur de cellules d'électrolyse ou de cellules à membrane bipolaire d'électrodialyse pour la séparation d'un sel en ses composantes acide et base (Paleologou et al., 1994).

Des membranes polymères ou céramiques peuvent être utilisées à cet effet, chacune ayant ses avantages et ses désavantages. Ainsi, les membranes polymères sont relativement faciles à fabriquer en grandes surfaces et il est facile de construire des cellules étanches avec ce type de membrane. Cependant, les polymères présentent des problèmes au niveau de la sélectivité et elles sont détruites par la pénétration d'ions lourds qui bloquent les chemins de conduction. Les céramiques ont en général un meilleur comportement sur ces deux points, mais à cause de l'épaisseur nécessaire pour en faire un système mécaniquement stable, les membranes céramiques ont une plus grande résistance. Il est donc très intéressant de combiner ces deux types de matériaux pour fabriquer une membrane composite qui pourrait avoir les avantages des deux.

7.2.1 Fabrication d'une membrane composite au NASICON

La façon que nous avons choisie pour combiner les deux types de matériaux en une seule membrane est de déposer une couche mince de céramique sur une membrane polymère. Dans le cas présent, le polymère choisi est le Raipore R-4010, tandis que la céramique est le NASICON déposé par ablation laser. La figure 7.4 montre une photo MEB de la surface d'une membrane de Raipore. La surface observée est relativement lisse et il suffira d'une couche de NASICON ayant une fraction de µm d'épaisseur pour la recouvrir de façon homogène. Ainsi, avec des taux de dépôts typiques entre $2x10^{-3}$ et 0,03 nm/imp. (dépendant des paramètres d'opération) et en utilisant un taux de répétition du laser de 30 Hz, le dépôt d'une couche de 100 nm d'épaisseur prendrait entre 2 et 30 min. Ceci se compare très bien avec d'autres techniques de dépôt comme la pulvérisation.

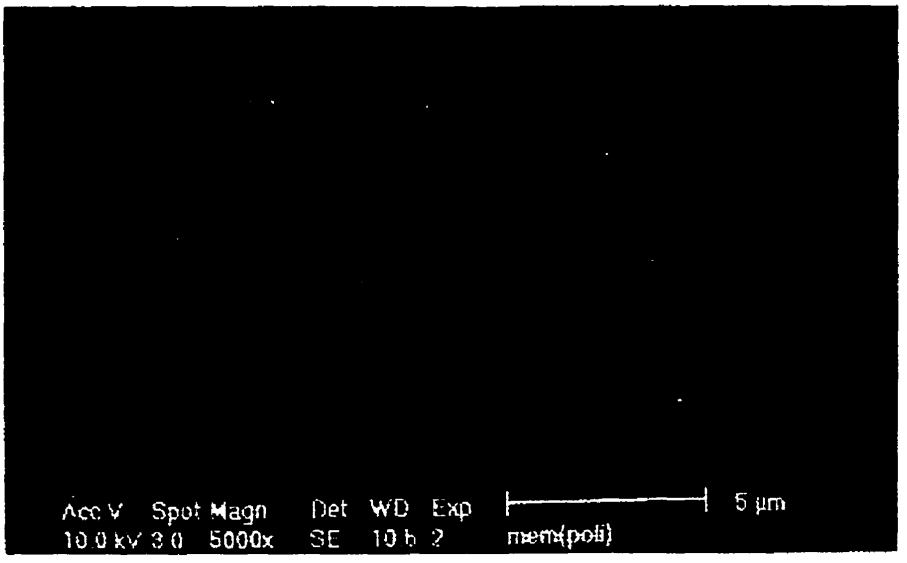
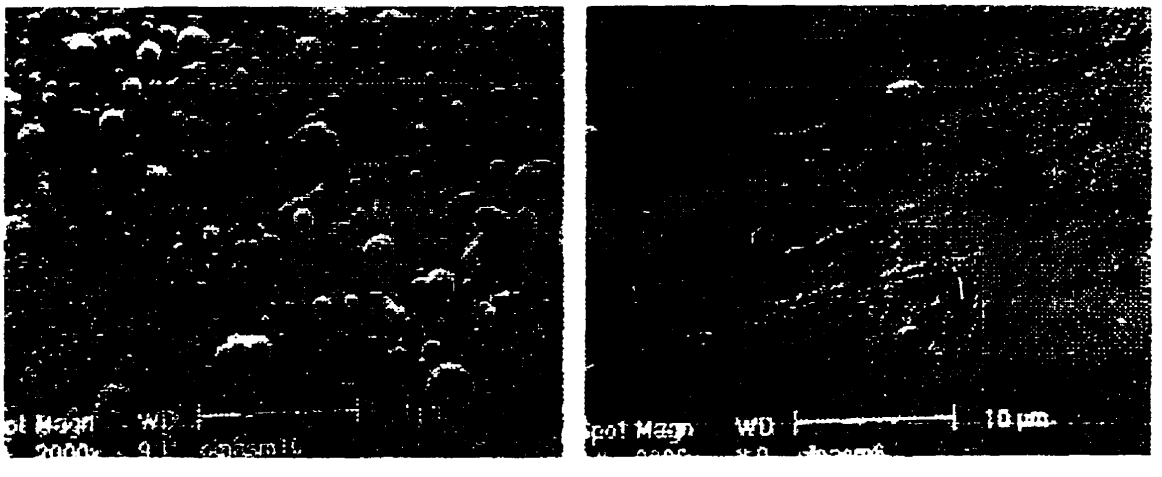


Figure 7.4: Photo MEB de la surface d'une membrane de Raipore.

Des dépôts de NASICON ont étés réalisés dans plusieurs des conditions décrites au chapitre 4. Tout comme avec les dépôts sur du Si_3N_4/Si, la morphologie des couches dépend des paramètres d'opération lors du dépôt. La figure 7.5 montre les photos MEB d'une couche déposée à 1,5 J/cm^2 (a) et une autre déposée à 0,72 J/cm^2 (b). La couche déposée à haute densité d'énergie contient un nombre beaucoup plus grand de particules, comme il a déjà été observé. Cependant, toutes les deux recouvrent de façon complète la surface du polymère.



(a) (b)

Figure 7.5: Photos MEB d'une couche déposées à 1,5 J/cm^2 (a) et une autre déposées à 0,72 J/cm^2 (b).

La composition des couches de NASICON déposées sur du Raipore a été mesurée par XPS. Le tableau 7.2 compare la composition d'une couche déposée sur du Raipore ainsi que celle de la cible et celle d'une autre couche déposées lors de la même expérience mais cette fois sur un substrat de Si_3N_4/Si. On peut y remarquer que, contrairement à ce qui arrive sur le substrat de Si_3N_4/Si, la composition de la couche déposée sur le Raipore est assez différente de la composition de la cible. Ceci se manifeste principalement par une forte diminution de la concentration de sodium. Bien que des différences dans la composition aient déjà été notées, dans le cas présent, elles ne peuvent provenir des paramètres d'opération puisque le dépôt sur le substrat de Si_3N_4 placé juste à côté du polymère ne présente pas ces anomalies. La différence doit donc provenir de la nature du substrat lui-même. Une différence de coefficient de collage ne semble pas pouvoir expliquer les variations observées puisque dans ce cas on comprend mal pourquoi il s'appliquerait uniquement au sodium. De plus, après le dépôt des premières couches de céramique cette différence devrait disparaître.

Tableau 7.2: Composition d'une cible de NASICON, d'une couche déposée sur du Raipore et d'une couche déposée lors de la même expérience sur un substrat de Si_3N_4/Si.

	Cible NASICON (at. %)	NASICON sur Raipore (at. %)	NASICON sur Si_3N_4/Si (at. %)
Zr	5	13	7
O	60	70	60
P	6	3	5
Na	23	1	21
Si	6	12	8

Une autre possibilité est que le sodium diffuse soit vers l'interface soit vers l'intérieur du polymère. Un effet en partie semblable est observé dans le cas du dépôt sur du SiO_2/Si. Dans ce cas, les mesures par détection du recul élastique (ERD) et par spectroscopie Auger (AES) (Lang et al., 1996) montrent que la concentration de sodium est plus élevée à l'interface NASICON substrat.

Pour confirmer que le substrat joue un rôle dans la perte de sodium on a fait l'expérience suivante: une membrane de Raipore a été trempée pendant plusieurs heures dans une

solution concentrée de Na_2SO_4. Ce trempage a pour effet de modifier la composition de la surface du Raipore comme on peut voir au tableau 7.3 qui montre sa composition avant et après trempage. La concentration de fluor augmente de façon importante tandis que celle d'oxygène diminue. La surface devient donc fluorée, ce qui change ses propriétés.

Tableau 7.3: Composition de la surface d'une membrane de Raipore avant et après trempage dans une solution de Na_2SO_4 (C1 et C2 correspondent a deux types de liaison du carbone).

	Surface Raipore (at. %)	Surface Raipore après Na_2SO_4 (at. %)
C1	63	28
C2	5	20
O	18	9
F	9	41
S	6	3
Na	0	0

Après séchage de la membrane, nous avons effectué un dépôt sur ce polymère modifié. Le tableau 7.4 montre la composition de cette couche. La diminution de la concentration de sodium dans la couche a été grandement réduite. Cependant, bien que ceci semble montrer que le sodium diffuse vers l'interface ou l'intérieur de la membrane, plus d'études seraient nécessaires pour déterminer les causes de cette diffusion. Toutefois, les couches de NASICON ayant subi la diffusion du sodium présentent de bonnes caractéristiques comme membranes ioniques.

Tableau 7.4: Comparaison de la composition d'une couche de NASICON déposée sur une surface modifiée de Raipore et d'une couche déposée sur une surface fraîche.

	NASICON sur Raipore (at. %)	NASICON sur Raipore modifié (at. %)
Zr	13	11
O	70	62
P	3	3
Na	1	15
Si	12	9

L'adhérence de la couche de NASICON au polymère a été évaluée de façon qualitative par deux méthodes. Tout d'abord, par le test du papier collant (Scotch tape test). La couche de NASICON résiste à ce test dans tous les cas, ce qui montre une bonne adhérence. On a aussi utilisé un test d'égratignure (scratch test). Dans ce test, une pointe de diamètre déterminé est déplacée sur la surface et la force appliquée est progressivement augmentée. La force correspondant au point auquel il y a délamination permet d'évaluer l'adhérence. Dans notre cas, la couche de polymère se brise avant que la délamination se produise. Ce résultat indique aussi que l'adhérence est bonne, mais ne nous permet pas de quantifier les résultats.

7.2.2 Efficacité de la membrane

Nous avons vu qu'une membrane composite peut être fabriquée à partir du dépôt d'une couche mince (~100 à 300 nm) de NASICON sur du Raipore. Nous allons maintenant évaluer les performances d'une telle membrane en mesurant son efficacité, sa sélectivité et sa durée de vie.

Nous avons évalué l'efficacité de la membrane en mesurant l'efficacité en courant pour la production par électrolyse d'hydroxyde de sodium (NaOH) à partir de sulfate de sodium (Na_2SO_4) selon les réactions suivantes:

Dans l'anolyte on a:

$$Na_2SO_4 \Rightarrow 2Na^+ + SO_4^{--} \tag{7.2}$$

A l'anode on a:

$$H_2O \Rightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \tag{7.3}$$

Les ions de sodium migrent à travers la membrane vers la cathode et sont remplacés dans la solution par les ions d'hydrogène, tandis que les électrons circulent à travers le circuit électrique.

Du côté de l'anode on a donc la réaction partielle:

$$SO_4^{--} + H_2O \Rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \qquad (7.4)$$

A la cathode, lors de l'application d'une tension, on a la réaction:

$$2H_2O + 2e^- \Rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad (7.5)$$

On aura donc dans le catholyte la réaction suivante avec les ions de sodium qui passent à travers la membrane:

$$2Na^+ + 2e^- + 2H_2O \Rightarrow 2NaOH + H_2(g) \qquad (7.6)$$

La réaction globale de la cellule sera donc:

$$Na_2SO_4 + 3H_2O \Rightarrow 2NaOH + H_2SO_4 + H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (7.7)$$

Il y aura donc production d'un acide du côté de l'anode (H_2SO_4) avec libération d'oxygène et d'une base du côté de la cathode (NaOH) avec libération d'hydrogène. Le changement dans le temps de la concentration d'acide et de base de chaque côté de la membrane est mesuré par titrage.

L'efficacité en courant est définie comme le rapport de la quantité de base produite sur la quantité théorique calculée par la loi de Faraday, à partir de la densité de courant appliquée pendant la durée de l'expérience:

$$J \times t = \ell \times F \qquad (7.8)$$

J est la densité du courant (A/cm^2), t est le temps pendant lequel on a appliqué cette densité de courant, ℓ est le nombre d'équivalents prévus et F est la constante de Faraday ($F = 96\,485\ C.mol^{-1}$). Une efficacité de courant cumulative est aussi définie; elle représente le rapport entre le nombre de moles de base produites et le nombre total de moles d'électrons qui ont traversé la cellule depuis le démarrage de l'expérience.

Le schéma de la cellule électrolytique utilisée pour ces mesures est montré à la figure 7.6. La cellule consiste en deux compartiments électrolytiques avec des électrodes de platine. Les compartiments sont séparés par la membrane à tester. La surface exposée de la membrane est de 1 cm^2. Chacun des compartiments est connecté à son réservoir d'électrolyte et la solution est recirculée à l'aide d'une pompe. Le côté de l'anode est rempli de 2 l d'une solution de sulfate de sodium avec une concentration 1 M. Le côté de la cathode est rempli de 8 l d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 M. La tension entre les deux électrodes est variée de façon à maintenir une densité de courant constante et égale à 150 mA/cm^2. Le compartiment anolytique est opéré dans un mode continu où on laisse l'acide s'accumuler. C'est aussi le cas pour le compartiment catholytique, mais à cause du beaucoup plus grand volume de solution, la concentration de base varie peu, ce qui simule un fonctionnement en "saignée".

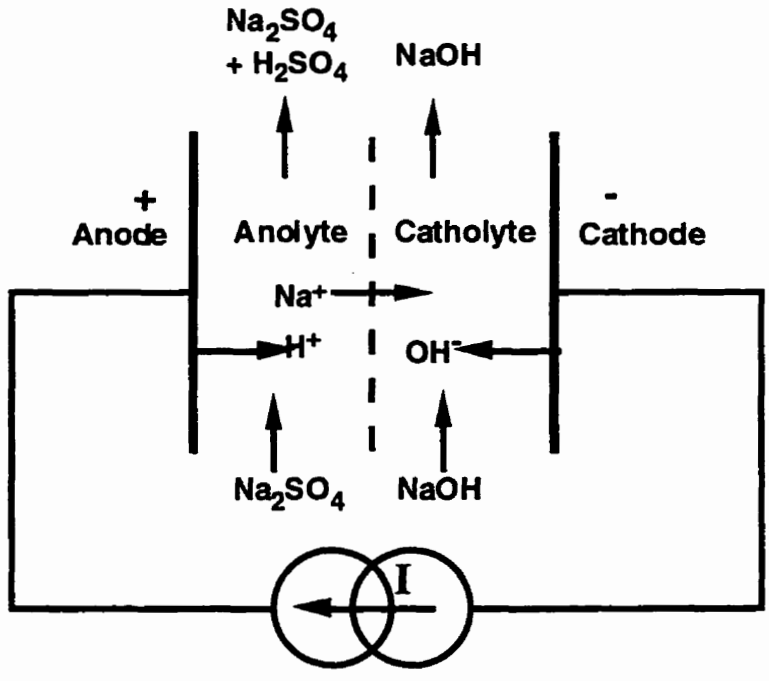


Figure 7.6: Schéma de la cellule électrolytique utilisée pour ces mesures d'efficacité de courant pour la séparation d'un sel.

La figure 7.7 compare l'efficacité de courant cumulative d'une membrane de Raipore et d'une membrane composite. Cette dernière a été fabriquée en déposant une couche de NASICON de 300 nm d'épaisseur à une densité d'énergie laser de 1,4 J/cm^2 sur une

membrane de Raipore non trempée dans du Na_2SO_4. Pour les deux membranes, l'efficacité est plus faible à basse concentration d'acide et augmente à mesure que celle-ci augmente. Au début, l'efficacité de la membrane composite est seulement légèrement supérieure à celle de la membrane Raipore. Cependant, à mesure que la concentration d'acide augmente, l'écart entre l'efficacité des deux types de membranes s'accroît. Pour une concentration d'acide de 0,7 N, l'efficacité est de 69 % pour la membrane composite tandis qu'elle n'est que de 56 % pour la membrane Raipore. Cette différence de 13 % dans l'efficacité de courant représente une amélioration de 23 % de la performance de la membrane, ce qui est appréciable.

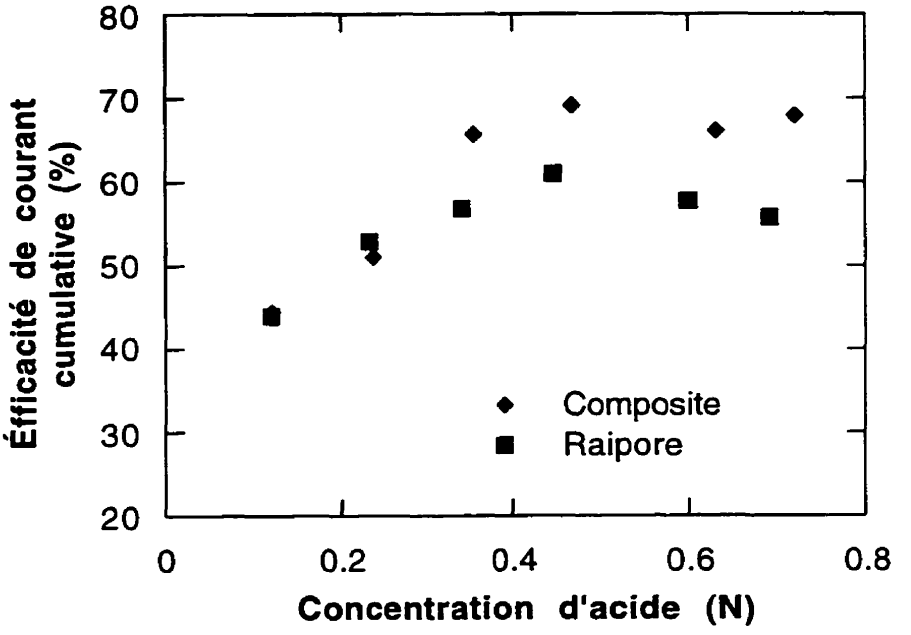


Figure 7.7: Comparaison de l'efficacité de courant cumulative pour une membrane de Raipore et pour une membrane composite.

Pour comprendre l'origine de l'accroissement de l'efficacité dans la membrane composite il faut revenir sur le fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Comme on le voit à partir des formules 7.2 et 7.3, du côté de l'anode, on trouve deux sortes de cations soient Na^+ et H^+ (ou H_3O^+). Pour que la conversion du sel en un acide plus une base se fasse, selon la formule 7.7, il faut que des cations Na^+ traversent la membrane. Si au lieu de cela, ce sont les cations H^+ (ou H_3O^+) qui traversent la membrane, on obtient uniquement un transfert d'eau d'où une perte d'efficacité.

Pour vérifier si la membrane composite est plus sélective (entre Na^+ et H^+) que la membrane Raipore, nous avons effectué l'expérience suivante: en utilisant la cellule décrite auparavant, la résistance DC a été mesurée en utilisant deux types de solutions pour chacune des membranes. La première solution est composée de 32 % de H_2SO_4 et la conduction se fera essentiellement par le transport de protons à travers la membrane tandis que la deuxième solution est composée de 10 % de NaOH et dans ce cas la conduction est essentiellement due aux ions Na^+. La résistance totale mesurée dans chacune des solutions est plus élevée pour la membrane composite que pour le Raipore. Ce résultat était prévu, la résistance de la couche de NASICON étant en série avec celle du Raipore dans la membrane composite, la résistance de celle-ci est plus élevée. L'accroissement de résistance est de 6,7 Ω dans le cas de la solution de H_2SO_4 tandis qu'il n'est que de 5 Ω dans la solution de NaOH. Ceci semble indiquer qu'effectivement la membrane composite est plus sélective.

Une autre indication du fait que la membrane composite est plus sélective est le transfert d'eau à travers les membranes lors des expériences d'électrolyse. Comme nous l'avons mentionné, si le transport à travers la membrane est effectué par des cations H_3O^+, il y a un transfert d'eau. Une augmentation du volume du catholyte a été observée lors des expériences avec les deux types de membranes. La figure 7.7 illustre cette augmentation en fonction du temps d'opération pour une membrane de Raipore et pour une membrane composite formée par une couche de 50 nm de NASICON. Comme la figure le montre, l'augmentation du volume d'eau est plus élevée dans le cas de la membrane de Raipore. Ainsi, encore une fois, même si la sélectivité de la membrane composite n'est pas parfaite, elle est plus élevée que celle de la membrane de Raipore. Cette sélectivité pour le transport de Na^+ par rapport à celui de H^+ a aussi été observée pour des membranes de NASICON épaisses (~ 1mm) (Sutija et al., 1997).

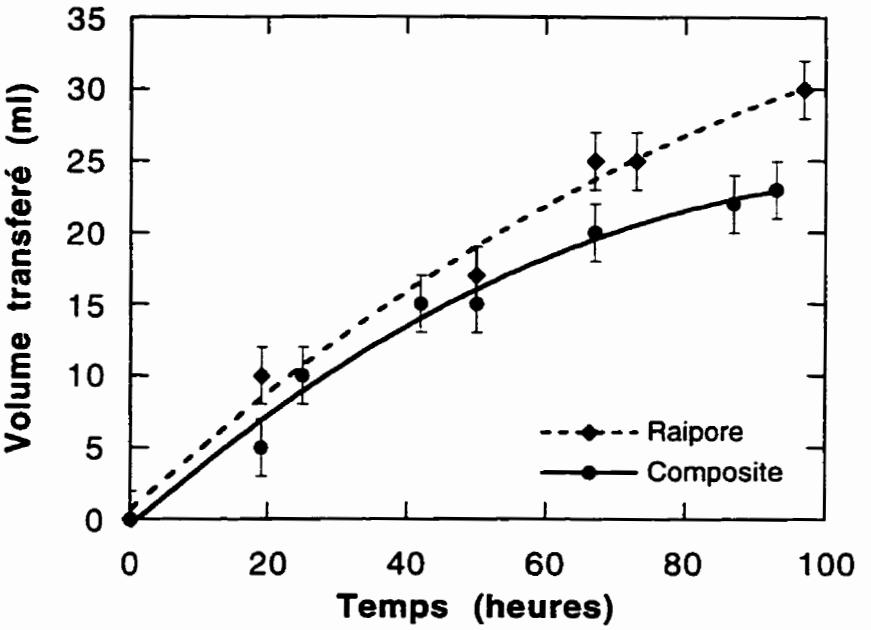


Figure 7.7: Volume d'eau transféré en fonction du temps d'opération pour une membrane de Raipore et pour une membrane composite formée par une couche de 50 nm de NASICON.

La durabilité est une autre caractéristique importante d'une membrane. Dans notre cas, elle peut être réduite par deux types d'effets. D'abord, la précipitation des hydroxydes de métaux lourds non solubles à l'intérieur des canaux de conduction de la membrane. Deuxièmement, un dysfonctionnement de la membrane composite causé par une dissolution de la couche de NASICON dans l'anolyte à mesure que celui-ci devient de plus en plus acide.

La résistance à la pénétration d'ions lourds à été mesurée par l'expérience suivante: dans la cellule d'électrolyse décrite précédemment, on a ajouté 275 ppm de sulfate ferreux (soit 101 ppm de Fe) dans l'anolyte. L'expérience d'électrolyse est alors menée avec les deux types de membranes. La membrane de Raipore est pénétrée par les ions de fer qui forment à l'intérieur un précipité de couleur rougeâtre et après seulement quatre jours d'opération la membrane n'est plus fonctionnelle. Avec la membrane composite, aucun effet de ce type n'est observé après 26 jours d'opération continue et l'efficacité du courant n'est que légèrement diminuée. De plus, la mesure de la concentration du fer du côté du catholyte montre que celui-ci ne traverse pas la membrane composite (voir tableau 7.5).

Tableau 7.5: Concentration de fer dans l'anolyte et dans le catholyte avec une membrane composite.

Temps (heures)	Concentration d'acide (N)	Anolyte (mg/L de Fe)	Catholyte (mg/L de Fe)
51	0,201	42,1	~ 0,3
143	0,382	43,5	Non détecté
190	0,477	43,3	Non détecté
247	0,495	43,3	Non détecté
314	0,616	44,8	~ 0,3
409	0,753	44,0	Non détecté
503	0,878	45,3	Non détecté
596	0,999	43,7	Non détecté

La stabilité du NASICON dans une solution acide a été notée comme étant un problème potentiel pour son utilisation dans des membranes pour la séparation de sels (Sutija et al., 1997). Pour vérifier si cela représente un problème, nous avons réalisé les expériences suivantes. Dans la première, nous avons placé une couche mince de NASICON déposée sur du Si_3N_4 dans une solution d'acide sulfurique concentrée. Après une semaine dans la solution, on a noté une diminution de l'épaisseur de la couche de l'ordre de 40 %. Cependant, pas de diminution supplémentaire a été observée après deux semaines dans la même solution. Dans la deuxième expérience, nous avons laissé fonctionner la cellule d'électrolyse pendant une longue période avec une concentration élevée d'acide du côté du NASICON. Après 80 jours d'opération continue, la membrane continuait de fonctionner. D'autres études sur ces membranes ont été réalisés et les résultats seront rapportés dans une autre publication (Girard et al., 1998).

Tout ceci montre que les membranes composites, fabriquées avec des couches minces de NASICON déposées par ablation laser ont un grand potentiel technologique. Un brevet a été déposé à ce sujet (Yelon et al., 1997).

CONCLUSION

Pour conclure ce travail, nous allons revenir sur les principaux sujets abordés au cours de ce document.

L'objectif principal de ce projet était déposer des couches minces d'un conducteur ionique en utilisant la technique de l'ablation laser. Ces couches pourraient par la suite servir dans diverses applications. Dès le départ, le conducteur ionique choisi était le NASICON.

Le dépôt par ablation laser de couches minces de NASICON contenant peu de particules a constitué un premier défi. Comme nous l'avons montré, ce problème peut être contourné partiellement en utilisant une basse densité d'énergie laser lors du dépôt des couches. Ceci a cependant le désavantage de réduire de façon très importante le taux de dépôt, ce qui n'est pas souhaitable.

A partir de l'étude détaillée de la provenance des particules dans le DAL de NASICON nous avons déterminé que l'origine d'une grande partie de ces particules est relié aux propriétés des cibles que nous avions utilisées. La présence d'une deuxième phase ainsi que la mauvaise morphologie, rugosité et faible densité, de ces cibles augmentent le nombre de particules de façon indue. En utilisant une cible ayant de bonnes propriétés soit, dense, mono-phase et avec une absorption optique importante à la longueur d'onde laser utilisée, nous avons démontré qu'il est possible de déposer par ablation laser des couches minces de NASICON ayant une très faible densité de particules.

Par l'étude de l'influence de divers paramètres d'opération (densité d'énergie, pression d'oxygène, etc.) lors du DAL, nous avons démontré qu'il est possible de déposer des couches de NASICON ayant la même composition que la cible dans une assez large gamme de conditions (densité d'énergie comprise entre 0,4 et 1 J/cm^2, pression d'oxygène inférieur à 1 x 10^{-4} Torr, distance cible substrat 4 à 10 cm). La déviation de la stoechiométrie des couches par rapport à celle de la cible est surtout reliée à la présence de particules et par là, une fois de plus, aux propriétés de la cible.

Les couches de NASICON fabriquées par DAL sont toujours amorphes lorsque déposées à basse densité d'énergie. Toutefois, elles peuvent être partiellement micro-cristallines dans les cas où elles sont déposées à haute densité d'énergie et qu'elles contiennent beaucoup de particules. Nous avons aussi montré que les couches peuvent être cristallisées dans une phase NASICON par un traitement thermique approprié, dans le cas ou cela serait nécessaire.

Les taux de dépôt que l'on obtient par la méthode DAL que nous avons développée sont compatibles avec son utilisation dans diverses applications technologiques. Ainsi, avec un taux de dépôt de 0,01 nm/imp. et avec une fréquence de répétition du laser de 30 Hz, le dépôt d'une couche de 200 nm prends moins de 12 minutes. Ceci se compare avantageusement avec les autres techniques de dépôt.

Le NASICON déposé par laser, tant amorphe que cristallin, est un bon conducteur ionique avec des résistivités de 40 000 Ω.cm à 25 °C et de 17,2 Ω.cm à 320 °C pour l'amorphe et de 2800 Ω.cm à 25 °C et de 8 Ω.cm à 320 °C pour le cristallin. Ces valeurs sont seulement légèrement supérieures à celles que l'on trouve dans le NASICON massique.

Deux applications possibles des couches minces de NASICON on été étudiées. Des études préliminaires ont montré que ces couches ont un bon potentiel pour être utilisées dans la fabrication de capteurs de gaz en couches minces. Cependant, un travail important reste à faire pour une réelle application.

Par ailleurs, leur utilisation pour la fabrication de membranes ioniques sélectives pour la séparation d'un sel en ses composantes acide et base s'est avéré un franc succès. Les membranes composites fabriquées en déposant une couche mince de NASICON sur une membrane de Raipore améliorent l'efficacité de cette dernière de façon importante (23 %). De plus, le NASICON réduit la pénétration d'ions lourds ce qui empêche leur précipitation subséquente sous forme d'hydroxydes. Ceci augmente considérablement la durée de vie de la membrane.

Résumons les principaux accomplissements de ce travail:

- Un système de dépôt par ablation laser a été conçu et fabriqué.

- En utilisant ce système nous avons pour la première fois fait le dépôt par ablation laser de couches minces de NASICON.

- Nous avons démontré qu'une grande partie des particules présentes dans les couches de NASICON faites par DAL peuvent être éliminées en choisissant une cible ayant les bonnes propriétés, mono-phase, dense, peu rugueuse.

- L'influence des divers paramètres d'opération sur les propriétés des couches minces de NASICON à été présentée et expliquée.

- Le NASICON déposé par ablation laser a été mesuré comme étant un bon conducteur ionique.

- Des membranes composites, ayant une très bonne efficacité pour la séparation de sels et une grande résistance à la pénétration des ions métalliques, ont été fabriquées. Un brevet a été soumis à ce sujet.

Il faut mentionner que, comme toujours, de nombreuses questions peuvent être soulevées à la suite de ce travail. Que ce soit au niveau du procédé de dépôt: Est ce qu'une longueur d'onde laser inférieure donnerait de meilleurs résultats? Est ce qu'on peut obtenir des taux de dépôt plus élevés tout en conservant une faible densité de particules? Au niveau du matériau: Est ce qu'on peut diminuer la résistivité des couches minces de NASICON déposées par ablation laser? Ou au niveau des applications: Est ce qu'une couche complètement cristalline aurait de meilleures propriétés comme membrane? Est que la sélectivité peut être améliorée? Mais il est normal qu'il restent des problèmes pour nos successeurs. C'est donc avec plaisir que je met un point final à cette thèse.

RÉFÉRENCES

AHMAD, A, CANADAY, J. D., WHEAT, T. A. et KURIAKOSE, A. K. (1984). A computer controled data acquisition system for electrical/electrochemical characterisation of ceramic materials. Journal of the Canadian Ceramic Society, 53, 8-14.

ARMSTRONG, R. D. ET TODD, M. (1995). Interfacial electrochemistry. Solid State Electrochemistry. P. G. Bruce Ed., Cambridge University Press, 264-291.

BALAGOPAL, S.H., GORDON, J.H., VIRKAR, A.V. et JOSHI, A.V. (Dec. 1996). Selective metal cation-conducting ceramics. U.S. patent No. 5,580,430.

BARJ, M., PERTHUIS, H. et COLOMBAN, Ph. (1983). Domaines d'existence, distorsions structurales et modes de vibration des ions conducteurs dans les reseaux hotes de type NASICON. Solid State Ionics, 11, 157-177.

BAUR, W.H., DYGAS, J.R., WHITMORE, D.H. ET FABER, J. (1986). Neutron powder diffraction study and ionic conductivity of $Na_2Zr_2SiP_2O_{12}$ and $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. Solid State Ionics, 18&19, 935-943.

BÄUERLE, D. (1996). Thin-film formation by pulsed-laser deposition and laser-induced evaporation. Laser Processing and Chemistry, 2ème edition, Springer-Verlag, Berlin, 397-421.

BÄUERLE, J. E. (1969). Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, 2657-2670.

BAYARD, M. L. et BARNA, G. G. (1979). A complex impedance analysis of the ionic conductivity of $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ceramics. Journal of Electroanalytical Chemistry, 91, 201-209.

BELOUET, C. (1996). Thin film growth by the pulsed laser assisted deposition technique. Applied Surface Science, 96-98, 630-642.

BENNETT, T. D., GRIGOROPOULOS, C. P. et KRAJNOVICH, D. J. (1995). Near-threshold laser sputtering of gold. Journal of Applied Physics, 77, 849-864.

BIERLEUTGER, K. et PROYER, S. (1997). Pulsed-laser deposition of Y-Ba-Cu-O films: the influence of fluence and oxygen pressure. Applied Surface Science, 109/110, 331-334.

BLANCK, D.H.A., IJSSELSTIJN, R. P. J., OUT, P. G., KUIPER, H. J. H., FLOFSTRA, J. et ROGALLA, H., (1992). High T_c thin films prepared by laser ablation: material distribution and droplet problem. Materials Science and Engineering B, 13, 67-74.

BOBKOWSKI, R. et FEDOSEJEVS, R. (1996). Particle emission debris from a KrF laser-plasma x-ray source. Journal of Vacuum Science and Technology, A14, 1973-1980.

BOILOT, J. P., SALANIÉ, J. P., DESPLANCHES, G. et LE POTIER, D. (1979). Phase transformation in $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ compounds. Materials Research Bulletin, 14, 1469-1477.

BOILOT, J.P., COLOMBAN, Ph. et COLLIN, G. (1986). NASICON: Amorphous to crytalline compounds. Solid State Ionics, 18&19, 974-980.

BOILOT, J.P., COLLIN, G.et COLOMBAN, Ph. (1987). Crystal structure of true NASICON: $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. Materials Research Bulletin, 22, 669-676.

BOILOT, J.P., COLOMBAN, Ph. et COLLIN, G. (1988). Stoichiometry-structure-fast ion conduction in the NASICON solid solution. Solid State Ionics, 28/30, 408-410.

BRAILOVSKY, A. B., GAPONOV, S. V. et LUCHIN, V. I., (1995). Mechanisms of melt droplets and solid-particles ejection from a target surface by pulsed laser action. Applied Physics A, 61, 81-86.

BRIGGS, D. et SEAH, M. P. (1983). Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. John Wiley & Sons, New York.

CHAN, C. L. et MAZUMDER, J. (1987). One-dimensional steady-state model for damage by vaporization and liquid expulsion due to laser-material interaction. Journal of Applied Physics, 62, 4579-4586.

CHEN, K. R., LEBOEUF, J. N., WOOD, R. F., GEOHEGAN, D. B., DONATO, J. M., LIU, C. L. et PURETZKY, A. A. (1996). Laser-solid interaction and dynamics of laser-ablated materials. Applied Surface Science, 96-98, 45-49.

CHEN, L.-C. (1994). Particulates generated by pulsed laser ablation. Pulsed laser deposition of thin films, D.B. Chrisey, G.K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, New York, 167-198.

CHEN, Y.-F., LIN, W.-T. et PAN, F.-M. (1993). Effects of oxygen partial pressure and substrate temperature on the in situ growth of the $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ films by laser ablation. Journal of Applied Physics, 74, 1900-1904.

CHEUNG, J. T. et SANKUR, H., (1988). Growth of thin films by laser -induced evaporation. CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 15, 63-109.

CHEUNG, J. et HORWITZ, J., (1992). Pulsed laser deposition history and laser-target interaction, MRS Bulletin, fev. Vol. XVII, 30-36.

CHOUDHARY, C. B., MAITI, H. S. et SUBBARAO, E. C. (1980). Defect structure and transport properties. Solid electrolytes and their applications. E. C. Subbarao, Ed., Plenum Press, New York, 1-80.

CHU, W.F., FISCHER, D., ERDMANN, E., ILGENSTEIN, M., KÖPPEN, H. et LEONHARD, V. (1992). Thin- and thick-film electrochemical CO_2 sensors. Solid State Ionics, 53-56, 80-84.

COLLIN, G, COMES, R., BOILOT, J.P. et COLOMBAN, Ph. (1988). The monoclinic phase of true NASICON: Structure, correlations and transition. Solid State Ionics, 28/30, 427-431.

COLLIN, G. et BOILOT, J. P. (1989). Nasicon Materials. Superionic Solids and Solid Electrolytes, A. L. Laskar et S. Chandra, Eds., Academic Press, San Diego, 227-263.

COLOMBAN, Ph. (1986). Orientational disorder, glass/crystal transition and superionic conductivity in NASICON. Solid State Ionics, 21, 97-115.

CRACIUM, V., AMIRHAGHI, S., CRACIUM, D., ELDERS, J., GARDENIERS, J. G. E. et BOYD, I. W. (1995). Effects of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, 86, 99-106.

CURRIE, J.F., IVANOV, D., CIUREANU, P., LECOURS, A., CARON, M., SACHER, E., TURCOTTE, G., YELON, A. et LACROIX J. (1994). Proceedings of the second international symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, 94-12, The Electrochemical Society, Pennington 127-134.

DAM, B., RECTOR, J. H., JOHANSSON, J., CHANG, M. F., KARS, S., DE GROOT, D. G. et GRIESSEN, R. (1994). Laser ablation threshold of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Applied Physics Letters, 65, 1581-1583.

DAM, B., RECTOR, J. H., JOHANSSON, J., DE GROOT, D. G. et GRIESSEN, R. (1996). Non-stoichiometric transfer of complex oxides by pulsed laser deposition at low fluences. R. Singh, D. Norton, L. Laude, J. Narayan et J. Cheung, Eds., Materials Research Society Symposium Proceedings, 397, 175-180.

DAMASCENO, O., SIEBERT, E., KHIREDDINE, H. et FABRY, P. (1992). Ionic exchange and selectivity of NASICON sensitive membranes. Sensors and Actuators B, 8, 245-248.

DESPLANCHES, G., RIGAL, M. et WICKER, A. (1980). Phase transformation in an $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ceramic. Ceramic Bulletin, 59, 546-548.

DIDISHEIM, J.-J., PRINCE, E. et WUENSCH, B.J. (1986). Neutron Rietveld analysis of structural changes in NASICON solid solution $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ at elevated temperatures: x=1.6 and x=2.0 at 320 °C. Solid State Ionics, 18&19, 944-958.

DIELEMAN, J., VAN de RIET, E. et KOOLS, J. C. S. (1992). Laser ablation deposition: Mechanism and applications. Japanese Journal of Applied Physics, 31, 1964-1971.

DIJKKAMP, D., VENKATESAN, T., WU, X. D., SHAHEEN, N., JISRAWI, Y. H., MIN-LEE, W. L. et CROFT, M. (1987). Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. Applied Physics Letters, 51, 619-621.

DUPENDANT, H., GAVIGAN, J. P., GIVORD, D., LIENARD, A. et REBOUILLAT, J. P. (1989). Velocity distribution of micron-size particles in thin film laser ablation deposition (LAD) of metals and oxide superconductors. Applied Surface Sciences, 43, 369-376.

DYER, P. E., ISSA, A. et KEY, P. H. (1990 a). An investigaton of laser ablation and deposition of Y-Ba-Cu-O in an oxygen environment. Applied Surface Science, 46, 89-95.

DYER, P. E., ISSA, A. et KEY, P. H. (1990 b). Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment. Applied Physics Letters, 57, 186-188.

FABRY, P., GROS, J.P., MILLION-BRODAZ, J.F. et KLEITZ, M. (1988). NASICON, an ionic conductor for solid-state Na^+-selective electrode. Sensors and Actuators, 15, 33-49.

FABRY, P., HUANG, Y.P., CANEIRO.et PATRAT, G. (1992). Dip-coating process for preparation of ion-sensitive NASICON thin films. Sensors and Actuators B, 6, 299-303.

FÄHLER, S., STÖRMER, M. et KREBS, H. U. (1997). Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals. Applied Surface Science, 109/110, 433-436.

FLEIG, J. et MAIER, J. (1997). Rough electrode in solid and liquid electrochemistry: impact of morphology on the impedance. Solid State Ionics, 94, 199-207.

FOLTYN, S. R. (1994). Surface modification of materials by cumulative laser irradiation. Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, inc., New York, 89-113.

FOOTE, M. C., VASQUEZ, R. P., JONES, B. B., HUNT, B. D. et BARNER, J. B. (1994). Composition of pulsed-laser-deposited Y-Ba-Cu-O and Ba-K-Bi-O thin films. Journal of Electronic Materials, 23, 849-853.

GAUTHERON, B., LABEAU, M., DELABOUGLISE, G. et SCHMATZ, U. (1993). Undoped and Pd-doped SnO_2 thin films for gas sensors. Sensors and Actuators B, 15-16, 357-362.

GAUTHIER, M. et CHAMBERLAND, A. (1977). Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides. Journal of the Elechtrochemical Society, 124, 1579-1583.

GEOHEGAN, D. B. (1994). Diagnostics and characteristics of laser-produced plasmas. Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, inc., New York, 115-165.

GIRARD, F., IZQUIERDO, R., IVANOV, D., MEUNIER, M., PALEOLOGOU, M. et YELON, A. (1998). En préparation.

GOERKE, F., THORNS, A. et MERKT, U. (1996). Laser deposition of films $YBa_2Cu_3O_7$ on MgO(100) at 100 mm target-substrate distance and oxygen pressure below 0.1 mbar. Applied Surface Science, 96-98, 708-712.

GONZALO, J., AFONSO, C. N., PERRIÈRE, J. et GOMEZ SAN ROMAN, R. (1996). The importance of gas scattering processes on the stoichiometry deviations of laser deposited films. Applied Surface Science, 96-98, 693-696.

GOODENOUGH, J.B., HONG, H.Y-P. et KAFALAS, A. (1976). Fast Na^+-ion transport in skeleton structures. Materials Research Bulletin, 11, 203-220.

GORBUNOV, A. A., POMPE, W., SEWING, A., GAPONOV, S. V., AKHSAKHALYAN, A. D., ZABRODIN, I. G., KASKOV, I. A., KLYENKOV, E. B., MOROZOV, A. P., SALASCHENKO, N. N., DIETSCH, R., MAI, H. et VÖLLMAR, S., (1996). Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams. Applied Surface Science, 96-98, 649-655.

GORDON, R.S., MILLER, G.R., McENTIRE, B.J., BECK, E.D. et RASMUSSEN, J.R. (1981). Fabrication and Characterisation of NASICON Electrolytes, Solid State Ionics, 3/4, 243-248.

GREER, J. A. (1992). High quality YBCO films grown over large areas by pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science and Technology, A 10, 1821-1826.

GREER, J. A. (1994). Commercial scale-up of pulsed laser deposition. Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, inc., New York, 293-311.

GREER, J. A. et TABAT, M. D. (1995). Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications. Journal of Vacuum Science and Technology, A 13, 1175-1181.

HOLZAPFEL, B., ROAS, B., SCHULTZ, L., BAUER, P. et SAEMANN-ISCHENKO, G., (1992). Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. Applied Physics Letters, 61, 3178-3180.

HOLZINGER, M., MAIER, J. et SITTE, W. (1996). Fast CO_2-selective sensors with open reference electrodes. Solid State Ionics, 86-88, 1055-1062.

HONG, H. Y-P. (1976). Crystal structures and chrystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, Materials Research Bulletin, 11, 173-182.

HØJ, J.W., ENGELL, J. (1992). Superconducting glass in the system Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5. Materials Science and Egineering, B14, 231-234.

HOOPER, A. (1980). Conductivity studies of dense polycristalline $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. Journal of Electroanalytical Chemistry, 109, 161-166.

HUANG, Y.P., CANEIRO, A., ATTARI, M.et FABRY, P. (1991). Preparation of NASICON thin films by dip-coating on Si/SiO_2 wafers and corresponding C-V measurements. Thin Solid Films, 196, 283-294.

INOUE, N., KASHIWARA, S., TOSHIMA, S. et FUJIMOTO, R., (1996). Off-axis excimer laser deposition of Ta_2O_5 thin films. Applied Surface Science, 96-98, 656-658.

IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C. et WEST, A. R. (1990). Electroceramics characterization by impedance spectroscopy. Advanced Materials, 2, 132-138.

IVANOV, D., CURRIE, J.F., BOUCHARD, H., LECOURS, A., ANDRIAN, J., YELON, A. et POULIN, S. (1994). Sputtered silica-limit NASICON thin films for electrochemical sensors. Solid State Ionics, 67, 295-299.

IZQUIERDO, R., QUENNEVILLE, E., TRIGYLIDAS, D., GIRARD, F., MEUNIER, M., IVANOV, D., PALEOLOGOU, M. et YELON, A. (1997). Pulsed laser deposition of NASICON thin films for the fabrication of ion selective membranes. Journal of the Electrochemical Society, 144, L323-L326.

IZQUIERDO, R., HANUS, F., LANG, Th., IVANOV, D., MEUNIER, M., LAUDE, L., CURRIE, J. F. et YELON, A. (1996). Pulsed laser deposition of NASICON thin films. Applied Surface Science, 96-98, 855-858.

JANATA, J. (1990). Potentiometric microsensors. Chemical Review, 90, 691-703.

JOSHI, A.V., LIU, M., BJORSETH, A. et RENBERG, L. (Mar. 1994). NaOH production from ceramic electrolytic cell. U.S. patent No. 5,290,405.

KAUTEK, W., ROAS, B. et SCHULTZ, L., (1990). Formation of Y-Ba-Cu-Oxide thin films by pulsed laser deposition: a comparative study in the UV, visible and IR range. Thin Solid Films, 191, 317-334.

KELLY, R. et DREYFUS, R. W. (1988). On the effect of the Knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption. Surface Science, 198, 263-276.

KELLY, R. et MIOTELLO, A. (1994). Mechanisms of pulsed laser sputtering. Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, inc., New York, 55-87.

KIDOH, H., OGAWA, T., YASHIMA, H., MORIMOTO, A. et SHIMIZU, T. (1991). Influence of laser fluence on structural and ferroelectric properties of lead-zirconate-titanate thin films prepared by laser ablation. Japaneese Journal of Applied Physics B, 30, 2167-2169.

KIM, H. S. et KWOK, H. S., (1992). Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of $YBa_2Cu_3O_7$. Applied Physics Letters, 61, 2234-2236.

KLEITZ, M., MILLON-BRODAZ, J.F. et FABRY, P. (1987). New compounds for ISFETS. Solid State Ionics, 22, 295-303.

KOHLER, H., SCHULZ, H. et MELNIKOV, O. (1983). Structural investigations of NASICON ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$; x=3) with x-ray diffraction at 298 °K and 403 °K. Materials Research Bulletin, 18, 589-592.

KOMOROWSKI, P. G., ARGYROPOULOS, S. A., HANCOCK. R. G. V., GULENS, J., TAYLOR, P., CANADAY, J. D., KURIAKOSE, A. K., WHEAT, T. A. et AHMAD, A. (1991). Characterisation of protonically exchanged NASICON. Solid state ionics, 48, 295-301.

KOREN, G., GUPTA, A., BASEMAN, R. J., LUTWYCHEM M. I. et LAIBOWITZ, R. B., (1989). Laser wavelength dependent properties of $YBa_2Cu_2O_{7-\delta}$ thin films deposited by laser ablation. Applied Physics Letters, 55, 2450-2452.

KUBA, K. et SUGIHARA, T., (1996). Selection of kinetic energy of laser ablated particles. Applied Surface Science, 96-98, 659-662.

KURIAKOSE, A. K., WHEAT, T. A., AHMAD, A. et DIROCCO, J. (1984). Synthesis, sintering, and microstructure of NASICON. Journal of the American Ceramic Society, 67, 179-183.

LANG, TH., CARON, M., IZQUIERDO, R., IVANOV, D., CURRIE, J.F. et YELON, A. (1996). Material characterisation of sputtered sodium-ion conductive ceramic for a prototype CO_2 micro-sensor. Sensors and Actuators B, 31, 9-12.

LEBOEUF, J. N., CHEN, K. R., DONATO, J. M., GEOHEGAN, D. B., LIU, C. L., PURETZKY, A. A., et WOOD, R. F., (1996). Modeling of dynamical processes in laser ablation. Applied Surface Science, 96-98, 14-23.

LENK, A., SCHULTRICH, B., WITKE, T. et WEIß, H.-J. (1997). Energy and particle fluxes in PLD processes. Applied Surface Science, 109/110, 419-423.

LEONHARD, V., FISCHER, D., ERDMANN, E., ILGENSTEIN, M. et KÖPPEN, H. (1993). Comparison of thin- and thick-film CO_2 sensors. Sensors and Actuators B, 13-14, 530-531.

LORENZ, M., HOCHMUTH, H., NATUSCH, D., BÖRNER, H., LIPPOLD, G. et KREHER, K. (1996). Large-area double-side pulsed laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films on 3-in. saphire wafers. Applied Physics Letters, 68, 3332-3334.

LUBBEN, D., BARNETT, S. A., SUZUKI, K., GORBATKIN, S. et GREEN, J. E., (1985). Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films. Journal of Vacuum Science and Technology B, 3, 968-974.

MACDONALD, J. R. (1987). Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons, New York.

MAIER, J., WARHUS, U. et GMELIN, E. (1986). Thermodynamic and electrochemical investigation of the NASICON solid solution system. Solid State Ionics, 18&19, 969-973.

MAIER, J., HOLZINGER, M. et SITTE, W. (1994). Fast potentiometric CO_2 sensors with open reference electrodes. Solid State Ionics, 74, 5-9.

MARUYAMA, T., SAITO, Y., MATSUMOTO, Y. et YANO, Y. (1985). Potentiometric sensor for sulfur oxides using NASICON as a solid electrolyte. Solid State Ionics, 17, 281-286.

MARUYAMA, T., SASAKI, S. et SAITO, Y. (1987).Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes. Solid State Ionics, 23, 107-112.

METEV, S. et METEVA, K. (1989). Nucleation and growth of laser-plasma deposited thin films. Applied Surface Science, 43, 402-408.

MISRA, D. S. et PALMER, S. B. (1991). Laser ablated thin films of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$: the nature and origin of the particulates. Physica C, 176, 43-48.

MIURA, N., YAO, S., SHIMIZU, Y et YAMAZOE, N. (1993). Development of high-perormance solid -electrolyte sensors for NO and NO_2. Sensors and Actuators B, 13-14, 387-390.

MORCRETTE, M., BARBOUX, P., LAURENT, A. et PERRÈRE (1997). Growth and characterisation of nasicon thin films by the laser ablation method. Solid State Ionics, 93, 283-290.

NAGAISHI, T. et ITOZAKI, H. (1996). $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin film over 3 in. substrate off-axis excimer laser deposition. Journal of Vacuum Science and Technology A, 14, 1995-1998.

O'BRIEN, T. P., LAWLER, J. F., LUNNEY, J. G.et BLAU, W. J. (1992). The effect of laser fluence on the ablation and deposition of $YBa_2Cu_3O_7$. Materials Science and Engineering, B13, 9-13.

OHRING, M. (1992). Mechanical properties of thin films. The materials science of thin films, Academic Press, Boston, 403-450.

PALEOLOGOU, M., CLOUTIER, J.-N., RANANYERGTM, P., BERRY, R. M., AZAENIOUCH, M. K. ET DORICA, J. (1994). Membrane technologies for pulp and paper applications. Pulp and Paper, 95, T386-390.

PECHEN, E. V., VARLASHKIN, A. V., KRASNOSVODOBTSEV, S. I., BRUNNER, B. et RENK, K. F., (1995). Pulsed-laser deposition of smooth high-Tc superconducting films using a synchronous velocity filter. Applied Physics Letters, 66, 2292-2294.

PERRIÈRE, J. (1992). Laser ablation of BiSrCaCuO films. Laser ablation of electronics materials: Basic mechanisms and applications. E. Fogarassy et S. Lazare, Eds., Elsevier, Amsterdam, 293-308.

PERTHUIS, H. et COLOMBAN, Ph. (1984). Well densified NASICON type ceramics, elaborated using sol-gel process and sintering at low temperatures. Materials Research Bulletin, 19, 621-631.

PROYER, S., STANGL, E., BORZ, M. et BÄUERLE, D., (1996). Classification of particulates on pulsed-laser deposited Y-Ba-Cu-O films. Applied Surface Sciences, 96-98, 668-671.

SADAOKA, Y., SAKAI, Y., MATSUMOTO, M. et MANABE, T. (1993a). Solid-state electrochemical CO_2 gas sensors based on sodium ionic conductors. Journal of Materials Science, 28, 5783-5792.

SADAOKA, Y., SAKAI, Y. et MANABE, T. (1993b). CO_2-sensing characteristics of the solid-state electrochemical sensor based on sodium ionic conductors. Sensors and Actuators B, 13-14, 532-535.

SADAOKA, Y., SAKAI, Y. et MANABE, T. (1993c). Detection of CO_2 using a solid-state electrochemical sensor based on sodium ionic conductors. Sensors and Actuators B, 15-16, 166-170.

SAENGER, K. L. (1994a). Angular distribution of ablated material. Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds., John Wiley & Sons, inc., New York, 199-227.

SAENGER, K. L. (1994b). Overview of thin films deposited by PLD. Pulsed laser deposition of thin films, Chrisey D.B., Hubler G.K., Eds., John Wiley & Sons, New York, 582.

SAITO, Y. et MARUYAMA, T. (1988). Recent developments of the sensors for carbon oxides using solid electrolytes. Solid State Ionics, 28-30, 1644-1647.

SANKUR, H. et CHEUNG, J. T., (1988). Formation of dielectric and semiconductor thin thin films by laser-assisted evaporation. Applied Physics A, 47, 271-284.

SCHILLING, M., GOERKE, F. et MERKT, U., (1993). Laser deposition of epitaxial $YBa_2Cu_3O_7$ films with low droplet densities. Thin Solid Films, 235, 202-209.

SHIMIZU, Y. et MAEDA, K. (1996). Solid electrolyte-based NO_x sensors using auxiliary phase of metal oxyde. Chemistry Letters, 117-118.

SINGH, R. K., HOLLAND, O. W. et NARAYAN, J. (1990). Theorical model for deposition of superconducting thin films using puled laser evaporation technique. Journal of Applied Physics, 68, 233-247.

SINGH, R. K. et NARAYAN, J. (1990). Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theorical model. Physical Review B, 41, 8843-8859.

SMITH, H. M. et TURNER, A. F., (1965). Vacuum deposited thin films using ruby laser. Applied Optics, 4, 147-150.

SPINDLER, H. L., GILGENBACH, R. M. et LASH, J. S. (1996). Effects of laser-ablation target damage on particulate production investigated by laser scattering with deposited thin films and target analysis. Applied Physics Letters, 68, 3245-3247.

SUSMAN, S., DELBECQ, C.J., McMILLAN, J.A. et ROCHE, M.F. (1983). Nasiglas: A new vitreous electrolyte. Solid State Ionics, 9&10, 667-674.

SUTIJA, D., BALAGOPAL, S., LANDRO, T. et GORDON, J. (1996). Ceramic cleansers: Environmental uses of sodium super-ionic conducting ceramics. The Electrochemical Society, Interface, winter, 26-30.

SUTIJA, D., WEBB, B., BALAGOPAL, S., JUE, J.-F., SMITH, J., VIRKAR, A. V. et HOLLENBERG, G. W. (1997). Selective sodium removal from radioactive waste streams. Proceedings of the first international symposium on ceramic membranes. H. U. Anderson, A. C. Khankar, M. Liu. Eds., Electrochemical society proceedings, 95-24, 315-328.

TCHELIEBOU, F. et BAIK, S., (1996). Influence of the laser wavelength on the microstructure of laser ablated $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$. Journal of Applied Physics, 80, 7046-7051.

TRAJANOVIC, Z., SENAPATI, L., SHARMA, R. P. et VENKATESAN, T. (1995). Stoichiometry and thickness variation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in off-axis pulsed laser deposition. Applied Physics Letters, 66, 2418-2420.

VAN DE RIET, E., NILLESEN, C. J. C. M. et DIELEMAN, J., (1993). Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals. Journal of Applied Physics, 74, 2008-2012.

VENKATESAN, T., WU, X. D., INAM, A. et WACHTMAN, J. B. (1988). Observation of two components during pulsed laser deposition of high Tc superconducting films. Applied Physics Letters, 52, 1193-1195.

VON ALPEN, U., BELL, M.F. et HOFER, H.H. (1981). Compositional dependence of the electrochemical and structural parameters in the NASICON system ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$). Solid State Ionics, 3/4, 215-218.

WATANABE, Y., SEO, Y., TANAMURA, M., ASAMI, H. et MATSUMOTO, Y. (1995). Compositional distribution of laser-deposited films and rapid sequential pulsed laser deposition. Journal of Applied Physics, 78, 5126-5135.

WEAVER, I. et LEWIS, C. L. S. (1996). Polar distribution of ablated atomic material during the pulsed laser deposition of Cu in vacuum: Dependence on focused laser spot size and power density. Journal of Applied Physics, 79, 7216-7222.

WITANACHI, S., AHMED, K., SAKHIVEL, P. et MUKHERJEE, P., (1995). Dual-laser ablation for particulate free growth. Applied Physics Letters, 66, 1469-1471.

YAMAZOE, N. et MIURA, N. (1996). Prospect and problems of solid electrolyte-based oxygenic gas sensors. Solid State Ionics, 86-88, 987-993.

YAMAZOE, N. et MIURA, N. (1995). Gas sensing interfaces of solid electrolyte based carbon dioxide sensors attached with metal carbonate. Proceedings of the of the conference on solid state sensors and actuators and Eurosensors IX, 452-D10, 841-844.

YAO, S., SHIMIZU, Y., MIURA, N. et YAMAZOE, N. (1993). Solid electrolyte carbon dioxyde sensor using sodium ionic conductor and lithium carbonate-based auxiliary phase. Applied Physics A, 57, 25-29.

YELON, A., PALEOLOGOU, M., IVANOV, D., IZQUIERDO, R. et MEUMIER, M. (1997). Composite ceramic-polymer thin film cation-selective membrane, method of fabricating same and applications. Brevet americain soumis, avril.

YOLDAS, B. E. et LLOYD, I. K. (1983). NASICON formation by chemical polymerization. Materials Research Bulletin, 18, 1171-1177.

Annexe A
Principe de fonctionnement d'un capteur potentiométrique de CO_2

Un tel capteur est basé sur la pile électrochimique suivante (Maruyama et al., 1987):

$$O_2, CO_2, Pt|Na_2CO_3||NASICON||Pt, O_2$$

Son schéma de fonctionnement est montré à la figure A.1.

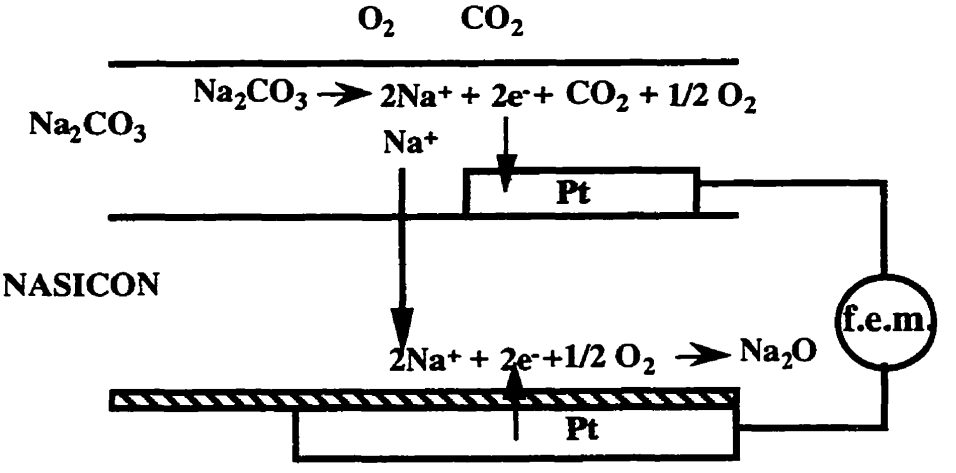


Figure A.1: Schéma de fonctionnement d'une cellule électrochimique potentiométrique pour la détection de CO_2.

A l'électrode supérieure (sur le schéma), on a l'équilibre suivant :

$$Na_2CO_3 \Leftrightarrow 2Na^+ + 2e^- + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{(A.1)}$$

A l'autre électrode, on a l'équilibre :

$$2Na^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \Leftrightarrow Na_2O \qquad \text{(A.2)}$$

Les ions Na^+, mobiles dans le NASICON, y maintiennent le potentiel constant. Ces ions sont à l'équilibre entre les deux faces du NASICON et la somme de ces deux réactions donne la réaction globale qui est donc:

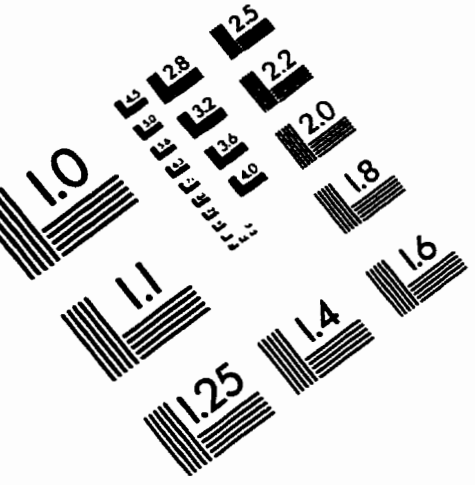
$$Na_2CO_3 \Leftrightarrow Na_2O + CO_2 \tag{A.3}$$

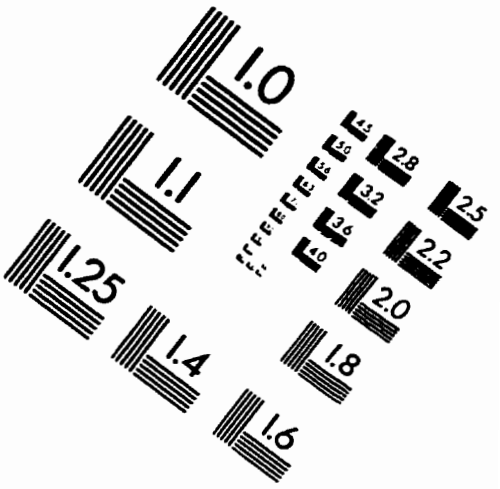
La force électromotrice (f.e.m.) de cette cellule est donnée par:

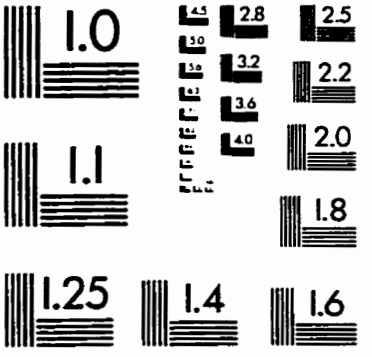
$$\text{f.e.m.} = -\left(\frac{\Delta G_{Na_2O} + \Delta G^0_{CO_2} - \Delta G^0_{Na_2CO_3}}{2F} \right) - \frac{RT}{2F} \ln\left(a_{Na_2O} \frac{P_{CO_2}}{P_{at}} \right) \tag{A.4}$$

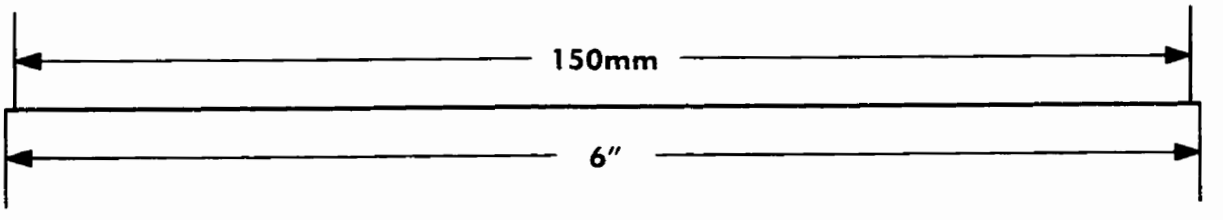
où F est la constante de Faraday, R la contante des gazes parfaits, T la température absolue, G_i^0 l'énergie libre standard de formation, a_i l'activité de l'espèce i, P_i la pression partielle de l'espèce i et P_{at} la pression atmosphérique. Si l'activité de Na_2O est constante dans le NASICON, alors la mesure de la f.e.m. nous donne la pression de CO_2.

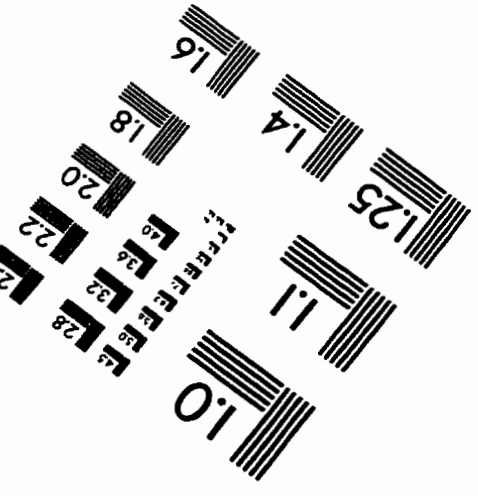
IMAGE EVALUATION
TEST TARGET (QA-3)

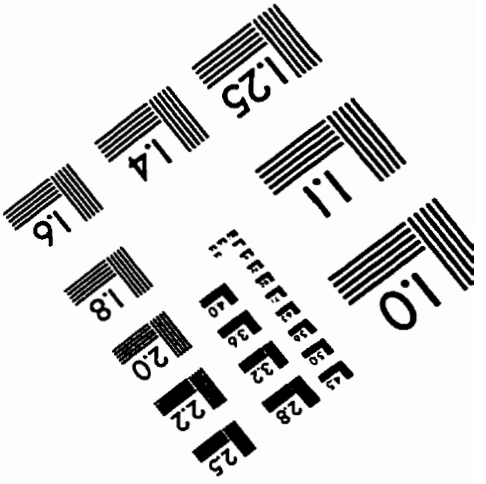












APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved