

Centre Énergie Matériaux Télécommunications

# ÉLABORATION D'ALLIAGES TERNAIRES MÉTASTABLES ET DE FILMS SANDWICHES À BASE DE MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE POUR L'ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE

Par  
Saïd Hammat

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître Sciences, M.Sc.  
en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

## Jury d'évaluation

Examineur interne

Professeur Lionel Roué  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Examineur externe

Professeur Bruno Georges Pollet  
Université du Québec à Trois-Rivières  
Institut de Recherche sur l'Hydrogène

Directeur de recherche

Professeur Daniel Guay  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie Matériaux Télécommunications



*« Ce que nous savons est une goutte d'eau, ce que nous ignorons est un océan. »*

*Isaac Newton*

# REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus grands remerciements au Professeur Daniel Guay de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer son laboratoire, de travailler sous sa direction et de collaborer avec les membres de son équipe ainsi que ceux du centre INRS-EMT. Grâce à vous et à votre immense expérience dans le domaine, j'ai pu développer mes diverses compétences.

Ma reconnaissance pour les techniciens du centre : Christophe Chabanier, Julie Gaudet, Etienne Charrette, Amine Zitouni et Catalin Harnagea, pour toutes les formations et assistances que vous m'aviez offertes durant l'intégralité de ma formation. Christophe, grâce à tes multiples astuces, je peux dire maintenant que le diffractomètre est un jeu d'enfant. De plus, passer des journées entières dans ton laboratoire en partageant des discussions scientifiques était à la fois extrêmement fascinant et motivant!

Un gros merci pour les membres de l'équipe du Professeur Daniel Guay, en particulier Cybelle Palma de Oliveira Soares et Diwakar Kashyap, qui m'ont assisté durant tout le long de mon programme. De plus, je tiens à vous dire que les superbes moments qu'on a partagés ensemble resteront gravés dans ma tête à vie!

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Andreas Ruediger et aux membres de son équipe pour leurs contributions. En outre, je tiens à vous dire, Professeur, que j'ai aimé vos cours qui sont à la fois riches, simplifiés et bien orientés.

Sans oublier mes collègues du centre : Alexandre Heitz, ArashToghraei, Mohammed Fatahine, Yoadris Lazaro Gonzalez Hernandez, Samuel Quéméré, Astou Secket Luca. Ensemble on a pu traverser cette pénible pandémie de COVID-19 avec un peu de sourire.

Je remercie la province du Québec ainsi que tous les membres de l'INRS de m'avoir accueilli chaleureusement.

Il faut penser également aux correcteurs qui ont consacré un peu de leur temps pour la lecture de ce mémoire. C'est pour cela je tiens à vous dire un gros merci!

Enfin, je tiens à remercier infiniment tous les membres de ma famille de m'avoir éduqué, instruit, donné la joie et accompagné à travers les moments difficiles que j'ai connu dans ma vie. Avec vous j'ai compris la signification de la fameuse citation : « seul on va plus vite, ensemble on va plus loin! ».



# RÉSUMÉ

L'augmentation continue de nos besoins énergétiques et le réchauffement climatique sont les facteurs principaux qui poussent les scientifiques à chercher des sources énergétiques plus robustes, non polluantes, durables et peu chères. Les piles à combustibles à base d'ammoniaque sont l'une des solutions prometteuses dues aux propriétés remarquables de l'ammoniac. En effet, par rapport à l'hydrogène, ce dernier possède une densité énergétique plus élevée, un stockage et un transport moins coûteux et plus sécuritaires, et son oxydation donne des produits non polluants. Cependant, les anodes des présentes piles sont caractérisées par une faible densité de courant, un potentiel d'activation élevé, une faible stabilité et sont coûteuses.

Des études ont montré que le platine est l'élément le plus actif pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. De plus, cette réaction est fortement favorisée par les larges terrasses orientées (100). D'autres travaux ont trouvé que l'ajout d'éléments du groupe du platine, particulièrement l'iridium et l'rhodium, ont tendance à améliorer la densité de courant anodique maximal, réduire le potentiel d'activation de cette réaction et augmenter la stabilité des électrodes.

À partir de cela, on s'est demandé : (i) s'il était possible de déposer par ablation laser pulsé des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  et des films sandwichs Pt/Ir/Pt orientés (100) ainsi que des siliciures polycristallins à base des métaux du groupe du platine; et (ii) s'ils étaient la solution aux faibles caractéristiques cités ci-dessus. Les résultats obtenus à travers notre étude montrent que non seulement il est possible d'obtenir de tels films, mais aussi que des activités trois fois plus élevées et des potentiels d'activation jusqu'à 0.150V plus négatifs que le platine peuvent être atteints.

**Mots-clés :** Ablation par laser pulsé, couches minces, métaux du groupe de platine, électro-oxydation de l'ammoniaque, densité de courant anodique maximal, potentiel d'activation.

# ABSTRACT

The continuous increase of our energy needs accompanied by the dramatic consequence of global warming are the main factors that push scientists to look for more robust, non-polluting, sustainable and cheap energy sources. Ammonia-based fuel cells are one of the promising solutions due to the remarkable properties of ammonia. Indeed, compared to hydrogen, it has a higher energy density, is cheaper and safer to store and transport; and its oxidation gives non-polluting products. However, the anodes of the present fuel cells are characterized by a low current density, a high activation potential, a weak stability and are expensive.

Studies have shown that platinum is the most active element for the electro-oxidation reaction of ammonia. In addition, this reaction is strongly enhanced by large terraces oriented (100). Other works have found that the addition of platinum group elements, particularly iridium and rhodium, tend to improve the maximal anodic current density, reduce the activation potential of this reaction and increases the stability of the electrode.

From this, we wondered: (i) if it is possible to deposit by pulsed laser ablation films made of  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  ternary alloy and Pt/Ir/Pt sandwiches oriented (100) as well as polycrystalline silicides of platinum group metals; and (ii) if they are the solution to the weak characteristics listed above. The results of our study show that not only it is possible to obtain such films, but also that catalytic activities three times higher and activation potentials up to 0.150V more negative than platinum can be achieved.

**Keywords:** Pulsed laser deposition, thin films, platinum group metals, electro-oxidation of ammonia, anodic peak current density, onset potential.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	iv
<b>RÉSUMÉ</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	viii
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	xii
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b> .....	xv
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	xvi
<b>CHAPITRE 1: INTRODUCTION</b> .....	1
1 CONTENU DU CHAPITRE.....	2
1.1 MISE EN CONTEXTE .....	2
1.2 PROBLÉMATIQUE ET ENJEUX .....	4
1.3 OBJÉCTIFS VISÉS .....	4
1.4 RÉPARTITION DU MÉMOIRE.....	5
<b>CHAPITRE 2: GÉNÉRALITÉS</b> .....	6
2 CONTENU DU CHAPITRE.....	7
2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX.....	7
2.1.1 L'oxyde de magnésium (ou MgO).....	7
2.1.2 Le Silicium.....	8
2.1.3 Les métaux du groupe du platine (PGM) .....	8
2.1.4 Notions liés aux alliages .....	8
2.1.4.1 Alliages .....	8
2.1.4.2 Diagramme de phases.....	9
2.1.4.3 Homogénéité/hétérogénéité.....	9
2.1.4.4 Solution solide, miscibilité et ségrégation.....	10
2.1.5 Couche mince .....	10
2.1.5.1 Germination et croissance.....	10
2.1.5.2 Structure cristalline et croissance épitaxiale .....	12
2.1.5.3 Désaccord de maille et affinité pour l'oxygène .....	12

2.1.5.4	Relaxation d'un film orienté .....	13
2.1.6	Deuxième Loi de Fick .....	14
2.1.7	Densité volumique des alliages .....	14
2.1.8	Condition de diffraction et loi de Bragg .....	15
2.1.9	Loi de Vegard .....	16
2.2	GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTROCHIMIE .....	17
2.2.1	L'électrochimie .....	17
2.2.2	La surface électrochimique active (ECSA), adsorption/désorption de l'hydrogène et densité de courant électrochimique .....	17
2.2.3	Catalyseurs .....	19
2.2.4	L'ammoniac .....	20
2.2.5	Production de l'ammoniac .....	20
2.2.6	Electro-oxydation de l'ammoniaque .....	21
2.2.6.1	Mécanisme de la réaction .....	21
2.2.6.2	Paramètres ayant un impact sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque .....	22
2.2.6.3	Identification des différentes substances chimiques participants à la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque .....	24
2.2.6.4	Potentiel d'activation et courant anodique maximal .....	25
2.2.7	Piles à combustible .....	26
<b>CHAPITRE 3 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b> .....		<b>28</b>
3	CONTENU DU CHAPITRE .....	29
3.1	DÉPOSITION PAR ABLATION LASER PULSÉ .....	29
3.1.1	Présentation de la technique .....	29
3.1.2	Principe de fonctionnement .....	29
3.1.3	Préparation des échantillons .....	30
3.2	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS .....	33
3.2.1	Diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano (ou $\theta - 2\theta$ ) .....	33
3.2.1.1	Présentation de la technique .....	33
3.2.1.2	Principe de fonctionnement et interprétation des résultats .....	33
3.2.1.3	Équipement et paramètres expérimentaux utilisés .....	34
3.2.2	Diffraction des rayons X en mode incidence rasante (GIXRD) .....	34
3.2.2.1	Présentation .....	34
3.2.2.2	Principe de fonctionnement .....	35
3.2.2.3	Équipement et paramètres expérimentaux utilisés .....	35

3.2.3	Réflectométrie des rayons X (XRR) .....	35
3.2.3.1	Présentation .....	35
3.2.3.2	Principe de fonctionnement et interprétation des résultats .....	35
3.2.3.3	Équipement et paramètres expérimentaux utilisés.....	36
3.2.4	Figure de Pôle .....	37
3.2.4.1	Présentation .....	37
3.2.4.2	Principe de fonctionnement et interprétation des résultats.....	37
3.2.4.3	Équipement et paramètres expérimentaux utilisés.....	38
3.2.5	Microscope à Force Atomique (AFM) .....	38
3.2.5.1	Présentation .....	39
3.2.5.2	Principe de fonctionnement et interprétation des résultats .....	39
3.2.5.3	Équipement et paramètres expérimentaux utilisés.....	40
3.2.6	Voltammétrie Cyclique (VC) .....	41
3.2.6.1	Présentation .....	41
3.2.6.2	Principe de fonctionnement et interprétation des résultats .....	41
3.2.6.3	Équipements et paramètres expérimentaux utilisés .....	42
<b>CHAPITRE 4: SURFACES VICINALES SUR LE SUBSTRAT DE MgO(100)</b> .....		<b>44</b>
4	CONTENU DU CHAPITRE.....	45
4.1	OBJECTIF VISÉ.....	45
4.2	PRÉPARATION DES SUBSTRATS DE MgO(100) .....	45
4.3	ÉTUDE DE L'ÉFFET DES SUBSTRATS DE MgO(100) TRAITÉS THERMIQUEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE PLATINE ET D'OR.....	49
4.4	CONCLUSION DU CHAPITRE .....	53
<b>CHAPITRE 5 : ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR LES FILMS À BASE DE L'ALLIAGE TERNAIRE Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub></b> .....		<b>54</b>
5	CONTENU DE CHAPITRE .....	55
5.1	OBJECTIF VISÉ.....	55
5.2	CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES .....	56
5.2.1	Effets de la composition chimique.....	56
5.2.1.1	Films de Pt <sub>1-x-y</sub> Ir <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> déposés sur le substrat de MgO(hkl) .....	56
5.2.1.2	Films de Pt <sub>1-x-y</sub> Ir <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> déposés sur le substrat p-Si(100) .....	61
5.2.2	Effets de la température de déposition .....	63
5.2.2.1	Films de Pt <sub>1-x-y</sub> Ir <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> déposés sur le substrat de MgO(100) .....	64
5.2.2.2	Films de Pt <sub>1-x-y</sub> Ir <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> déposés sur le substrat p-Si(100) .....	66

5.3	CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES .....	69
5.3.1	Effet de la composition chimique .....	69
5.3.1.1	Films de $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat de MgO(100) .....	69
5.3.1.2	Films de $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat p-Si(100) .....	72
5.3.2	Effets de la température de déposition .....	75
5.4	CONCLUSION DU CHAPITRE .....	78
<b>CHAPITRE 6 : ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR LES FILMS SANDWICHES Pt/Ir/Pt .....</b>		
<b>80</b>		
6	CONTENU DU CHAPITRE .....	81
6.1	OBJECTIFS VISÉS .....	81
6.2	CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES .....	81
6.2.1	Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de MgO(100) .....	81
6.2.2	Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat p-Si(100) .....	83
6.3	CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES .....	84
6.3.1	Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de MgO(100) .....	84
6.3.2	Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat p-Si(100) .....	87
6.4	CONCLUSION DU CHAPITRE .....	90
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>		
<b>91</b>		
7	CONTENU DU CHAPITRE .....	92
7.1	CONCLUSION GÉNÉRALE .....	92
7.2	PERSPECTIVES .....	94
<b>RÉFÉRENCES .....</b>		
<b>96</b>		

# LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Représentation schématique de la maille élémentaire du MgO et des métaux du groupe de platine .....	7
Figure 2.2 : Diagrammes de phases de quelques alliages binaires .....	9
Figure 2.3 : Schéma illustratif des différents modes de croissance.....	11
Figure 2.4 : Relaxation d'un film de ZnO(0001) déposé sur le substrat de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) par la correspondance de maille et la formation de dislocations.....	14
Figure 2.5 : Schéma explicatif du principe de diffraction d'un cristal.....	15
Figure 2.6 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine et la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène.....	17
Figure 2.7 : Schéma explicatif de l'effet du catalyseur sur l'énergie d'activation d'une réaction chimique.....	19
Figure 2.8 : Représentation schématique de la molécule de l'ammoniac.....	20
Figure 2.9 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine orientée (100) dans une solution alcaline en présence et en absence de l'ammoniac.....	24
Figure 2.10 : Schémas expliquant les approches suivies pour la détermination du potentiel d'activation et de la densité de courant anodique maximale de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniac.....	26
Figure 2.11 : Schéma illustratif d'une pile à combustible à base de l'ammoniac .....	27
Figure 3.1 : Schéma illustratif de la configuration d'un système d'ablation pulsé à un seul faisceau laser.....	29
Figure 3.2 : Schémas illustratifs des cibles utilisées dans nos études et des films déposés .....	32
Figure 3.3 : Schéma géométrique de la diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano. ....	33
Figure 3.4 : Schéma géométrique de la diffraction des rayons X en mode incidence rasante .....	34
Figure 3.5 : Diagramme de réflectométrie du Pt <sub>96.65</sub> Ir <sub>3.35</sub> et sa dérivée du premier ordre.....	37
Figure 3.6 : Schéma illustratif de du principe de fonctionnement de l'AFM .....	38
Figure 3.7 : Schéma illustratif de la cellule électrochimique utilisée dans nos mesures.....	41
Figure 4.1 : mesures AFM des substrats de MgO(100) traités thermiquement à 1000°C sous un flux d'oxygène de 80 sccm et à différents temps de maintien.....	47
Figure 4.2 : Diagrammes de diffraction en mode Bragg-Brentano du substrat de MgO(100) et des films de platine et d'or de différentes épaisseurs déposés par ablation laser pulsé à 400°C.....	49

Figure 4.3 : Images AFM des films de platine et d'or déposés par ablation laser pulsé sur les substrats de MgO(100) traités et non traités thermiquement. ....	51
Figure 5.1 : Composition des films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposées par PLD sur les substrats de MgO(hkl) et p-Si(100) à 600°C.....	56
Figure 5.2 : Diagrammes de diffraction hors plan de quelques films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur le substrat de MgO(100) à 600°C.....	57
Figure 5.3 : Variation du paramètre de réseau expérimental en fonction du paramètre de réseau théorique pour les films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD à 600°C sur les substrats de MgO(hkl). ....	58
Figure 5.4 : Figures de pôle obtenues suivant la direction cristallographique <111> de quelques films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD à 600°C sur le substrat de MgO(100). ....	59
Figure 5.5 : Images AFM du substrat de MgO(100) et des films à base de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés dessus par PLD à 600°C. ....	60
Figure 5.6 : Résultats expérimentaux des films à base de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 600°C. ....	62
Figure 5.7 : Liste des compositions chimiques des films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposées par PLD à 500 et 600°C.....	64
Figure 5.8 : Comparaison entre les résultats des films $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposées par PLD sur le substrat de MgO(100) à 500 et 600°C.....	65
Figure 5.9 : Diagrammes de diffraction en incidence rasante, mesures de densité et de rugosité des films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur les substrats p-Si(100) à 500°C et 600°C.....	67
Figure 5.10 : Voltammogrammes cycliques de quelques films à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ orientés (100) déposés par PLD sur le substrat de MgO(100) à 600°C.....	69
Figure 5.11 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque obtenus sur les films à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ orientés (100) déposés par PLD sur le substrat de MgO(100) à 600°C. ....	71
Figure 5.12 : Voltammogrammes cycliques de quelques films polycristallins à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 600°C. ....	72
Figure 5.13 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films polycristallins à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 600°C. ....	73
Figure 5.14 : Voltammogrammes cycliques et valeurs des surfaces électrochimiquement actives des films à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ polycristallins déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 500 et 600°C. ....	75

Figure 5.15 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro- oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films polycristallins à base de l'alliage ternaire $Pt_{1-x}$ - $Ir_xRh_y$ déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 500 et 600°C.....	76
Figure 6.1 : Diagrammes de diffraction et paramètres de maille hors plan des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur le substrat MgO(100) à 600°C. ....	82
Figure 6.2 : Diagrammes de diffraction en incidence rasante des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de p-Si(100) à 600°C.....	83
Figure 6.3 : Voltammogrammes cycliques des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de MgO(100) à 600°C.....	84
Figure 6.4 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro- oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films sandwichs de Pt/Ir/Pt orientés (100) déposés par PLD sur des substrat de MgO(100) à 600°C .....	86
Figure 6.5 : Voltammogrammes cycliques des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de p-Si(100) à 600°C.....	87
Figure 6.6 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro- oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films sandwichs Pt/Ir/Pt polycristallins déposés par PLD sur des substrats p-Si(100) à 600°C. ....	88
Figure 7 : Schémas illustratifs des films qu'on suggère à déposer .....	94

# LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 2-1	$f(\%) = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{film}}} \times 100$ .....	13
ÉQUATION 2-2	$\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}\right) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right)$ .....	14
ÉQUATION 2-3	$\frac{1}{\rho_{\text{alliage}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i}$ .....	15
ÉQUATION 2-4	$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ .....	15
ÉQUATION 2-5	$a = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\theta) \cdot \sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ .....	15
ÉQUATION 2-6	$a_{\text{alliage}} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i$ .....	16
ÉQUATION 2-7	$ECSA = \frac{Q}{v \cdot Qr}$ .....	19
ÉQUATION 2-8	$ECSA(\text{moy}) = \frac{ECSA(H\text{-ads}) + ECSA(H\text{-des})}{2}$ .....	19
ÉQUATION 2-9	$NH_{3,aq} \rightarrow NH_{3,ad}$ .....	21
ÉQUATION 2-10	$NH_{3,ad} + OH^- \rightarrow NH_{2,ad} + H_2O + e^-$ .....	21
ÉQUATION 2-11	$NH_{2,ad} + OH^- \rightarrow NH_{ad} + H_2O + e^-$ .....	21
ÉQUATION 2-12	$NH_{ad} + OH^- \rightarrow N_{ad} + H_2O + e^-$ .....	21
ÉQUATION 2-13	$NH_{2,ad} + NH_{2,ad} \rightarrow N_2H_{4,ad}$ .....	21
ÉQUATION 2-14	$NH_{2,ad} + NH_{ad} \rightarrow N_2H_{3,ad}$ .....	21
ÉQUATION 2-15	$NH_{ad} + NH_{ad} \rightarrow N_2H_{2,ad}$ .....	22
ÉQUATION 2-16	$N_2H_{y,ad} + yOH^- \rightarrow N_2 + xH_2O + xe^-$ .....	22
ÉQUATION 2-17	$2N_{ad} \rightarrow N_2$ .....	22
ÉQUATION 3-1	$\rho = \left(\frac{re \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi}\right) \cdot Na \cdot \rho \cdot \frac{\sum_{i=1}^n Xi \cdot f1i}{\sum_{i=1}^n Xi \cdot Mi}$ .....	36
ÉQUATION 3-2	$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sqrt{\theta_2^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_1^2 - \theta_c^2}}$ .....	36

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM : « Atomic Force Microscopy » – Microscope à Force Atomique

CFC : « Cubique à Faces Centrées »

VC : « Voltammetrie Cyclique »

DFT : « DensityFunctional Theory » - Théorie de la Densité Fonctionnelle

DRX : « X-Ray Diffraction » - Diffraction des Rayons X

EDX : « Energie Dispersive X-Ray Spectroscopy » - Spectroscopie de rayons X à dispersion d'Énergie

GIXRD : « Grazing Incidence X-Ray Diffraction » - Diffraction des Rayons X par Incidence Rasante

MMO : « Mercury / Mercury Oxide » - Mercure / Oxyde de Mercure

PGM : « Platinum Group Metals » - Métaux du groupe de platine

PLD : « Pulsed Laser Deposition » - Ablation Laser Pulsée

RHE : « ReversibleHydrogen Electrode » - Électrode Réversible à l'Hydrogène

XPS : « X-Ray PhotoelectronSpectroscopy » - Spectroscopie par Photoélectrons X

XRR : « X-Ray Reflectometry » - Réflectométrie aux Rayons X



# **CHAPITRE 1**

## **INTRODUCTION**

# **1 CONTENU DU CHAPITRE:**

Ce chapitre est divisé en quatre parties. En premier lieu, une introduction sur les énergies durables est donnée au lecteur afin de lui permettre de comprendre leur importance dans notre vie et les avancements faits jusqu'à aujourd'hui. Puis, on présentera les problématiques autour desquelles notre sujet a été fondé, ainsi que les enjeux qui leur sont liés. Ensuite, on mentionnera les objectifs qu'on s'est fixés pour notre étude. À la fin, on présentera le cheminement suivi dans ce mémoire afin d'en faciliter la lecture.

## **1.1 MISE EN CONTEXTE:**

Au 21<sup>e</sup> siècle, l'énergie est considérée un besoin essentiel pour l'amélioration de nos standards de vie et est utilisée comme indicateur de développement des pays. [1] En effet, elle permet d'alimenter nos maisons, nos moyens de transports et de télécommunications, nos écoles, nos hôpitaux; ainsi que les entreprises de toutes sortes. Des études ont même prouvé qu'elle contribue à notre joie. [2] Les pays développés comme le Canada et les É.-U. d'Amérique ont, respectivement, une consommation annuelle en énergie électrique d'environ 16.000 et 12.000 kWh par habitant, contrairement à l'Éthiopie et la République Démocratique du Congo qui n'atteignent pas les 1.000 kWh par habitant. [3] Ce besoin énergétique est en augmentation continue, soit 2.3% par an entre 2017 et 2018, [1] dû notamment à l'explosion démographique de la population mondiale, estimée en 2022 à 7.83 milliards de personnes, [4] et le développement industriel qui suit.

Afin de répondre aux besoins énergétiques, différentes ressources ont été exploitées, dont 81% sont des ressources fossiles. [1] Cependant, on estime que si la consommation mondiale n'est pas fortement réduite, alors nos réserves de pétrole, de gaz naturel et de charbon seront épuisées d'ici 51, 53 et 114 ans, respectivement. [5] L'utilisation des ressources fossiles est également associée à l'émission de gaz à effet de serre, l'un des problèmes majeurs que l'humanité doit affronter. Effectivement, ces émissions sont l'une des causes principales de l'augmentation de la température mondiale qui a atteint près de 1°C par rapport à celle de la période préindustrielle, [6] de la fonte des glaces polaires, y compris au Groenland qui a perdu en 2019 environ 600 Gt de glace, [6] de l'élévation des niveaux des mers de près de 3.3 mm/an entre 1993 et 2019 ; [6] ainsi qu'une perturbation des écosystèmes qui risque de causer une extinction brutale de nombreuses espèces de la faune et la flore terrestre et maritime d'ici 2100 si on dépasse un réchauffement de 2°C. [7, 8] Ces faits alarmants observés dans les quatre coins du globe ont poussé les scientifiques du monde entier à chercher des alternatives énergétiques satisfaisant les conditions suivantes : (i) non polluantes, (ii) durables ; et (iii) répondant aux exigences sociaux-économiques.

Il s'avère que les énergies renouvelables sous leurs différentes formes, comme le solaire, l'éolien, l'hydro-électricité, la géothermie, la biomasse, l'hydraulique et l'énergie marémotrice, sont de parfaits candidats pour remplacer les énergies fossiles. En revanche, le choix de l'une ou de l'autre de ces formes dépend de la localisation géographique de l'application visée. En effet, le solaire est plus favorable pour les pays nord-africains, du Moyen-Orient et d'Asie, [9-11] tandis que l'éolien, l'hydro-électricité et la biomasse sont plus adéquats pour le Canada ainsi que les pays européens. [12, 13] Toutefois, il est possible d'adapter l'une de ces ressources en dehors de sa zone géographique optimale en s'appuyant sur différentes techniques. Par exemple, dans le cas de l'application du solaire dans les pays nordiques, l'utilisation des panneaux solaires bifaciaux rotatifs et la maximisation de la réflexion du sol sont l'une des méthodes pouvant être envisagées pour compenser le peu d'ensoleillement. [14]

Afin de protéger notre planète et son écosystème, 196 pays ont signé "l'Accord de Paris" qui veut limiter le réchauffement climatique à 1.5°C par rapport au niveau préindustriel d'ici 2050. [15] Pour cela, toutes les approches permettant la transition vers les énergies durables et non polluantes sont intéressantes. La plupart des énergies renouvelables sont confrontées aux contraintes d'intermittence, [16] de décentralisation [17] et d'impacts négatifs sur la faune et la flore [13]. Cela limite leur application, entre autres dans les moyens de transport. Pour surmonter cela, deux options sont offertes à nous : les batteries électriques et les piles à combustibles. La première est basée sur le stockage de l'énergie électrique dans des enceintes appelées batteries, comme les batteries plomb-acide et les batteries lithium-ion. [18] Il est clair qu'une telle technologie permet de résoudre les problèmes d'intermittence et de décentralisation. À preuve, ces batteries alimentent déjà plusieurs véhicules, et « Tesla » est un bon exemple. [19] Toutefois, ces batteries sont soumises aux contraintes de : (i) volume d'occupation, [20] (ii) poids, [20] (iii) temps de recharge, [20] (iv) durée de vie limitée [18] et (v) impact environnemental, [18] ce qui limite leurs applications. C'est pour cela que l'utilisation des piles à combustibles semble une solution intéressante. Elles fournissent de l'énergie électrique tant et aussi longtemps qu'elles sont alimentées par un combustible. De plus, dépendamment du carburant utilisé, elles peuvent ne pas émettre de gaz à effet de serre, c'est notamment le cas pour l'hydrogène et l'ammoniac. [1, 21] Ou émettre faiblement des gaz à effet de serre dans le cas du méthanol et de l'éthanol. [1, 21] On notera cependant que la production de ces combustibles est énergivore et peut être une source importante de gaz à effet de serre. Sur le marché, on peut déjà trouver un certain nombre de véhicules alimentés par des piles à combustibles à hydrogène, comme c'est le cas pour les marques « Toyota » et « Hyundai ». [20] Contrairement aux véhicules alimentés par des batteries électriques, ces derniers bénéficient d'un temps de recharge plus rapide (~3min) et d'un gain en poids. [20] Cependant, la contrainte liée au transport et au

stockage de l'hydrogène cause un énorme obstacle pour la globalisation des ventes de ces véhicules qui sont actuellement très limitées. [1, 20, 21] Toutefois, il s'avère que l'ammoniac, connu pour sa densité d'énergie volumique qui est 1.7 fois plus élevée que celle de l'hydrogène, est un combustible prometteur pour surmonter ces obstacles bien qu'il soit classifié comme gaz à effet de serre indirect. [21, 22] Récemment, les chercheurs du " Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) " ont pu élaborer une membrane permettant la conversion de l'ammoniac en hydrogène. [23] Une telle découverte favorisera la vente des voitures à hydrogène et la production de l'ammoniac vert, qui consiste d'obtenir de l'ammoniac à partir des énergies renouvelables. [1, 20] Pour ce qui est des piles à combustibles basées sur l'ammoniac, le chemin est un peu long à parcourir pour qu'elles puissent être commercialisées à grande échelle et prendre le monopôle du marché bien que des avancées remarquables ont été faites (qu'on présentera en détail dans le chapitre 2). [1, 21] Cela implique que des travaux de recherche intensifs sont requis.

## **1.2 PROBLÉMATIQUE ET ENJEUX:**

L'idée d'utiliser l'ammoniac comme carburant d'une pile à combustible est extrêmement intéressante en raison des avantages cités plus haut. En revanche, les travaux faits jusqu'à ce jour ont montré que la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniac est caractérisée par : (i) une faible densité de courant anodique, (ii) un potentiel d'activation élevé, et (iii) une faible résistance à l'empoisonnement des électrodes au cours d'utilisation. [21] Ces trois points dépendent directement des caractéristiques de l'anode choisie. Par exemple, l'amélioration du courant d'oxydation peut se faire par l'augmentation de la surface spécifique de cette dernière. Cependant, cette approche est rejetée due aux coûts importants des matériaux utilisés, qui appartiennent au groupe des métaux précieux. [24, 25]

À la suite de cette problématique, on comprend qu'afin de permettre la globalisation de la pile à combustible à l'ammoniac, les spécialistes du domaine ont une seule mission : trouver le matériau d'anode optimal permettant de maximiser le rendement et la durée de vie d'une telle pile tout en respectant les prix du marché. Présentement cela forme une barrière entre le rêve et la réalité.

## **1.3 OBJECTIFS:**

Des études ont montré que l'activité catalytique pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniac est hautement sensible au choix du matériau d'électrodes, l'orientation cristallographique de la surface ; ainsi que la morphologie de l'électrode. En effet, A. C. A de Vooy et *al.* ont montré que le platine est le plus actif par rapport aux autres matériaux précieux et que le ruthénium et le rhodium ont un potentiel d'activation plus faible que le platine. [26] Francisco J.

Vidal- Iglesias *et al.* ont trouvé que cette réaction prend place presque exclusivement sur les larges terrasses de platine orientées (100). [27, 28] Nicolas Sacré *et al.* ont montré que l'ajout de 25 at.% d'iridium au platine permet d'améliorer la densité de courant anodique maximale de 25%. [29] Egilda P. Bonin *et al.* ont constaté que l'alliage ternaire Pt-Ir-Rh permet d'avoir une meilleure activité catalytique par rapport à celles des électrodes de Pt, Rh, Pt-Ir et Pt-Rh. [30] Azza Hadj Youssef *et al.* ont trouvé une recette permettant de faire apparaître de larges terrasses d'épaisseurs monoatomiques, connu sous le nom de surfaces vicinales, sur la surface du substrat d'oxyde de magnésium orienté (100). [31] Par ailleurs, les travaux de, Lili Zhu *et al.*, ont abouti au fait que l'électrode à base d'un co-électrocatalyseur de rhodium/silicium améliore la réaction d'évolution de l'hydrogène de façon meilleure que l'électrode de platine. [32]

En se basant sur ces résultats et en utilisant la PLD comme technique de déposition de nos échantillons, due à ses nombreuses caractéristiques avantageuses, entre autres son aptitude de former des alliages métastables, on a voulu répondre aux enjeux cités ci-dessus à travers trois études différentes sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque : (i) l'effet des films de platine déposés sur un substrat ayant des surfaces vicinales orientées (100), (ii) l'effet de la composition de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  orienté (100) et des siliciures polycristallins à base de platine, d'iridium et de rhodium; et (iii) l'effet des films sandwich de type Pt/Ir/Pt orientés (100) et polycristallins.

#### **1.4 RÉPARTITION DU MÉMOIRE :**

En plus de cette introduction, le présent mémoire contient cinq autres chapitres. Dans le second chapitre, on s'intéressera en premier lieu aux généralités sur les matériaux et l'électrochimie, en particulier la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Le chapitre qui suit est dédié à la présentation de l'ablation laser pulsée, ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisation auxquelles on fera appel dans ce mémoire. Dans le quatrième chapitre, on présentera les résultats de notre travail qui porte sur l'effet de la déposition des films de platine sur les surfaces vicinales de substrats de MgO(100), caractérisés par de larges terrasses, sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Ensuite, on étudiera dans le cinquième chapitre l'effet de : (i) la composition des films, (ii) le choix du substrat, et (iii) la température de déposition sur les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . Après cela, dans l'avant-dernier chapitre, on présentera les résultats des films sandwichs de type Pt/Ir/Pt orientés (100) et des siliciures de platine polycristallins. Enfin, on terminera le tout par une conclusion résumant nos résultats principaux ainsi que des perspectives qu'on propose au lecteur qui nous semblent promoteurs pour l'avancement des recherches sur les piles à combustibles à l'ammoniaque.

## **CHAPITRE 2**

# **GÉNÉRALITÉS**

## 2 CONTENU DU CHAPITRE:

Ce second chapitre est réparti en deux sections qui consistent à définir les différents éléments, termes et équations qui sont la base de la présente étude: (i) généralités sur les matériaux, et (ii) généralités sur l'électrochimie.

### 2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX:

#### 2.1.1 L'oxyde de magnésium (ou MgO):

C'est un oxyde connu sous le nom de "Magnésie". Il est composé de deux éléments chimiques : le magnésium et l'oxygène, dont la contribution relative est égale. C'est un semi-conducteur de type (p) ayant une large bande interdite (7.8 eV). Il possède une maille élémentaire dont la structure cristalline est de type cubique à face centrée (CFC) ( $a=b=c= 4.212\text{Å}$  et  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$  (JCPDS 00-045-0946)). Dans cette maille, les atomes de magnésium occupent les sommets et les centres des faces, tandis que les atomes d'oxygène occupent les centres des arêtes ainsi que le centre de la maille (voir Figure 2.1-A). Il est utilisé comme substrat pour la déposition des couches minces, car en plus de ses propriétés optique, mécanique et électronique, [33] il permet d'avoir des interfaces abruptes [34-36] contrairement au silicium qui a tendance de former des siliciures. [37-39, 40-41, 42]

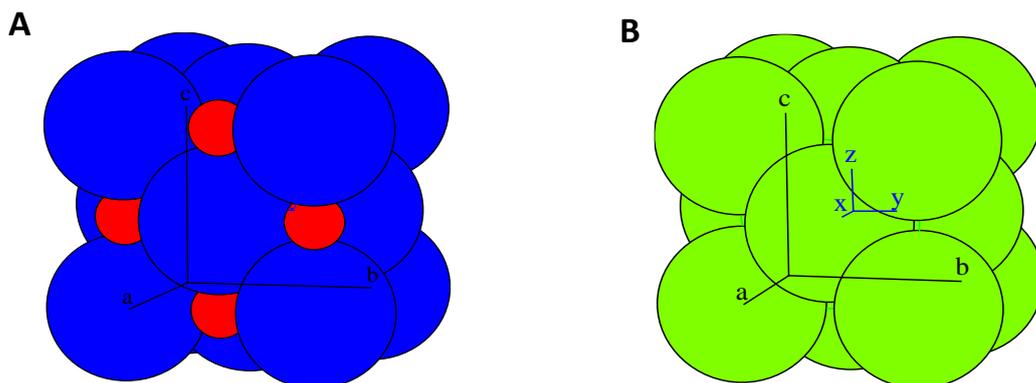


Figure 2.1 : Représentation schématique de la maille élémentaire du MgO et des métaux du groupe de platine (A) Maille élémentaire de l'oxyde de magnésium de structure CFC. Les atomes du magnésium sont illustrés en bleu et ceux d'oxygène en rouge. (B) Maille élémentaire des métaux du groupe de platine de structure CFC. Dans cette structure, les atomes sont représentés en vert.

### **2.1.2 Le Silicium :**

Le silicium est un élément chimique appartenant à la famille des carbonides du tableau périodique et dont le symbole est "Si". Il possède une maille élémentaire de type diamant ( $a=b=c=5.4309 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  (JCPDS 27-1402)). Dans cette dernière, les atomes occupent les sommets, les centres des faces et le centre des quatre sites tétraédriques sur les huit existants. Le silicium est un semi-conducteur de type (p) ou (n), selon le dopant utilisé (bore ou phosphore, respectivement), et dont la bande interdite est égale à 1.12eV.

### **2.1.3 Les métaux du groupe du platine (PGM):**

Les métaux du groupe du platine sont le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et bien sûr le platine. Ils sont connus pour avoir des propriétés similaires. Cependant, dans ce travail, on va s'intéresser seulement à trois d'entre eux, soit le platine, l'iridium et le rhodium.

Ces trois éléments ont une structure cristallographique de type CFC dans laquelle les atomes occupent les sommets et les centres des faces de la maille élémentaire (voir Figure 2.1-B). Ils ont un paramètre de réseau égal à :  $3.9231 \text{ \AA}$  (JCPDS 00-004-0802),  $3.8394 \text{ \AA}$  (JCPDS 00-006-0595) et  $3.8031 \text{ \AA}$  (JCPDS 00-005-0685), et des densités volumiques de : 21.45, 22.42 et 12.40 (g/cm<sup>3</sup>), respectivement. Ils sont connus pour leur bonne conductivité électrique. De plus, contrairement au platine, l'iridium et le rhodium ont une grande affinité pour l'oxygène.

### **2.1.4 Notions liées aux alliages :**

#### **2.1.4.1 Alliages :**

On appelle "alliage" tout mélange entre deux métaux différents (ou un métal et un non-métal, ou deux non-métaux) et plus. L'objectif d'un tel mélange est d'améliorer les propriétés chimiques (activité catalytique et résistance à la corrosion), électriques (résistivités électriques et bande interdite), mécaniques (rigidité, ductilité, et résilience), et/ou optiques (absorption, émission et transmission spectrale) des matériaux. [43] Par exemple, dans le cas des alliages Pt<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>, il a été montré qu'en ajoutant 25 at.% d'Ir au platine, l'activité catalytique pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque augmente de 25% par rapport à celle du platine seul. [29]

### 2.1.4.2 Diagramme de phases :

Un diagramme de phase ou diagramme d'équilibre est une représentation graphique qui permet d'identifier les différentes phases, thermodynamiquement stables, qu'un alliage peut former à différentes températures et compositions chimiques. Il est obtenu en refroidissant les métaux mélangés en phase liquide (haute température) jusqu'à la température ambiante. La vitesse de refroidissement doit être la plus lente possible afin de rester en équilibre thermodynamique, d'où le nom "diagramme d'équilibre". De plus, un tel diagramme nous permet de connaître la limite de solubilité de chacun des éléments dans les diverses phases. Cette dernière est définie en étant la composition chimique maximale jusqu'à laquelle les éléments mélangés peuvent garder la même phase et cela à une température définie.

Les diagrammes de phases de chaque alliage peuvent être trouvés dans la littérature. Cependant, pour ce qui est de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  préparé dans la présente étude, à notre connaissance, il n'y a pas de diagramme d'équilibre qui lui est associé, contrairement aux systèmes binaires Pt-Ir et Pt-Rh présentés dans les Figures 2.2-A et 2.2-B, respectivement. [44] On peut voir clairement à l'aide de ces deux diagrammes qu'à température ambiante, l'Iridium et le Rhodium ont une limite de solubilité faible dans la phase riche en platine (moins de 5 at.%).

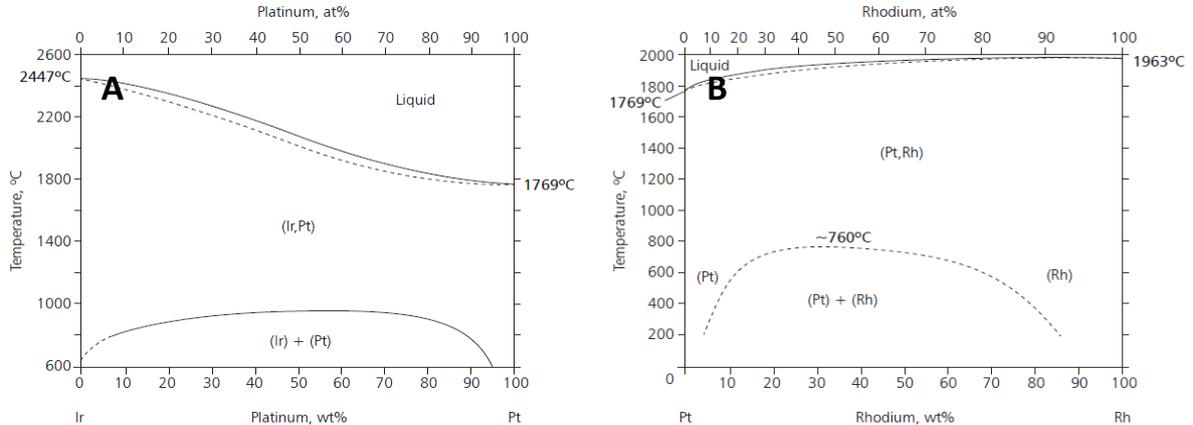


Figure 2.2 : Diagrammes de phases de quelques alliages binaires : (A) Pt-Ir, et (B) Pt-Rh. [44]

### 2.1.4.3 Homogénéité/hétérogénéité:

Un alliage est dit homogène si sa phase, sa composition chimique et sa microstructure sont identiques en tous points. Cependant, dans le cas contraire, on parle d'hétérogénéité. [43]

#### **2.1.4.4 Solution solide, miscibilité et ségrégation:**

On parle de solution solide lorsque deux métaux (ou plus) forment une seule phase solide homogène. Dans ce cas, on dit qu'ils sont totalement miscibles. En revanche, si les deux métaux forment deux phases cristallines différentes (ou plus), chacune étant enrichie dans l'un des éléments, alors on parle de miscibilité partielle. Le passage d'une miscibilité totale vers une miscibilité partielle est appelé ségrégation, ce qui survient par solidification lors d'un refroidissement, par traitement thermique subséquent ou par vieillissement à température ambiante. Cependant, le dernier processus est le plus lent à cause du fait que le phénomène de diffusion dépend fortement de la température. [43]

#### **2.1.5 Couche mince :**

On définit une couche mince un matériau déposé sur un substrat donné dont l'épaisseur peut varier d'une couche monoatomique à plusieurs micromètres. [45] Plusieurs travaux ont montré que les propriétés des couches minces peuvent être différentes par rapport à celles de la masse. [45] En effet, dans le cas de l'oxyde d'iridium ( $\text{IrO}_2$ ), il est connu que la phase rutile est thermodynamiquement plus stable que la colombite. Cependant, Kyuho Lee *et al.* ont pu stabiliser cette dernière lors de la déposition épitaxiale d'une couche mince d' $\text{IrO}_2$  sur un substrat de zircon stabilisé à l'oxyde d'yttrium (YSZ) orienté (100). [46] D'autre part, il est connu d'après les diagrammes de phases des systèmes binaires Pt-Ir, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Pd, et Pt-Au que ces derniers affichent une miscibilité partielle sur une large gamme de compositions. [44] En revanche, les travaux de Aparna Sakena *et al.* ont montré que dans le cas des systèmes Pt-Ir et Pt-Au, il est possible en utilisant la pulvérisation magnétron combinatoire à des températures de déposition bien définies d'obtenir une seule solution solide métastable pour toutes les compositions. [47] Nicolas Sacréet *al.* ont montré la même chose pour le système Pt-Ir préparé par ablation laser pulsée. [29] Pour ce faire, il est important de connaître les mécanismes de croissance de ces films ainsi que les paramètres expérimentaux qui les contrôlent.

##### **2.1.5.1 Germination et croissance:**

La technologie des couches minces a été étudiée en détail au cours des dernières années. Par conséquent, la physique qui contrôle les phénomènes de croissance des films est bien connue et assez bien maîtrisée. De plus, peu importe la méthode de déposition utilisée (physique ou chimique), le comportement des films est similaire.

- **Germination:**

En envoyant les atomes d'une cible donnée vers la surface d'un substrat (par évaporation, pulvérisation, ablation laser ou autres), ces derniers vont traverser une certaine distance avant d'atteindre cette surface et diffuser dans toutes les directions. Cette diffusion les amène à interagir entre eux et à former des amas, d'où le nom "germination". Cependant, comme la densité des atomes peut varier dans l'espace, ces amas vont avoir des volumes différents. Seuls ceux ayant un volume critique donné sont thermodynamiquement stables et donc aptes à croître. Pour ce qui est du reste, ils vont se dissocier et essayer de s'associer à d'autres atomes/amais libres avec lesquels se lier. Une telle dissociation est expliquée par le fait que la somme des forces (énergies) interagissant avec les amas est supérieure à leur énergie interne. [45]

- **Croissance:**

Une fois que les amas stables se sont formés, ces derniers vont commencer à croître. Leur mode de croissance dépend de l'énergie totale du système substrat-film, qui elle-même dépend de l'énergie de surface du substrat ( $\gamma_s$ ), de l'énergie de surface de la couche mince ( $\gamma_f$ ) et de l'énergie de l'interface entre cette couche et le substrat ( $\gamma_i$ ). Il existe quatre modes de croissance [31, 45] :

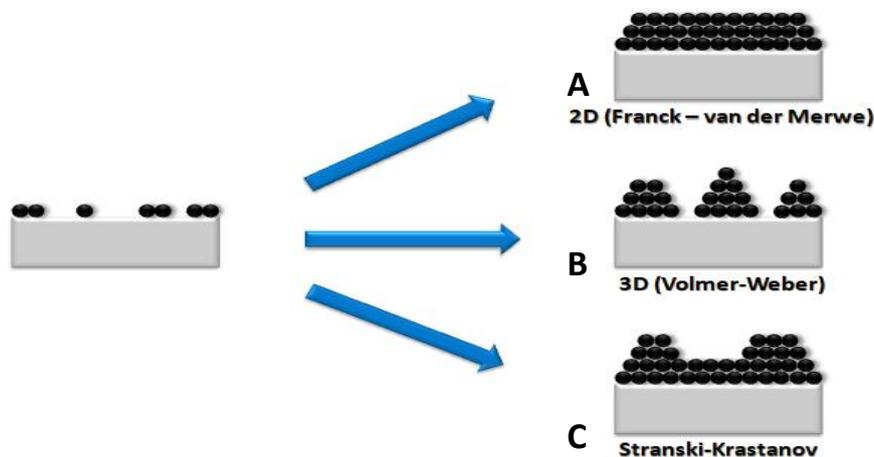


Figure 2.3 : Schéma illustratif des différents modes de croissance.

Dans ce schéma, le substrat et les atomes sont présentés en gris et noir, respectivement. La partie gauche correspond à la germination du film et la partie droite représente les différents modes de croissance possibles : (A) Frank-van der Merwe, (B) Volmer-Weber, (C) Stranski-Krastanov.

**Frank-van der Merwe :** Ce premier mode (Figure 2.3-A) prend place quand  $\gamma_s$  est supérieure à  $\gamma_i + \gamma_f$ . Dans ce cas, la croissance se fait en deux dimensions (2D), c'est-à-dire, couche monoatomique par couche monoatomique, et le film déposé est fortement lié avec le substrat. Ce mode de croissance est observé dans le cas où le matériau de la couche mince déposée est: (i) identique à celui du

substrat (homoépitaxie), ou (ii) différent à celui du substrat (hétéroépitaxie), mais avec un très faible désaccord de maille, et (iii) lorsque le substrat ou la couche mince sont des oxydes et leur affinité pour l'oxygène est élevée.

**Volmer-Weber** : Ce second mode (Figure 2.3-B) est observé dans le cas où  $\gamma_s$  est très faible par rapport à  $\gamma_I + \gamma_F$ . Dans ce cas, la couche mince déposée ne s'étale pas sur le substrat (ou faiblement). On parle alors de croissance par îlots tridimensionnels (3D). Il est obtenu lorsque la couche déposée possède un désaccord de maille élevé avec le substrat, et lorsque le substrat est un oxyde et le film a une très faible affinité pour l'oxygène.

**Stranski-Krastanov** : Ce mode (Figure 2.3-C) est observé lors d'une croissance hétéroépitaxie où  $\gamma_s$  est inférieure à  $\gamma_I + \gamma_F$ . Dans ce cas, on observe d'abord une croissance couche par couche suivie d'une croissance tridimensionnelle. Ceci arrive lorsque le désaccord de maille entre le substrat et le film déposé est faible. Par conséquent, le film croît sous déformation élastique, dont l'amplitude augmente avec l'épaisseur du film. La relaxation se fait à partir d'une certaine épaisseur sous forme de dislocations et d'îlots.

**Croissance par écoulement de marches** : Ce quatrième mode de croissance (schéma non montré) apparaît seulement quand le substrat contient des marches. Deux cas sont observés : (i) à faible température de déposition, on peut avoir soit une croissance couche par couche ou bien par îlots ; (ii) à température élevée, la croissance se fait par avancement des marches.

### 2.1.5.2 Structure cristalline et croissance épitaxiale :

La croissance des films sur un substrat peut être soit orientée, polycristalline ou amorphe, selon l'énergie du système substrat-film. Cette énergie dépend elle-même de l'interaction entre le substrat et la couche déposée, notamment l'énergie de surface et d'interface, l'anisotropie de l'énergie de surface, le coefficient de diffusion des atomes du film et des conditions de déposition, telles que la pression, la température, la vitesse et le temps de déposition. [48] Si l'orientation du film déposé est identique à celle du substrat, alors dans ce cas la croissance du film est dite épitaxiale.

### 2.1.5.3 Désaccord de maille et affinité pour l'oxygène:

Comme on l'a vu ci-dessus, le désaccord de maille et l'affinité pour l'oxygène sont deux paramètres auxquels l'énergie de l'interface film-substrat est liée. Leur considération est très importante afin de pouvoir contrôler la morphologie et l'orientation de la couche déposée. [48]

**Désaccord de maille:** C'est le taux de différence entre le paramètre de maille du substrat et celui du film déposé. Il peut être calculé à partir de l'ÉQUATION 2.1. Dans la majorité des cas, plus la différence est élevée, plus il est difficile d'avoir une croissance épitaxiale. [45, 48] Cependant, il existe des exceptions qui ont été observées dans la littérature [49-53] et expliquées par l'existence du phénomène de correspondance de domaines épitaxiés lors de la croissance des films. [45, 49]

$$\text{ÉQUATION 2.1} \quad f (\%) = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{film}}} \times 100$$

où

f : le désaccord de maille entre le film et le substrat.

$a_{\text{film}}$  : le paramètre de réseau du film.

$a_{\text{substrat}}$ : le paramètre de réseau du substrat.

**Affinité pour l'oxygène:** D'autre part, l'affinité pour l'oxygène est définie en étant l'aptitude d'un élément chimique donné à réagir avec l'oxygène. Elle a un effet direct sur la mouillabilité et l'orientation cristallographique du film. [48] Par exemple, Andrew J. Francis *et al.* ont trouvé que contrairement au cuivre qui s'étale parfaitement sur les substrats d'oxydes, les métaux nobles tels que l'or et l'argent ont une faible mouillabilité et ne peuvent avoir une croissance épitaxiale sur de tels substrats en raison de leur faible affinité pour l'oxygène. [48]

#### 2.1.5.4 Relaxation d'un film orienté:

Le phénomène de relaxation d'une couche mince épitaxiée survient parce que le système tend à minimiser son énergie interfaciale par le biais de la correspondance de domaines épitaxiés (Figure 2.4-A) et/ou la formation de dislocations (Figure 2.4-B). En effet, dans l'exemple ci-dessous, la déposition épitaxiale du ZnO sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne devrait pas se faire en raison de l'énorme désaccord de maille (30%) entre les deux structures. Cependant, Yefan Chen *et al.* ont montré que c'est effectivement possible de réaliser cette épitaxie. [49] Une analyse détaillée a montré que la correspondance de domaines épitaxiés a pu réduire ce désaccord de maille à 18%, et qu'en ajoutant la formation des dislocations ce facteur est passé à 1.38%. Par ailleurs, il a été observé que l'épaisseur requise pour qu'un film puisse être complètement relaxé peut varier de quelques couches monoatomiques à quelques nanomètres. [54-56]

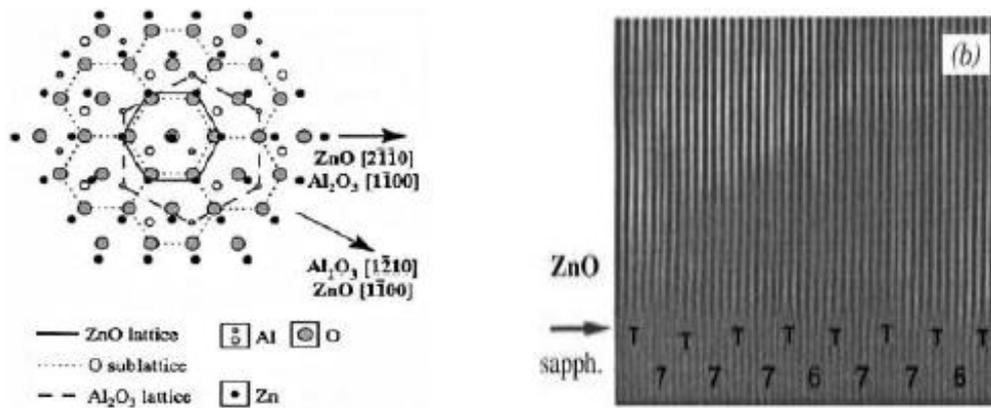


Figure 2.4 : Relaxation d'un film ZnO(0001) déposé sur le substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) par la correspondance de maille et la formation de dislocations.

(A) Schéma montrant la relation épitaxiale du ZnO (0001) déposé sur l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) [49], (B) Image en coupe à haute résolution obtenue par le microscope électronique à transmission du film de ZnO près de l'interface film-substrat. Les dislocations sont indiquées par les flèches noires. Les nombres 6 et 7 se réfèrent au nombre de plans cristallographiques entre deux dislocations consécutives. [56]

### 2.1.6 Deuxième Loi de Fick :

La deuxième loi de Fick énonce que dans le cas où deux matériaux solides sont mis en contact à une certaine température, le phénomène de diffusion prend place. Dans ce cas, la concentration des éléments diffusés à une profondeur "x" et à un instant "t" est donnée par l'ÉQUATION 2.2:

$$\text{ÉQUATION 2.2} \quad \left( \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right) = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \right)$$

Où D est la vitesse de diffusion des atomes du matériau étudié dans celui avec lequel il est mis en contact.

### 2.1.7 Densité volumique des alliages :

La masse volumique d'un matériau est définie en étant sa masse par unité de volume et donc son unité est g/cm<sup>3</sup>. C'est une grandeur intrinsèque aux matériaux et dans la majorité des cas elle est tabulée. Cependant, il faut noter qu'elle dépend fortement de la microstructure de l'échantillon, qui est directement liée aux conditions de préparation. [57-58]

Cette grandeur peut être déterminée expérimentalement à partir de l'angle critique, que l'on peut obtenir à partir d'un diagramme de réflectométrie (voir chapitre 3), ou bien théoriquement en utilisant l'équation suivante :

$$\text{ÉQUATION 2.3} \quad \frac{1}{\rho_{\text{alliage}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i}$$

Où :

$\rho_{\text{alliage}}$  : la masse volumique de l'alliage étudié.

$\rho_i$  : la masse volumique du  $i^{\text{ème}}$  élément qui le compose.

$n$  : est le nombre d'éléments constituant cet alliage.

### 2.1.8 Condition de diffraction et loi de Bragg:

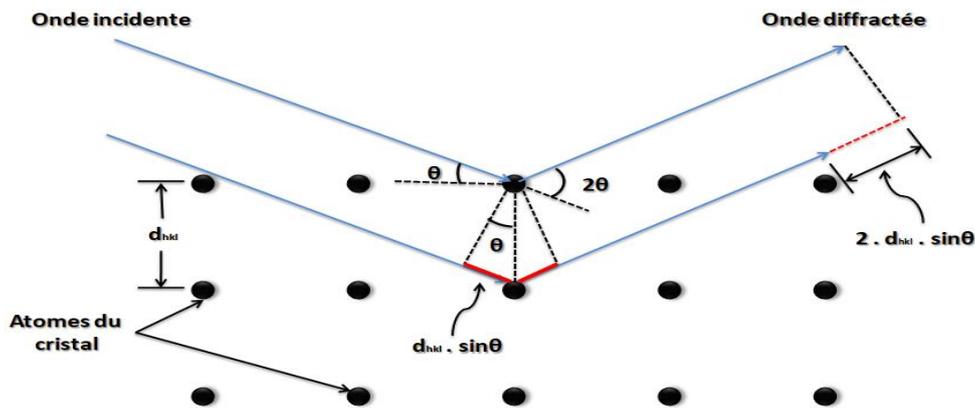


Figure 2.5 : Schéma explicatif du principe de diffraction d'un cristal. (retiré de [56])

Dans ce schéma, les nœuds en points noirs représentent les atomes d'un cristal donné, les flèches en bleu indiquent la trajectoire du faisceau incident et diffracté ; la ligne discontinue en rouge est la différence de trajet de deux faisceaux diffractés par deux plans atomiques du cristal, la distance " $d_{hkl}$ " est la distance interarticulaire séparant ces deux plans ; " $\theta$ " et " $2\theta$ " sont, respectivement, l'angle du faisceau incident et diffracté.

Le phénomène de diffraction apparaît lorsqu'un cristal est irradié par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique et que tous les atomes diffusent ce rayonnement en phase dans une seule direction. À partir de cela, William Henry Bragg et son fils Lawrence ont pu démontrer que la différence de trajet de deux ondes diffractées par deux plans parallèles d'un cristal (noté  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$ ) est proportionnelle à la longueur d'onde du faisceau incident. Ceci se traduit en deux équations équivalentes: [59]

**ÉQUATION 2.4**  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$

**ÉQUATION 2.5**  $a = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\theta) \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Où

$d_{hkl}$  : la distance interarticulaire.

$a$  : le paramètre du réseau du matériau étudié.

$n$  : un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayon X utilisé.

$\theta$  : l'angle du faisceau incident.

$h, k, l$  : sont les indices de Miller du plan (hkl).

### 2.1.9 Loi de Vegard :

D'après Vegard, il est possible de connaître le paramètre de maille d'un alliage donné si on connaît sa composition chimique et le paramètre du réseau de chacun des éléments qui le compose. Cette relation est donnée par l'équation suivante :

**ÉQUATION 2.6**  $a_{alliage} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i$

Où

$a_{alliage}$  : représente le paramètre du réseau de l'alliage étudié.

$a_i$  : est le paramètre de maille du  $i^{\text{ème}}$  élément.

$x_i$  : la concentration du  $i^{\text{ème}}$  élément

$n$  : est le nombre d'éléments qui composent cet alliage.

## 2.2 GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTROCHIMIE:

### 2.2.1 L'électrochimie :

C'est un domaine qui étudie le transfert de charges entre la surface d'un solide (catalyseur) et une solution liquide (électrolyte) dans laquelle il est immergé. Elle permet d'identifier: (i) les différentes réactions de réduction et d'oxydation qui se produisent, [60] (ii) la réversibilité de ces réactions, [60] (iii) l'activité catalytique d'un matériau, [29] (iv) la stabilité du matériau étudié, (v) l'orientation cristallographique de la surface de l'échantillon étudié, [27-29, 61-63] (vi) la largeur des terrasses ; [27, 28, 61] et (vii) la détermination de la surface électrochimique active (ECSA). [29, 63, 64] Pour répondre à cela, il existe différentes techniques, entre autres la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance (PEIS).

### 2.2.2 La surface électrochimique active (ECSA), adsorption/désorption de l'hydrogène et densité de courant électrochimique :

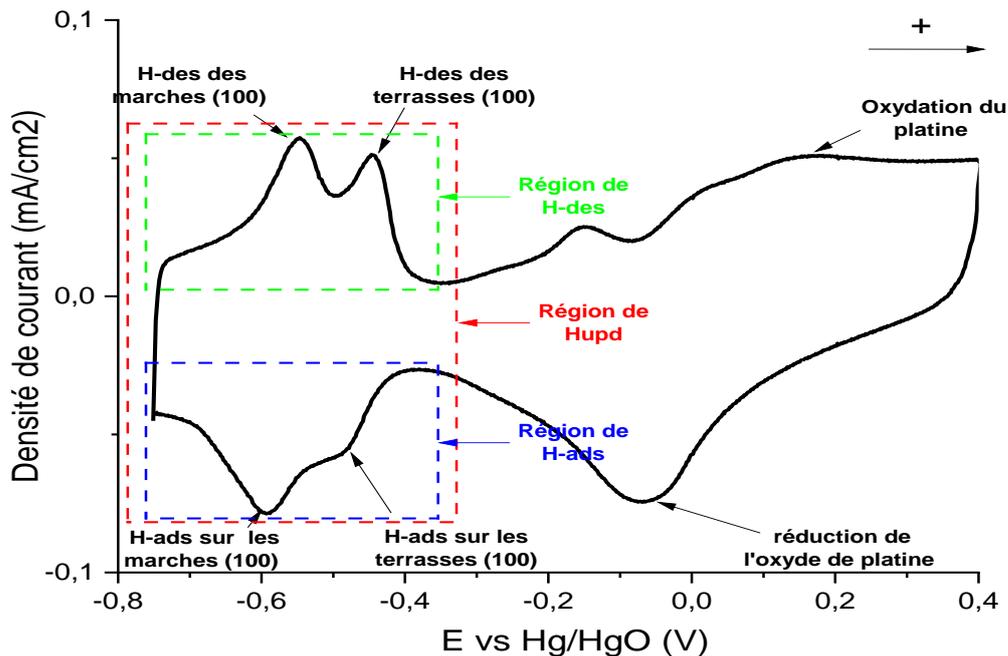


Figure 2.6 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine et la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène.

Voltammogramme cyclique d'une électrode de platine orientée (100) obtenu dans un électrolyte composé de 0.1M de NaOH, à 25°C et avec une vitesse de balayage de 50mV/s. Les flèches en noir définissent les différents pics. Les rectangles en couleurs rouge, vert et bleu correspondent, respectivement, aux régions de  $H_{upd}$ , la désorption d'hydrogène et l'adsorption d'hydrogène sur les différents sites. La direction positive du balayage est indiquée en haut à gauche de cette figure.

La surface réelle de tout échantillon (notée ECSA) est supérieure à sa surface géométrique due à la présence d'une rugosité plus ou moins importante. En effet, Erwan Bertin *et al.* ont trouvé lors de la préparation de films de platine par électrodéposition que le rapport entre les deux pouvait atteindre un facteur de 480. [65] Par conséquent, il est important de normaliser tous les courants électrochimiques mesurés par l'ECSA afin d'éliminer l'effet de la quantité de matière participant aux réactions étudiées.

En pratique, il existe plusieurs techniques qui peuvent être utilisées pour connaître l'ECSA. Certaines d'entre elles sont réversibles (adsorption/désorption de l'hydrogène et du mono-oxyde de carbone [29, 66]), tandis que d'autres sont irréversibles (oxydation du germanium irréversiblement adsorbé [67]). Cependant, dans ce qui suit, on va s'intéresser seulement à l'adsorption/désorption de l'hydrogène, car c'est elle qui a été utilisée dans notre étude pour trois raisons principales : (i) avoir une bonne estimation et rapide, (ii) éviter d'endommager nos films, et (iii) assurer une bonne sécurité.

Les réactions d'adsorption/désorption réversibles de l'hydrogène lors d'une mesure VC sont observées seulement pour les électrodes à base de métaux du groupe du platine. [68] Afin d'estimer l'ECSA, on assume que la VC obtenue dans une fenêtre de potentiel entre 0.0 et 0.4V vs RHE (ou -0.8 et -0.4V vs Hg/HgO) permet de couvrir la surface de l'électrode étudiée par une monocouche d'ions d'hydrogène. La VC traduit cela en pics dont le nombre, la position et l'intensité dépendent entre autres de l'électrolyte (basique ou acide), la composition chimique de l'électrode et de l'orientation cristallographique de sa surface. Par exemple, dans le cas du platine immergé dans une solution alcaline d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH), on devrait observer dans la VC deux pics anodiques localisés à 0.25 et 0.36V vs RHE (ou -0.54 et -0.44 vs Hg/HgO), caractéristiques à l'adsorption de l'hydrogène sur les marches (100) et terrasses (100), respectivement (voir Figure 2.6). [27-28] En revanche, si on remplace le NaOH ou le KOH par de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on fera apparaître d'autres pics typiques aux sites (110) et (111) de la surface de l'électrode. [27, 28, 61, 65, 69]

À partir de la charge "Q" obtenue soit de l'intégrale de la zone d'adsorption ou de désorption de l'hydrogène de la VC, de la vitesse de balayage utilisée "V" et de la densité de charge référentielle de chaque métal du groupe du platine "Q<sub>r</sub>" (égale à 210, 137 et 221 μC/cm<sup>2</sup> pour les éléments de Pt, Ir et Rh, respectivement [29]), on peut déterminer la surface réelle de l'échantillon en utilisant l'ÉQUATION 2.7). Dans la littérature, certains se basent sur le calcul d'intégrales sous les pics de désorption de l'hydrogène (zone limitée par un rectangle vert dans la Figure 2.6), [29] tandis que d'autres font une intégrale sous les pics d'adsorption de l'hydrogène (zone limitée par un rectangle

bleu dans la Figure 2.6). [64] Dans la présente étude, les ECSA ont été déterminées en calculant la moyenne entre ces deux valeurs (voir ÉQUATION 2.8).

$$\text{ÉQUATION 2.7} \quad ECSA = \frac{Q}{v \cdot Qr}$$

$$\text{ÉQUATION 2.8} \quad ECSA(moy) = \frac{ECSA(H-ads) + ECSA(H-des)}{2}$$

où

$ECSA_{H-ads}$  : est l'ECSA calculée à partir de la région d'adsorption de l'hydrogène.

$ECSA_{H-des}$  : est l'ECSA calculée à partir de la région de désorption de l'hydrogène.

$ECSA_{moy}$  : est la moyenne de  $ECSA_{H-ads}$  et  $ECSA_{H-des}$ .

### 2.2.3 Catalyseurs :

On définit un catalyseur comme étant une substance chimique permettant d'accélérer/favoriser une réaction chimique. Cela se fait par la diminution de l'énergie d'activation de la réaction ( $E_a$ ) sans que le catalyseur réagisse avec les réactifs ou les produits (voir Figure 2.7). Électrochimiquement parlant, cela se traduit par une réduction du potentiel électrochimique nécessaire pour l'activation de cette réaction et l'augmentation des courants d'oxydation/réduction maximaux qui lui sont associés. Par exemple, dans le cas de l'électro-oxydation de l'ammoniaque, Nicolas Sacré *et al.* ont pu élaborer une série de catalyseurs à base d'alliage binaire  $Pt_{1-x}Ir_x$  orientés (100) permettant d'augmenter le courant anodique maximal jusqu'à 25% par rapport au catalyseur  $Pt_{100}(100)$ . [29]

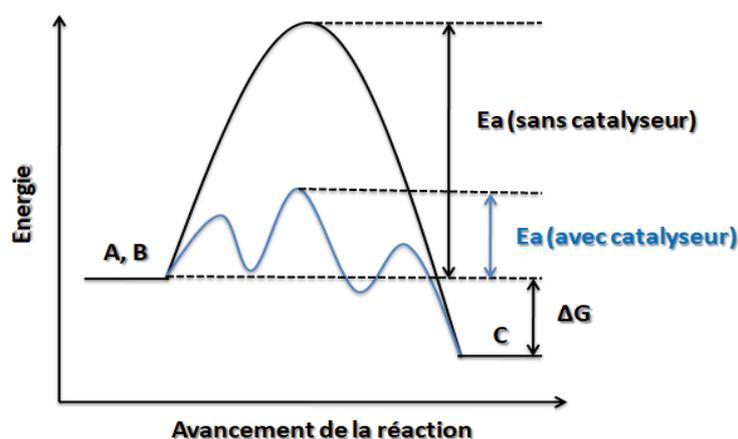


Figure 2.7 : Schéma explicatif de l'effet du catalyseur sur l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

A et B sont les réactifs et C est le produit d'une réaction donnée. Les courbes en bleu et noire représentent la cinétique d'une telle réaction avec et sans catalyseur.  $E_a$  et  $\Delta G$  sont l'énergie d'activation et l'énergie libre de Gibbs associées à cette réaction, respectivement.

## 2.2.4 L'ammoniac :

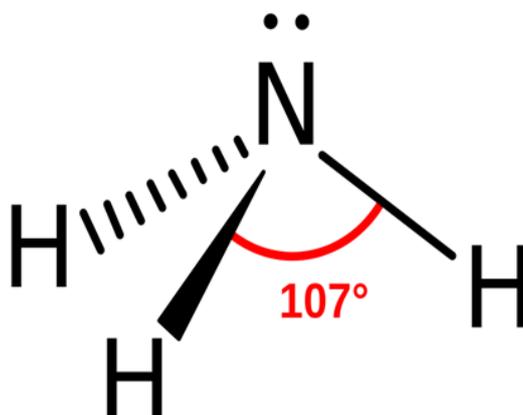


Figure 2.8 : Représentation schématique de la molécule de l'ammoniac

Géométrie moléculaire pyramidale trigonale de la molécule d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). L'atome d'azote occupe le centre de la pyramide tandis que les atomes d'hydrogène et le doublet d'électrons non liant occupent les sommets.

L'ammoniac est un composé chimique connu sous la formule " $\text{NH}_3$ ". Sa molécule de base possède une géométrie moléculaire pyramidale trigonale dans laquelle l'atome central (l'azote) est lié à trois atomes d'hydrogène situés sur les sommets de la base et séparés d'un angle de  $107^\circ$ , et à un doublet non liant (voir Figure (8)). Une telle substance est incolore, dégage une forte odeur piquante et irritante, et on la trouve soit à l'état liquide (ammoniaque) ou gazeux (ammoniac). [70] L'ammoniac peut être produit naturellement, à travers les différents cycles de la faune et de la flore, ou industriellement, par le procédé Haber-Bosch. [71] De plus, sa formule chimique lui permet d'avoir une densité d'énergie plus élevée à celle de l'hydrogène, ce qui le rend une excellente alternative pour les piles à combustibles à base de l'hydrogène. [21] D'autre part, on le trouve également dans les détergents et les engrais d'agriculture. [72] En revanche, dépendamment de la concentration, sa toxicité le rend plus ou moins dangereux, car il peut causer plusieurs conséquences. En effet, pour l'humain, il peut provoquer des brûlures cutanées, oculaires ou du système respiratoire. [70] Dans l'atmosphère, la décomposition de l'ammoniac forme le  $\text{N}_2\text{O}$  qui est classifié comme étant un gaz à effet de serre direct. [22] En outre, l'ammoniac est également connu pour son aptitude à polluer le milieu aquatique à cause de ses impacts négatifs sur la faune et la flore (empoisonnement des poissons et détérioration des récifs de corail). [73, 74]

## 2.2.5 Production de l'ammoniac :

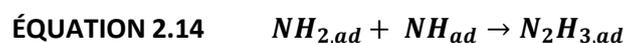
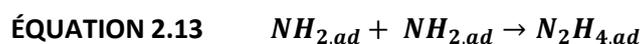
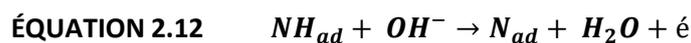
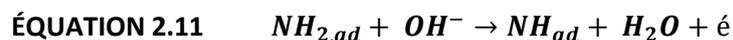
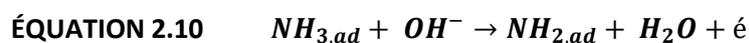
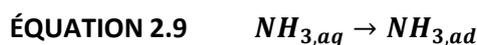
Due à la nécessité de l'ammoniac dans différents domaines, sa consommation à l'échelle mondiale est en augmentation continue. [75] Différentes technologies ont été proposées afin de

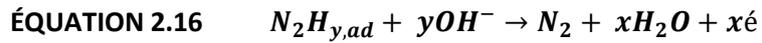
répondre à nos besoins quotidiens en ammoniac, le procédé Haber-Bosch étant le plus utilisé. [71] Dans ce procédé, l'ammoniac est obtenu à partir d'un flux continu d'azote et d'hydrogène, d'un catalyseur, généralement à base de Ru et de Fe. Ce procédé nécessite des pressions et des températures élevées (~200atm et 500-600°C, respectivement). [71, 76] L'énergie nécessaire pour la production de NH<sub>3</sub> est généralement fournie par du charbon et des combustibles fossiles. [71] Ces derniers sont connus pour leur forte émission du dioxyde de carbone. Pour ce fait, une nouvelle approche, appelée "Ammoniac Vert", est suggérée et qui consiste d'alimenter le système de production par l'énergie solaire et/ou éolienne. [1, 71]

## 2.2.6 Électro-oxydation de l'ammoniaque :

### 2.2.6.1 Mécanisme de la réaction:

L'électro-oxydation de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub> aqueux) est une réaction complexe qui a été étudiée par différents groupes. Le mécanisme le plus accepté est celui de H. Gerischer et A. Mauerer. [77] Ce mécanisme a été établi à partir d'une électrode de platine immergée dans une solution basique à l'ammoniaque (voir ÉQUATIONS (2.9 – 2.17)). Dans ce mécanisme, l'ammoniaque subit une succession de réactions de déprotonation (ÉQUATIONS 2.10 – 2.12) suivies par des réactions de dimérisation (ÉQUATIONS 2.13 – 2.15) avant de produire du diazote (ÉQUATION 2.16). La formation du diazote à partir de l'ÉQUATION 2.17 est impossible due au fait que l'intermédiaire "N<sub>ad</sub>" (ÉQUATION 2.16) a une énergie d'adsorption très élevée. C'est pour cette raison que le "N<sub>ad</sub>" est considéré comme étant un poison pour la surface du catalyseur. [77]





### 2.2.6.2 Paramètres ayant un impact sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque :

En plus de la complexité du mécanisme, plusieurs facteurs sont à considérer lors de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Ces derniers, comme le potentiel d'activation, l'activité catalytique, la sensibilité et la stabilité, doivent être pris en considération dans nos efforts pour améliorer les propriétés du catalyseur.

**Effet du matériau de l'électrode :** Les travaux de A. C. A. de Vooy *et al.* ont montré que par rapport aux électrodes de rhodium, ruthénium et palladium, le platine est le plus actif pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, suivie par l'iridium. [26] De plus, l'or, l'argent et le cuivre sont inactifs. Ils ont aussi montré que le potentiel d'activation d'une telle réaction est fortement lié à l'énergie d'adsorption de "N<sub>ad</sub>" et suit l'ordre suivant : Ru > Rh > Pd > Ir > Pt >> Au, Ag, Cu. [26] Un tel comportement est en accord avec le principe de Sabatier suggérant qu'une forte énergie d'adsorption des intermédiaires ralentit la vitesse de la réaction. En revanche, si cette énergie est très faible, la réaction ne peut avoir lieu avec de grande cinétique. [29]

**Effet de l'alliage :** Plusieurs travaux se sont intéressés à la préparation d'alliages binaires et ternaires à base de platine par différentes méthodes dans le but d'étudier leurs effets sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Il a été trouvé que plusieurs de ces alliages ont l'aptitude de diminuer le potentiel d'activation, d'augmenter le courant anodique maximal et d'améliorer la résistivité des matériaux au poison "N<sub>ad</sub>". [29, 78-84] En effet, en alliant le platine avec 25 at.% d'iridium, Nicolas Sacré *et al.* ont pu améliorer le courant maximal de 25%, mais sans avoir changé le potentiel d'activation. [29] Francisco J. Vidal-Iglesias *et al.* ont pu diminuer le potentiel d'activation jusqu'à ~0.1V vs RHE pour les alliages Pt-Me (Me=Ir, Rh, Pd, Ru) par rapport à l'électrode de platine, mais leurs courants maximaux ont diminué. [84] Une tendance similaire a été observée pour les alliages Pt-Me (Me=Ir, Ru, Ni) préparés par Kazuki Endo *et al.* [83] Egilda P. Bonin *et al.* ont montré que l'activité catalytique de l'électrode à base de l'alliage ternaire Pt-Ir-Rh est plus importante que celle des électrodes de Pt, Rh, Pt-Ir et Pt-Rh. [30] De plus, de nombreux travaux ont montré que plusieurs alliages ont l'aptitude d'améliorer la résistance à la désactivation des sites actifs par le poison de

surface " $N_{ad}$ ". [29, 81-83] Tous ces résultats ont été expliqués par la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine. [85-86] En outre, pour ce qui est des alliages contenant du Rh, Egilda P. Bonin et *al.* ont interprété l'augmentation du courant d'oxydation de l'ammoniaque par le fait que les atomes de Rh ont une forte affinité envers les ions  $OH^-$ , ce qui empêche la désactivation des sites actifs de Pt par ces ions. [30]

**Effet de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode :** Francisco J. Vidal – Iglesias et *al.* ont trouvé que l'électro-oxydation de l'ammoniaque a lieu presque exclusivement sur les surfaces de platine orientées (100) et que les plans (110) et (111) sont faiblement actifs. En effet, ils ont observé que la densité du courant anodique maximale d'une électrode de platine orientée (100) est au moins 7 fois plus importante que celle des électrodes orientées selon les plans (110) et (111). [28]

**Effet de la morphologie de la surface de l'électrode :** Francisco J. Vidal - Iglesias et *al.* ont constaté que le procédé d'élaboration des nanoparticules de platine affecte leurs morphologies et donc leur activité catalytique et leur résistance au poison de surface " $N_{ad}$ ". [62, 84, 87] Il a été prouvé qu'une augmentation de la largeur des terrasses des films de platine orientés (100) conduit à une amélioration du courant anodique maximal et une diminution du potentiel électrochimique d'activation qui lui est associé. [27] De plus, il a été trouvé que la morphologie de l'électrode de platine peut améliorer sa résistivité à la dissolution dans des électrolytes acides. [88]

**Effet de la température de l'électrolyte et la concentration de l'ammoniaque:** Plusieurs travaux ont montré qu'en augmentant la température de l'électrolyte et/ou la concentration de l'ammoniaque, la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque s'accélère. [30, 78-79]

**Effet de l'acidité de l'électrolyte:** En plus de son impact sur le nombre et la position des pics correspondants à l'adsorption et la désorption de l'hydrogène expliqué ci-dessus, S. Garbarino et *al.* ont trouvé qu'en effectuant plusieurs cycles de voltammétrie cyclique à deux électrodes de platine de morphologies différentes immergées dans une solution électrolytique à base d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), l'ECSA diminue considérablement. [88] D'où l'importance de l'utilisation d'une solution basique.

### 2.2.6.3 Identification des différentes substances chimiques participant à la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque:

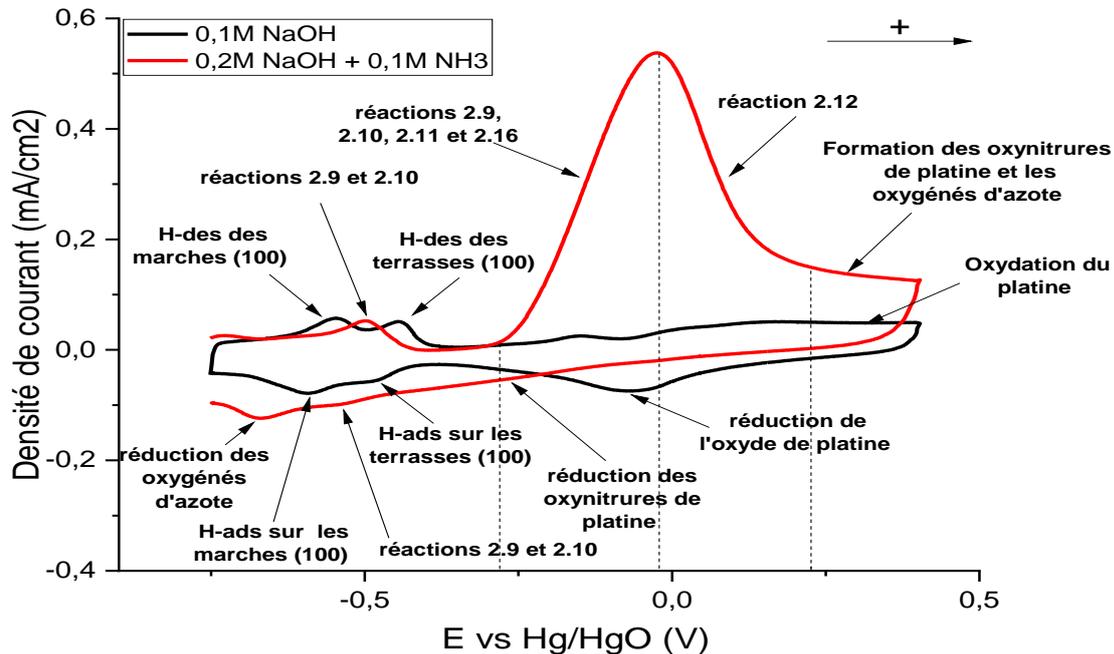


Figure 2.9 : Voltammogramme cyclique de l'électrode platine orientée (100) dans une solution alcaline en présence et en absence de l'ammoniaque

Les VC en noir et rouge sont obtenus à 25°C dans 0.1M NaOH et 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub>, respectivement. Les différentes réactions d'adsorption/désorption et d'électro-oxydations/réductions; ainsi que le sens de la polarisation positive sont indiqués.

Des travaux se sont intéressés à l'identification des différentes étapes intervenant lors de l'électro-oxydation de l'ammoniaque et cela en s'appuyant sur les mesures de voltammétrie cyclique (VC) et de spectrométrie de masse électrochimique différentielle (DEMS). [26, 77, 89] Cela a permis : (i) la mise en place/confirmation du mécanisme proposé par, Gerischer et Mauerer, (ii) de connaître le potentiel exact requis pour chaque réaction de ce mécanisme; et (iii) d'identifier les différents intermédiaires de réaction, tels que les espèces oxygénées d'azote et les oxynitrures de platine.

Il a été montré que lors d'une polarisation positive d'une électrode de platine immergée dans une solution de KOH et de NH<sub>3</sub> (voir Figure 2.9), on observe un seul pic situé autour de 0.28V vs RHE (ou -0.50V vs Hg/HgO) correspondant à l'adsorption réversible d'une monocouche d'NH<sub>3,aq</sub> (ÉQUATION 2.9). [26, 77] Récemment, David A. Finkelstein *et al.* ont rectifié cela en suggérant que ce pic devrait être attribué à l'adsorption et la déprotonation de l'ammoniaque (ÉQUATIONS 2.9 et 2.10, respectivement). [90] Puis, entre 0.4 et 0.8V vs RHE (ou -0.28 et 0.24V vs Hg/HgO) un pic anodique apparaît dont le maximum est situé à ~0.6V vs RHE (ou -0.02V vs Hg/HgO). Il a été suggéré qu'entre 0.4-0.6V vs RHE (ou -0.28 et -0.02V vs Hg/HgO) les ÉQUATIONS 2.9 – 2.11 et 2.13– 2.16 prennent

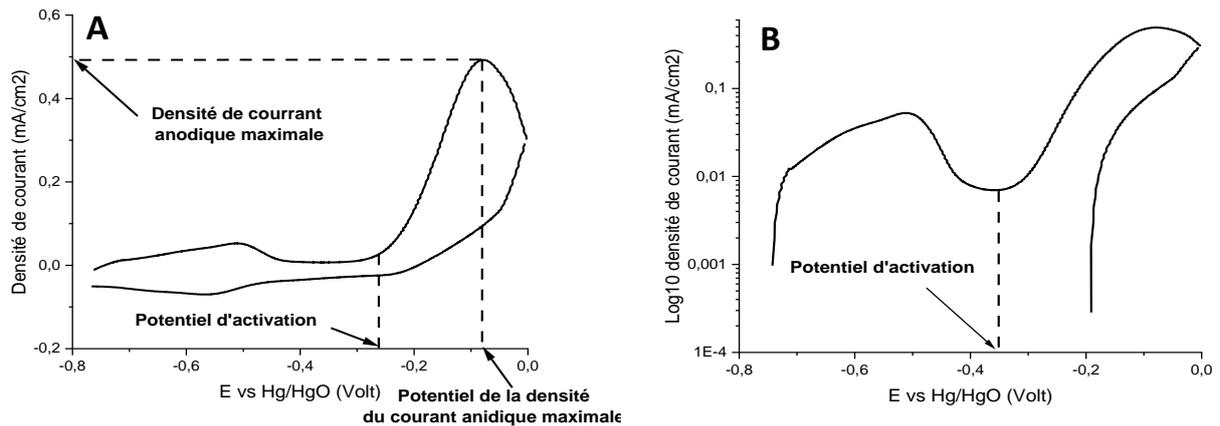
place et donc une évolution du diazote ( $N_2$ ) a lieu. [26, 77] À des potentiels plus élevés, soit entre 0.6 - 0.8V vs RHE(ou -0.02 et 0.24V vs Hg/HgO), il y a évolution de  $N_2$  et formation du poison "N<sub>ad</sub>". [26, 77, 89] Pour des potentiels plus élevés encore, dépendamment de la présence de "N<sub>ad</sub>" à la surface de l'électrode, des oxynitrides de platine ou des espèces oxygénées d'azote ( $N_2O$  et  $NO_x$ ) peuvent se former. [26, 82] En revanche, en absence d'ammoniaque dans la solution électrolytique, ces oxynitrides sont remplacés par des oxydes de platine  $PtO_x$ . [26, 81] Ces deux types d'oxydes sont connus pour leur forte adsorption sur la surface de l'électrode [26] et donc leur réduction entraîne une réorientation cristallographique de cette surface. [88, 91]

Lors de la polarisation négative (voir Figure 2.9), ces différents adsorbants/oxydes formés ( $NH_{2,ad}$ ,  $NH_{ad}$ ,  $N_{ad}$ ,  $PtO_x$ ,  $PtNO_x$ ) vont se réduire à des potentiels différents dépendamment de leur potentiel électrochimique de formation et énergie d'adsorption. [26]

#### **2.2.6.4 Potentiel d'activation et courant anodique maximal :**

Dans la littérature, on définit le potentiel d'activation comme étant le potentiel pour lequel le courant anodique atteint 3% de sa valeur maximale (voir Figure 2.10-A). [29] Cependant, appliquer une telle approche pour une série de catalyseurs ayant un potentiel d'activation proche l'un de l'autre et des courants anodiques faibles n'est pas fiable due à la faible précision sur les potentiels mesurés. Dans notre étude, on a donc utilisé une nouvelle approche qui consiste à représenter la VC en utilisant une échelle logarithmique décimale pour le courant. Dans cette représentation, on assume que le potentiel où le courant est minimum, juste avant le pic correspondant à l'oxydation de l'ammoniaque, correspond au potentiel d'activation (voir Figure 2.10-B).

D'autre part, le courant maximal est la plus grande valeur que le courant anodique peut atteindre (voir Figure 2.10-A). Le potentiel électrochimique associé à ce courant est appelé potentiel du courant maximal. Il faut noter que les courants reportés dans notre étude correspondent aux valeurs des courants maximaux auxquels on a enlevé le courant de base due à la double couche capacitive.



**Figure 2.10 : Schémas expliquant les approches suivies pour la détermination du potentiel d'activation et de la densité de courant anodique maximale de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque**

(A) Voltammogramme cyclique obtenu d'une électrode de Pt(100) immergée dans une solution électrolytique composée de 0.2M NaOH et 0.1M NH<sub>3</sub>, à 25°C et avec une vitesse de balayage de 50mV/s. (B) représente le Log<sub>10</sub> de cette VC. Le potentiel électrochimique d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, la densité du courant anodique maximale de cette réaction et le potentiel électrochimique qui lui est associé sont montrés.

### 2.2.7 Piles à combustible:

Une pile à combustible est un dispositif qui permet de délivrer de l'énergie tant et aussi longtemps qu'elle est alimentée en carburant. Son principe de fonctionnement consiste de convertir l'énergie chimique stockée dans un composé en énergie électrique à travers des réactions électrochimiques. Cela s'accompagne par la formation d'un produit tiers et la dissipation de chaleur. De plus, si le produit dégagé est non polluant (tel que l'eau), alors la pile est dite non polluante. [92]

Bien qu'il existe plusieurs sortes de piles à combustible, elles ont toutes le même principe de fonctionnement. Les piles à combustibles diffèrent entre elles par le carburant utilisé (hydrogène, ammoniaque, méthanol, éthanol ou autre) et le type d'électrolyte utilisé (avec ou sans membrane; membrane anionique ou protonique). Par exemple, une pile à combustible à base d'ammoniaque est composée d'une anode à base d'un catalyseur de métaux précieux ou l'un de leurs alliages, une cathode généralement faite en platine, un électrolyte solide ou liquide et un circuit externe liant l'anode avec la cathode. En appliquant une tension externe entre l'anode et la cathode, l'ammoniaque s'oxyde sur l'anode en générant une paire ion-électron. Les électrons rejoignent la cathode à travers le circuit externe pour réduire l'oxygène et former les ions d'hydroxyde qui à leur tour diffusent vers l'anode par le biais de l'électrolyte afin de produire du diazote, de l'eau et de la chaleur. [1, 21]

Due à la courte durée du programme de Maîtrise, on tient à rappeler que dans le présent mémoire on va s'intéresser uniquement à la synthèse et la caractérisation physique et électrochimique de l'anode de la pile à combustible à base d'ammoniaque.

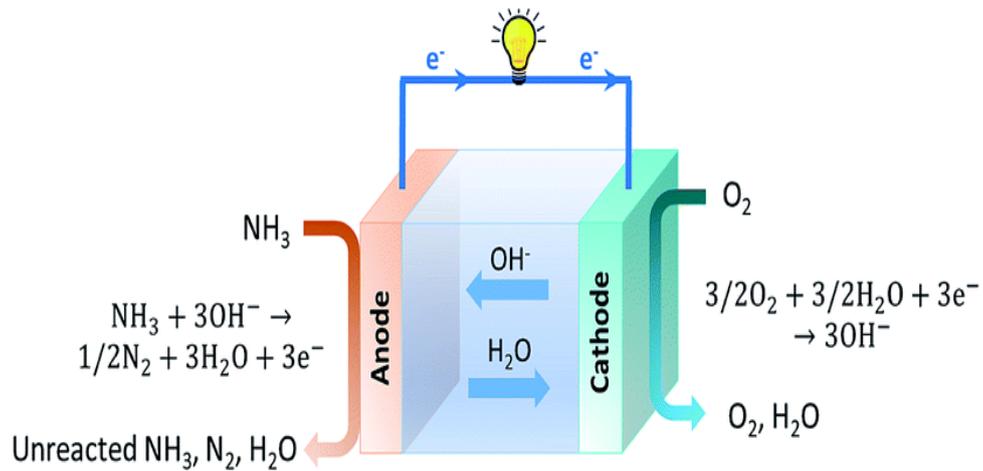


Figure 2.11 : Schéma illustratif d'une pile à combustible à base de l'ammoniaque.

Schéma résumant le fonctionnement d'une pile à combustible de type AMFC (Ammonia Membrane Fuel Cell). L'anode, la cathode, la membrane et le circuit externe sont représentés en couleurs rouge, verte, bleu ciel et bleu foncé, respectivement. (Schéma obtenu de [1])

## **CHAPITRE 3**

# **MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

### 3 CONTENU DU CHAPITRE :

Dans ce troisième chapitre, on va s'intéresser aux différents équipements qui ont été utilisés lors de la préparation et de la caractérisation de nos échantillons. Ce chapitre est divisé en deux parties: (i) technique de dépôt, et (ii) techniques de caractérisation. Pour chacune de ces techniques, on va les définir, expliquer leur fonctionnement et mentionner les paramètres expérimentaux qu'on a utilisés.

#### 3.1 DÉPOSITION PAR ABLATION LASER PULSÉ :

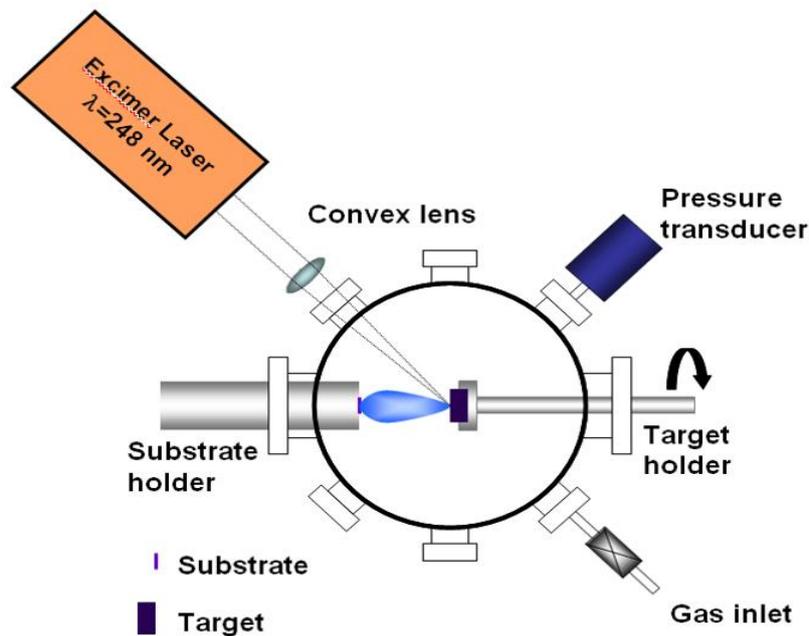


Figure 3.1 : Schéma illustratif de la configuration d'un système d'ablation pulsé à un seul faisceau laser.

Une chambre PLD alimentée par un seul faisceau laser (KrF). (Schéma tiré de [93])

##### 3.1.1 Présentation de la technique :

La déposition par ablation laser pulsé (ou Pulsed Laser Deposition (PLD)) est une technique de dépôt physique permettant d'obtenir des couches minces ayant des propriétés remarquables. En effet, elle permet d'avoir un excellent contrôle sur : (i) l'épaisseur des films, (ii) la stœchiométrie, (iii) la rugosité et la morphologie des films, (iv) la taille des grains et (v) l'homogénéité des dépôts. [45]

##### 3.1.2 Principe de fonctionnement:

Tel que le montre la Figure 3.1, l'équipement de base est constitué de: (i) une source laser ayant une longueur d'onde et une largeur d'impulsion bien définies, (ii) un système optique, (iii) une

chambre de dépôt composée d'une pompe à vide, un système de chauffage, un porte-cible et un porte-substrat mobiles (rotatifs et translationnels) et (iv) un système pour introduire des gaz.

En envoyant un faisceau laser sur la surface de la cible fixée à une certaine distance du porte-échantillon, une plume perpendiculaire à cette dernière est créée. Cette plume est composée d'atomes, d'ions, d'électrons, d'amas et de gouttelettes du (des) matériau(x) composant la cible. Une fois formée, cette dernière voyage dans la chambre avant d'atteindre la surface des substrats, là où la croissance de la couche mince se fera. En contrôlant les conditions de déposition (fréquence et fluence du laser, pression de la chambre et type de gaz présent, température des substrats et distance cible-substrats, on peut avoir un excellent contrôle sur la croissance des films minces. [45]

### 3.1.3 Préparation des échantillons :

Dans la présente étude, une PLD à un seul faisceau laser a été utilisée. Toutes les dépositions ont été effectuées sous vide ( $3 \times 10^{-5}$  mbar) et à deux températures différentes, soit 500 et 600°C. De plus, lors de chaque déposition on a utilisé 4 substrats: 2 x MgO(100), 1 x MgO(110) ou MgO(111); et 1 x p-Si(100) (10 mm × 10 mm × 0.5mm, EPI polis, MTI Corp.). Tous ces substrats ont été préalablement nettoyés par ultrason dans de l'acétone (15 min), puis dans l'isopropanol (15 min); avant d'être séchés sous argon. En revanche, pour les films du chapitre 4 on a utilisé 2 x MgO(100) nettoyés de la même façon, mais l'un d'eux a subi un recuit thermique préalablement à la déposition.

Une source laser KrF a été utilisée (longueur d'onde : 248nm et largeur d'impulsion : 17ns). Une fluence de 3 J/cm<sup>2</sup> obtenue pour une distance cible-lentille de 69cm (afin de maximiser le taux d'atomisation et de minimiser celui des gouttelettes) et une fréquence de 20 Hz ont été fixées pour toutes les dépositions. Le nombre d'impulsions utilisé est : (i) 25000, 35000 et 45000 pour les films de platine et d'or, (ii) 80000 pour les films de l'alliage ternaire Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, et (iii) 25000 pour les films sandwichs Pt/Ir/Pt. De plus, les trois cibles suivantes ont été utilisées dont la distance cible-substrats a été fixée à 5.5cm:

**Cible 1 :** Afin de déposer les films de platine et d'or du quatrième chapitre (Figure 3.2-B), une cible de platine (25,4mm , 99.9%, Kurt J. LeskerCompany) et d'or (25,4mm , 99.9%, Kurt J. LeskerCompany) ont été utilisées, respectivement (voir Figure 3.2-A)

**Cible 2 :** Pour la préparation des échantillons de l'alliage ternaire Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> du cinquième chapitre (Figure 3.2-D), une cible similaire à celle de la Figure 3.2-C a été utilisée. Cette dernière est composée d'une cible de platine, d'une feuille d'iridium (0,5mm , 99.9%, Millipore Sigma) et d'une feuille de rhodium (0,5mm , 99.9%, Millipore Sigma). Pour contrôler la composition des différentes couches

minces déposées, il fallait changer le pourcentage de contribution de la surface géométrique de chacune de ces feuilles.

**Cible 3 :** Pour ce qui est des films sandwichs Pt/Ir/Pt du sixième chapitre (Figure 3.2-F), on a utilisé une cible de platine en ajoutant une feuille d'iridium sur le porte-cible (voir Figure 3.2-E).

Avant le début de toute déposition, 2000 impulsions ont été appliquées sur la cible afin d'éliminer toute présence de contaminants/oxydes. Puis, une couche tampon de nickel a d'abord été déposée sur les substrats pour s'assurer de l'adhérence et la croissance épitaxiale des couches minces. [69] Pour cela, une feuille de Ni (0,1 mm, 99,994%, Alfa Aesar) a été ajoutée au bord du support des trois cibles et ablatée avec 2000 impulsions correspondant à une épaisseur d'environ 1 nm.

Au cours de la déposition des films de Pt, d'Or et de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ , les substrats étaient en mouvement continu de rotation et la cible était en mouvement de translation et de rotation afin de s'assurer: (i) d'avoir des dépositions homogènes, et (ii) que le laser alterne entre la cible de platine et les feuilles d'iridium et de rhodium (cas des films  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ ). Pour ce qui est des films sandwichs Pt/Ir/Pt, les substrats étaient en mouvement continu de rotation et la cible était en mouvement de translation et de rotation lors de la déposition de la couche épaisse de platine (25000 impulsions). Puis, pour la couche d'iridium, il fallait arrêter la déposition, positionner le faisceau laser sur la feuille d'iridium et faire des mouvements de translation seulement pendant 4000 impulsions, sans interrompre le vide. Après, pour obtenir la dernière couche de platine, on a repositionné le faisceau laser sur la cible de platine afin d'effectuer une déposition de "x" impulsions de platine. Enfin, une fois que la déposition était finie, le système de chauffage a été éteint et les échantillons sont restés sous vide jusqu'à ce qu'une température de  $\sim 200^\circ\text{C}$  soit atteinte. Puis, la pompe à vide a été éteinte, de l'azote a été introduit dans la chambre de déposition pendant  $\sim 5$  min avant qu'elle ne soit finalement ouverte.

On tient à préciser que les échantillons n'ont subi aucun recuit et que les différentes caractérisations citées ci-dessous ont été effectuées au cours des quatre semaines qui suivent leur préparation. Ces décisions ont été prises dues au fait que l'alliage  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  est métastable et donc pour éviter l'activation de la réaction de ségrégation (voir Figures 2.2-A et 2.2-B).

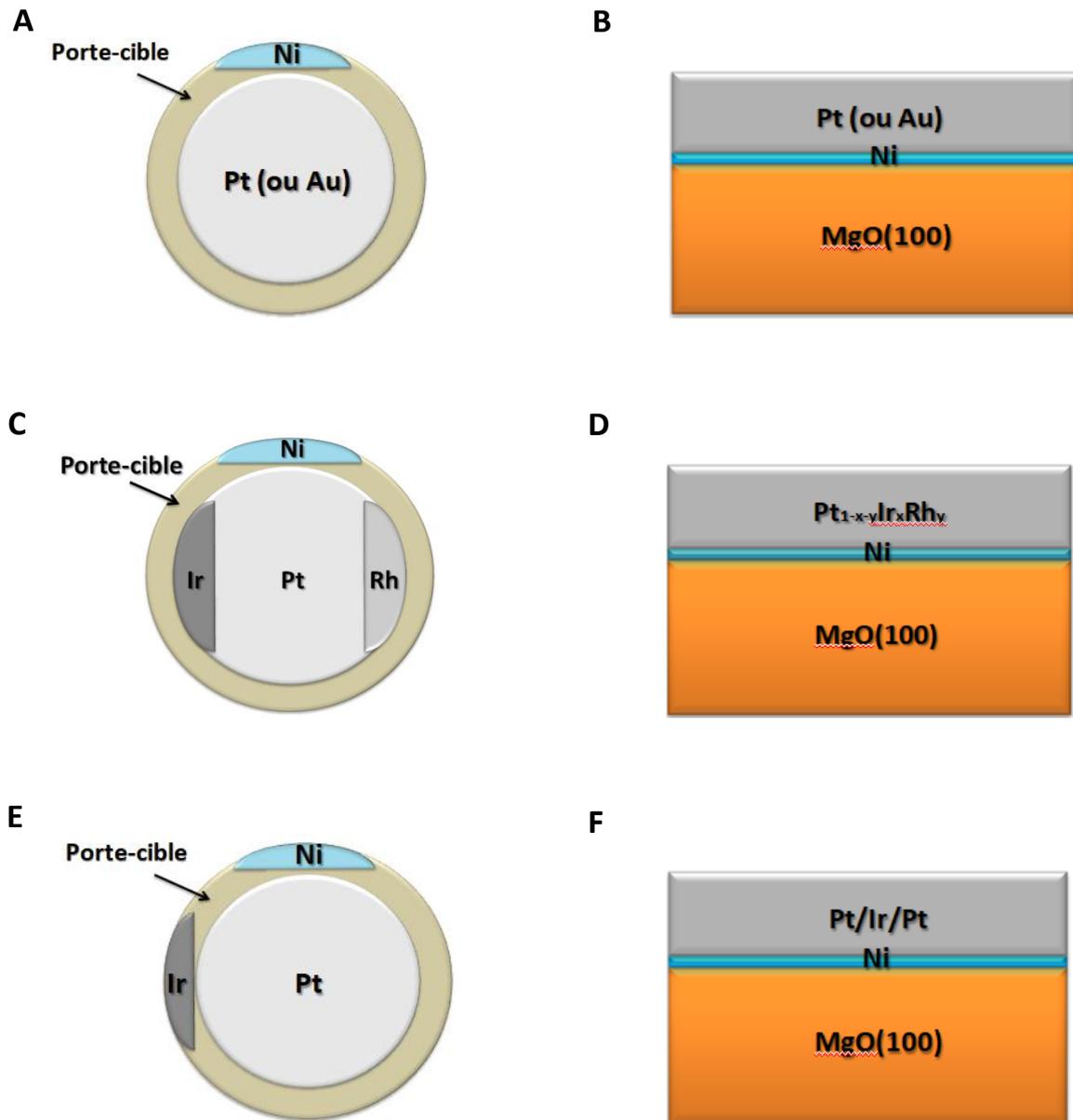


Figure 3.2 : Schémas illustratifs des cibles utilisées dans nos études et des films déposés.

Les Figures (A), (C) et (E) représentent les cibles utilisées pour la déposition des films de platine et d'or (Figure (B)),  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  (Figure (D)) et Pt/Ir/Pt (Figure (F)), respectivement. Les couleurs blanc, gris claire, gris foncé, bleu, et beige constituant les cibles représentent, respectivement, la cible de platine (ou d'or), la feuille de rhodium, la feuille d'iridium, la feuille de nickel et le porte-cible. Tandis que les couleurs en gris, bleu et orange des Figures (B), (D) et (F) représentent les films déposés, la couche tampon du nickel et le substrat de MgO(100) ou p-Si(100).

## 3.2 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION :

### 3.2.1 Diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano (ou $\theta$ - $2\theta$ ):

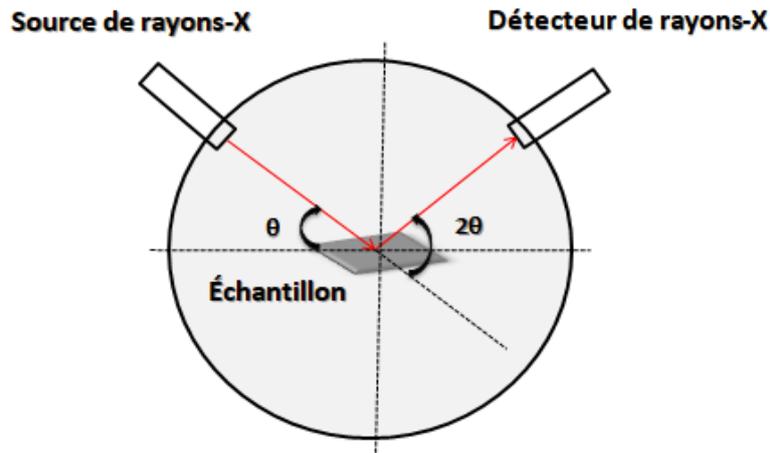


Figure 3.3 : Schéma géométrique de la diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano.

$\theta$  et  $2\theta$  sont l'angle de la source et du détecteur des rayons X, respectivement. Le cercle représente la trajectoire de déplacement de la source et du détecteur. L'échantillon est au centre de ce cercle (en gris foncé).

#### 3.2.1.1 Présentation:

La diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano est une technique de caractérisation standard utilisée pour tous les échantillons, car elle nous permet de connaître leur cristallinité. Elle est à la fois simple, rapide et efficace dans la majorité des cas. [94]

#### 3.2.1.2 Principe de fonctionnement et interprétation des résultats:

Un faisceau de rayons X est envoyé sur un échantillon dont la normale de sa surface est sur le même plan de déplacement de la source et du détecteur. L'angle d'incidence de ce faisceau est noté par  $\theta$  (en degrés) et mesurer par rapport à la surface de cet échantillon. En faisant un balayage, caractérisé par une plage et une vitesse, seuls les plans vérifiant la loi de Bragg peuvent diffracter (ÉQUATION 2.4). Dans ce cas, on obtient un diagramme de diffraction représentant l'intensité des rayons diffractés (en coups par seconde) en fonction de la position du faisceau diffracté noté par  $2\theta$  (en degrés), qui est l'angle entre le faisceau incident transmis et le faisceau diffracté. Dans le diffractogramme, on peut observer soit un, plusieurs, ou aucun pic de diffraction dépendamment de la nature de l'échantillon étudié (monocristallin, polycristallin ou amorphe, respectivement). À partir de la position de ces pics, on peut calculer le paramètre de maille horsplan du matériau étudié avec

une précision de l'ordre de  $10^{-4}$  ( $A^\circ$ ). Chaque matériau a ses propres paramètres de réseau et donc un diagramme de diffraction unique. [94]

### 3.2.1.3 Équipement et paramètres expérimentaux utilisés :

Nos mesures ont été faites avec le diffractomètre "Panalytical X'pert Pro" équipé d'une source de rayons X  $Cu(K_{\alpha 1}) = 1.5406 A^\circ$ , mais accompagnée d'une faible contribution du  $Cu(K_{\beta})$  et du tungstène (W). Dans cet équipement, le détecteur et le porte échantillon sont mobiles et la source est fixe. Les balayages sont effectués pour des valeurs de  $2\theta$  variant de  $20$  à  $90^\circ$ . Le pas et le temps par pas ont été fixés à  $0.01^\circ$  et  $0.2s$ , respectivement. De plus, au cours des mesures, la tension et le courant du diffractomètre ont été fixés à  $45kV$  et  $10A$ , respectivement.

### 3.2.2 Diffraction des rayons X en mode incidence rasante (GIXRD):

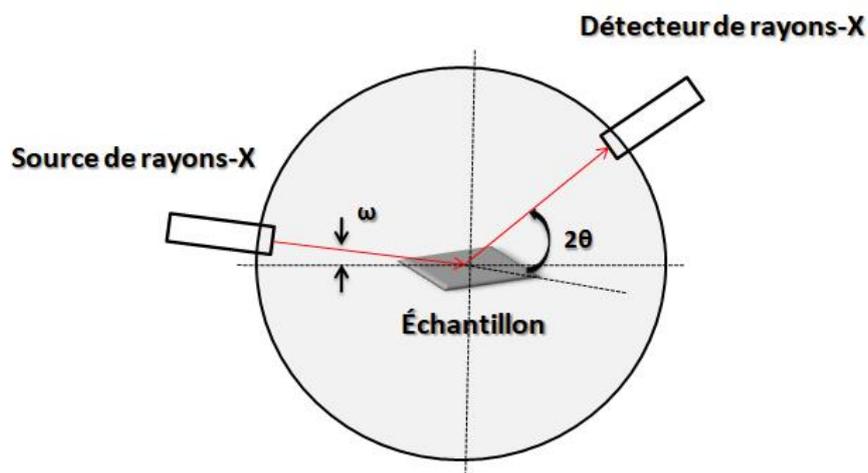


Figure 3.4 : Schéma géométrique de la diffraction des rayons X en mode incidence rasante.

$\omega$  et  $2\theta$  sont l'angle d'incidence de la source (fixe) et du détecteur des rayons X, respectivement. Le cercle représente la trajectoire de déplacement du détecteur. L'échantillon est au centre de ce cercle (en gris foncé).

#### 3.2.2.1 Présentation :

La GIXRD est utilisée dans le cas où la couche mince déposée est très fine et polycristalline. Cela est dû au fait que dans un balayage en mode  $\theta - 2\theta$  les pics diffractés ont des intensités faibles et donc indiscernables par rapport au bruit de fond de l'équipement. [94]

### **3.2.2.2 Principe de fonctionnement:**

Dans le mode GIXRD, tout est identique au balayage en mode Bragg-Brentano sauf que l'angle d'incidence du faisceau des rayons X doit être fixé à une position entre  $\omega = 0.5$  et  $1^\circ$ . Cette condition est requise pour limiter la profondeur de pénétration des rayons X incidents afin de s'intéresser seulement à la diffraction des atomes proches de la surface et d'éviter la réflexion totale. Cependant, si le film étudié est monocristallin alors aucun signal ne peut être détecté, car la condition de Bragg n'est pas vérifiée. [94]

### **3.2.2.3 Équipement et paramètres expérimentaux utilisés :**

Toutes les mesures ont été faites avec le même diffractomètre cité ci-dessus. L'angle du faisceau incident a été fixé à  $0.5^\circ$ . Les balayages ont été enregistrés suivant l'angle  $2\theta$  du détecteur de  $20$  à  $90^\circ$  afin de détecter un maximum de pics. Le pas et le temps par pas ont été fixés à  $0.016^\circ$  et  $0.1s$ , respectivement. De plus, au cours des mesures, la tension et le courant du diffractomètre ont été fixés à  $45kV$  et  $10A$ , respectivement.

## **3.2.3 Réflectométrie des rayons X (XRR):**

### **3.2.3.1 Présentation :**

L'XRR est une technique de caractérisation robuste. Elle permet d'obtenir plusieurs informations à partir d'une seule mesure. En effet, elle peut non seulement estimer l'épaisseur de la couche mince déposée et sa densité, mais également, de connaître la rugosité de la surface et des diverses interfaces. [95]

### **3.2.3.2 Principe de fonctionnement et interprétation des résultats:**

Similairement à la technique de GIXRD, le faisceau des rayons X incident est positionné à un angle au voisinage de  $0^\circ$ , mais cette fois-ci c'est dans le but de se mettre en condition de réflexion et pour limiter la profondeur de pénétration des rayons X. De plus, au cours de la mesure, la source et le détecteur sont en mouvement avec le même angle  $\theta$ . À la fin de la mesure, le diagramme obtenu correspond à l'intensité du signal réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. Cependant, la forme de ce dernier dépend fortement de l'échantillon étudié (type de matériau, épaisseur, rugosité de la surface et des interfaces). Par conséquent, plusieurs cas peuvent être observés : [95]

**Film épais (>100nm) et/ou ayant une surface/interface rugueuse :** aucune frange ne peut être observée. Dans ce cas, la seule information qu'on peut obtenir est la densité du film, calculée à partir de l'ÉQUATION 3.1 avec une précision de 1-2%. De plus, si l'interface est rugueuse alors la courbe est caractérisée par une pente importante.

$$\text{ÉQUATION 3.1} \quad \rho = \left( \frac{r_e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \right) \cdot N_a \cdot \rho \cdot \frac{\sum_{i=1}^n X_i \cdot f_{1i}}{\sum_{i=1}^n X_i \cdot M_i}$$

Où

$\rho$  : la densité du film étudié

$\theta_c$  : l'angle critique de réflexion de ce film

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisée (1.5406 Å)

$X_i$  : la teneur du  $i^{\text{ème}}$  élément

$M_i$  : la masse atomique du  $i^{\text{ème}}$  élément

$N_a$  : nombre d'Avogadro

$r_e$  : le rayon classique de l'électron

$f_{1i}$  : le facteur de diffusion atomique du  $i^{\text{ème}}$  élément (obtenu de [96])

**Film mince (<100nm) ayant une surface et une interface de faible rugosité :** des franges peuvent être observées (voir Figure 3.5-A). Par conséquent, on peut calculer la densité et l'épaisseur du film en utilisant les ÉQUATIONS 3.1 et 3.2 avec une précision de 1-2% et 0.5-1%, respectivement. De plus, la pente nous donne une indication sur l'état de l'interface.

$$\text{ÉQUATION 3.2} \quad d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sqrt{\theta_2^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_1^2 - \theta_c^2}}$$

où

$d$  : l'épaisseur de la couche mince étudiée

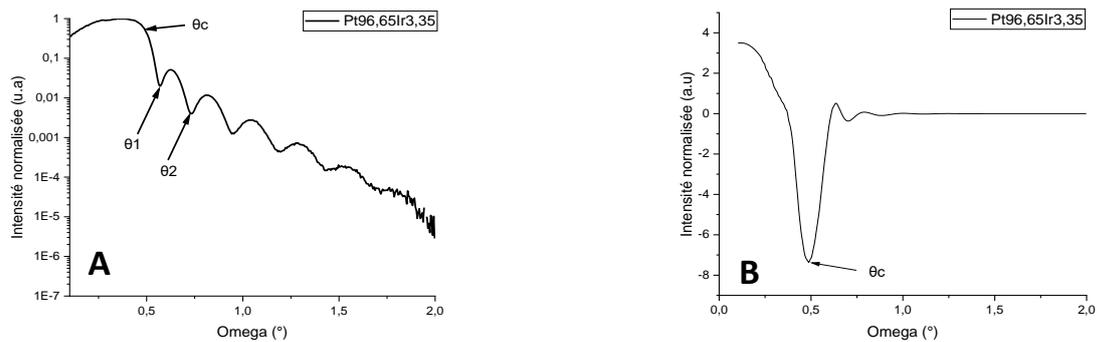
$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident

$\theta_1, \theta_2$  et  $\theta_c$  : la position des extrêmes des franges et de l'angle critique, respectivement. (voir Figure 3.5-A)

### 3.2.3.3 Équipement et paramètres expérimentaux utilisés :

Toutes les mesures ont été faites par le même diffractomètre mentionné ci-dessus. Les balayages ont été enregistrés en variant l'angle  $\theta$  du porte-échantillon entre 0.1 à 2°. Le pas et le

temps par pas étaient fixés à  $0.005^\circ$  et  $1s$ , respectivement. De plus, au cours des mesures, la tension et le courant du diffractomètre ont été fixés à  $45kV$  et  $10A$ , respectivement. Cependant, il faut préciser que : (i) toutes les épaisseurs mentionnées dans le présent document sont la moyenne de toutes les franges observées, et que (ii) l'exacte position de l'angle critique a été obtenue en faisant la dérivée du premier ordre du diagramme de réflectométrie et en prenant la position de l'extremum (voir Figure 3.5-B).



**Figure 3.5 : Diagramme de réflectométrie du  $Pt_{96,65}Ir_{3,35}$  et sa dérivée du premier ordre.**

**(A) diagramme de réflectométrie du film  $Pt_{96,65}Ir_{3,35}$  déposé sur le substrat de  $MgO(100)$  par ablation laser pulsé à  $600^\circ C$  (l'intensité est en échelle logarithme décimal), (B) la dérivée du premier ordre de cette courbe.**

### 3.2.4 Figure de Pôle :

#### 3.2.4.1 Présentation :

Dans les études des couches minces orientées, le balayage en mode  $\theta$ - $2\theta$  n'est pas suffisant pour conclure qu'un film est épitaxié. De plus, ce mode de balayage ne peut nous fournir d'information sur la mosaïcité et les relations d'orientations de ce film avec le substrat. C'est pour cela qu'il est requis de faire des mesures de diffraction en trois dimensions (3D). [29, 53]

#### 3.2.4.2 Principe de fonctionnement et interprétation des résultats:

Dans une telle mesure, la géométrie du diffractomètre est un peu différente par rapport à celles utilisées en mode  $\theta$ - $2\theta$  et GIXRD. En effet, la source des rayons X et le détecteur sont mis en position de diffraction d'un plan (hkl) bien précis. Puis, en faisant des rotations suivant les axes Chi (de  $0$  à  $90^\circ$ ) et Phi (de  $0$  à  $360^\circ$ ), on peut mettre le plan désiré en condition de Bragg pour tous les grains du film. À la fin de la mesure, on obtient une figure appelée "figure de pôle" qui est une représentation graphique montrant l'intensité en fonction des angles Chi et Phi. L'interprétation d'une telle figure dépend fortement du film étudié (cristallin ou pas) et de la condition de diffraction

mise en place lors de la mesure (le plan (hkl) visé). Par exemple, dans le cas d'un film ayant une structure CFC et orienté (100), on se met généralement en condition de Bragg du plan (111). Par conséquent, on devrait observer seulement 4 points, positionnés à un angle  $\text{Chi} = 54.43^\circ$  qui sont séparés entre eux par un angle  $\text{Phi} = 90^\circ$ , correspondant à la symétrie quadruple du plan (111). Si c'est le cas, on peut conclure que le film est non seulement épitaxié, mais également qu'il est déposé cube-sur-cube par rapport au substrat. De plus, pour ce qui est de sa mosaïcité, cela dépend de la largeur de ces points. [29,69]

### 3.2.4.3 Équipement et paramètres expérimentaux utilisés :

Due à la contribution des longueurs d'onde  $\text{Cu}(K_\beta)$  et du tungstène (W) de la source des rayons X du diffractomètre précédent, on a effectué les présentes mesures en utilisant un second diffractomètre "Panalytical'pert Pro" ayant une source de rayons X monochromatique  $\text{Cu}(K_{\alpha 1}) = 1.5406 \text{ \AA}$ . Afin de se mettre en condition de diffraction du plan (111),  $\theta$  et  $2\theta$  ont été fixés à la position de diffraction de ce plan. Cependant, dû au fait qu'on travaille avec des alliages, on a dû calculer la valeur exacte de cet angle pour chaque composition. Puis, afin de faire une diffraction sur les trois dimensions, on a varié  $\text{Chi}$  de  $0$  à  $90^\circ$  par pas de  $5^\circ$ , et  $\text{Phi}$  de  $0$  à  $360^\circ$  par pas de  $1^\circ$  toutes les secondes. Il faut noter que  $\text{Chi}$  s'incrémentait après une rotation complète de  $\text{Phi}$ . De plus, au cours des mesures, la tension et le courant du diffractomètre ont été fixés à  $45\text{kV}$  et  $10\text{A}$ , respectivement.

### 3.2.5 Microscope à Force Atomique (AFM) :

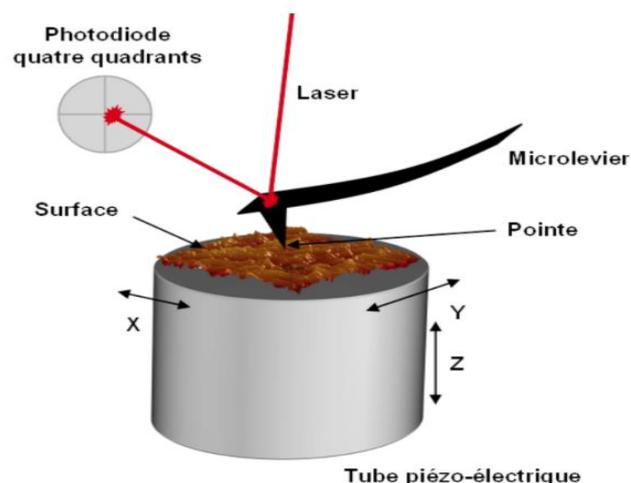


Figure 3.6 : Schéma illustratif du principe de fonctionnement de l'AFM.

Dans ce schéma : X, Y et Z sont les directions de déplacement de l'échantillon (en marron) contrôlées par le porte-échantillon (en gris). Le faisceau laser est en rouge, le cantilever est en noir, le détecteur laser est la photodiode grise. (Schéma obtenu de [97])

### 3.2.5.1 Présentation :

L'AFM est l'une des techniques de microscopie les plus utilisées dans la caractérisation des couches minces. Contrairement aux autres techniques, telles que la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Microscopie Électronique à Transmission (MET) et la Microscopie à Effet Tunnel (STM) qui sont plus complexes à opérer et qui nécessitent la présence du vide, l'AFM est à la fois rapide, simple à manipuler et opère sous pression atmosphérique. [98]

### 3.2.5.2 Principe de fonctionnement et interprétation des résultats:

L'équipement AFM est composé principalement de : (i) une pointe (cantilever) (ii) une source laser, (iii) un détecteur laser, (iv) un porte-échantillon apte à se déplacer dans les trois directions (x, y, z) et attaché à un support piézoélectrique, (vi) une enceinte acoustique, et (vii) un support antivibratoire. Il peut être opéré en trois modes différents :

**Contact** : Dans ce mode, la pointe touche la surface au cours de son déplacement. En revanche, elle est fréquemment sujette à des endommagements.

**Intermittent** : à une distance proche de la surface de l'échantillon (quelques Angströms), la pointe oscille à sa fréquence de résonance sans toucher l'échantillon. Ce mode est le plus utilisé dû au fait que ça réduit l'effet de l'humidité préalablement présent sur les surfaces étudiées et afin d'augmenter la durée de vie de la pointe en l'empêchant de se casser lorsque la surface a une forte rugosité.

**Non-contact** : Ce mode est une combinaison entre les deux premiers modes. C'est-à-dire, la pointe oscille à une distance proche de la surface, mais tape légèrement sur cette surface. C'est le mode le plus efficace, car il permet à la fois d'éliminer l'effet de l'humidité et d'augmenter la durée de vie de la pointe.

Au cours d'un balayage, quelque soit le mode choisi, la pointe se déplace suivant les axes x et y. Sachant qu'elle est sujette aux interactions atomiques avec les atomes de la surface de l'échantillon, dès qu'elle détecte un changement de morphologie et/ou de matière elle devient soumise à une inflexion qui est traduite par un changement de : (i) la position du laser réfléchi au niveau du détecteur (cas du mode contact), ou bien (ii) de la fréquence de résonance de la pointe (cas du mode intermittent et non contact). Un logiciel réinitialise la position de la pointe suivant l'axe z et/ou sa fréquence d'oscillation, enregistre ces données pour toute position (x, y) et les traduit instantanément en image caractérisée par une échelle et un contraste dont les zones sombres sont les plus profondes et les zones claires sont les plus hautes. Cependant, dû au fait que l'équipement

est sujet aux artefacts causés entre autres par la faible résolution latérale de la pointe AFM (1-10nm dépendamment du rayon de la pointe choisie), les images obtenues à la fin des mesures ne représentent pas la topographie réelle de l'échantillon étudié. En revanche, les hauteurs indiquées sont exactes due à une résolution verticale de l'ordre atomique. De plus, afin de faciliter l'interprétation de ces images, il est hautement recommandé d'utiliser les modes "MAG" et "Phase" qui détectent respectivement le changement de topographie et de matière au niveau de la surface du spécimen étudié. [98]

### **3.2.5.3 Équipement et paramètres expérimentaux utilisés :**

Toutes les images montrées dans le présent document ont été obtenues par le système "AIST-NT Smart" qui se trouve dans une enceinte acoustique sur un support antivibratoire actif. Ce dernier était opéré en mode intermittent pour toutes nos mesures. De plus, on a utilisé des pointes d'AFM (HQ:NSC15/Al, NanoAndMore USA Corporation) ayant les valeurs nominales suivantes : rayon de la pointe 8 nm, constante de force 40 N/m, fréquence de résonance 325 kHz et une résolution latérale inférieure à 5nm. En outre, on tient à préciser que dépendamment de l'échantillon balayé, l'amplitude de vibration de la pointe et le set-point étaient fixés à des valeurs de 10-20nm et 1-3nm, respectivement. Enfin, les images de contraste et de phase ont été utilisées pour identifier et écarter les contaminations locales pendant l'analyse statistique.

On tient à noter que plusieurs de nos échantillons nous ont donné des images floues, due à l'humidité et/ou l'effet de charges statiques de la pointe. Pour surmonter cela, il nous a fallu : (i) rapprocher puis éloigner la pointe d'AFM de la surface de l'échantillon à plusieurs reprises, et/ou (ii) changer de zones de balayage; et/ou (iii) augmenter la vitesse de balayage (1-20Hz). Il faut savoir également que pour détecter les terrasses qui seront montrées dans le chapitre (4), il nous a fallu éliminer les particules sphériques en utilisant l'option "Fill Small Areas" du logiciel de l'AFM. De plus, les différentes quantifications mentionnées dans le même chapitre ont été obtenues à partir d'une moyenne de 3-5 zones de chaque échantillon séparées entre elles d'une distance de 1-2 mm.

### 3.2.6 Voltammétrie Cyclique (VC):

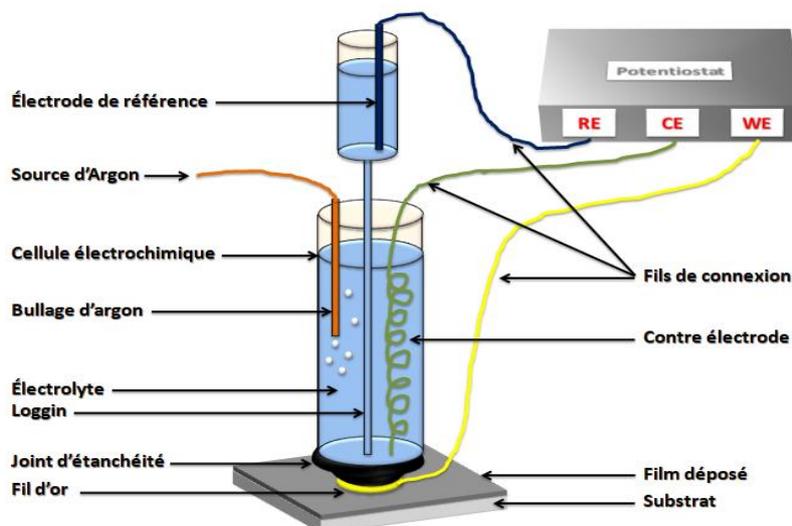


Figure 3.7 : Schéma illustratif de la cellule électrochimique utilisée dans nos mesures.

La cellule électrochimique utilisée dans nos mesures est composée d'un seul compartiment et trois électrodes. Les différents composants sont indiqués dans le schéma.

#### 3.2.6.1 Présentation :

Comme on l'a mentionné dans le chapitre (2), la VC est une des techniques de caractérisation électrochimique parmi les plus puissantes. Elle permet de fournir plusieurs informations sur la surface de l'échantillon étudié. [60]

#### 3.2.6.2 Principe de fonctionnement et interprétation des résultats:

Pour effectuer une mesure VC, on a besoin de: [60]

**Une cellule électrochimique :** C'est une enceinte dans laquelle les réactions électrochimiques se déroulent. Elle est équipée de : (i) une solution conductrice d'ions appelée électrolyte, (ii) de trois électrodes : l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence; et (iii) un pont salin utilisé dans le cas où l'électrode et la contre-électrode se trouvent dans deux compartiments différents.

**Sources de gaz :** Dans le cas où on veut étudier l'électro-oxydation d'un gaz donné, on va avoir besoin d'utiliser une source de ce gaz afin d'alimenter la solution électrolytique durant toute l'étude. Cependant, la source de gaz peut être également utilisée pour éliminer tout contaminant gazeux présent initialement dans l'électrolyte.

**Un potentiostat** : c'est un équipement qui nous permet de contrôler les réactions électrochimiques et d'obtenir les mesures VC. Cela se fait en variant la tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode en se référant au potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Lors d'une mesure VC, il suffit d'assembler la cellule et de fixer les paramètres dans le logiciel du potentiostat (les bornes du balayage, la vitesse de balayage et le nombre de cycles). Cependant, les VC obtenues, et donc l'interprétation, dépendent fortement de : (i) la nature de l'électrolyte choisi, son acidité, sa concentration; et sa température, [60, 62, 63-64, 78-80] (ii) la nature du gaz injecté et son flux, [60] (iii) les électrodes choisies (leur composition chimique, topographie de leur surface; et leur orientation cristallographique); [60] et (iv) les paramètres utilisés pour la mesure. [60, 64, 78] En gros, deux types de pics peuvent être observés lors d'une mesure VC : pics anodiques observés lors de la polarisation positive signifiant qu'il y a eu une réaction d'oxydation, et pics cathodiques apparaissant lors de la polarisation négative prouvant qu'il y a eu des réactions de réduction. Si ces deux pics apparaissent dans la même VC et que leurs intégrales sont égales, alors la réaction est dite réversible.

### 3.2.6.3 Équipements et paramètres expérimentaux utilisés :

Dans notre cas, une cellule électrochimique faite maison ayant un seul compartiment a été utilisée (voir Figure 3.7). Dans cette dernière, afin d'éviter la dissolution du substrat de MgO [29] seule la surface des films déposés était en contact direct avec l'électrolyte par l'intermédiaire d'un joint en caoutchouc ayant une surface intérieure de  $0.20\text{cm}^2$  et une pincette métallique. Pour connecter cette surface avec le potentiostat, un fil d'or a été ajouté. De plus, un filament de platine ayant une surface spécifique extrêmement élevée a été utilisé comme contre électrode afin d'éviter la limitation du transfert de charges avec la solution. Cependant, contrairement à ces deux électrodes qui étaient plongées directement dans la cellule, l'électrode de référence de type Hg/HgO était en contact avec la solution par le biais d'un capillaire Luggin. Enfin, avant toute mesure, l'électrolyte subissait un barbotage sous argon pendant 30min afin d'éliminer les contaminants gazeux initialement présents.

Lors des mesures de nos films, on a utilisé deux solutions alcalines ayant une température ambiante ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ) et obtenues en utilisant de l'eau Millipore (résistivité  $> 18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ , MilliQ). La première est à base de 0.1M de NaOH (granulés de pureté 99.2%, FisherScientific) ayant un pH = 12.3. Elle a été choisie pour l'identification de l'orientation cristallographique de la surface des films étudiés. Ce choix est dû au fait que bien que l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) permet de montrer clairement la contribution de tous les sites actifs, [27, 28, 61, 65,69] il peut endommager l'électrode. [88] Par

conséquent, vu que nos alliages sont métastables et orientés, on voulait éviter la possibilité d'activer la réaction de ségrégation, et/ou la dissolution des films; et/ou la désorientation cristallographique de leur surface. Pour ce qui est de la seconde solution, elle était faite à partir d'un mélange de 0.2M de NaOH et de 0.1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (granulés de pureté 99.6%, FisherScientific). Elle a été préparée pour l'étude de l'électro-oxydation de l'ammoniaque. Dans cette dernière, la concentration du NaOH a été doublée afin de garder un pH basique (mesuré à 12.4). [29]

Pour ce qui est du potentiostat, toutes les VC ont été effectués à l'aide d'un potentiostat VSP (BioLogic) contrôlé par le logiciel EC-Lab. Dans ce logiciel, on a utilisé les paramètres suivants pour les mesures de tous les films :

**La vitesse de balayage** : elle a été fixée à 50mV/s afin : (i) d'accélérer nos mesures (dû au nombre important d'échantillons), et (ii) de s'assurer que les différents pics associés à l'adsorption/désorption de l'hydrogène puissent être identifiés facilement. [64]

**La plage de balayage** : elle a été variée de -0.76 à 0.00V vs Hg/HgO. Ce choix est basé sur le fait qu'on voulait faire apparaître la totalité des pics d'adsorption/désorption d'hydrogène ainsi que ceux correspondant à l'oxydation/réduction de l'ammoniaque, tout en évitant les réactions d'évolution de l'hydrogène et la formation des oxynitrides de platine qui prennent place à -0.78 et +0.20V vs Hg/HgO, respectivement. [64,69, 81] En effet, d'une part, l'évolution de l'hydrogène a tendance à fausser les calculs de l'ECSA. D'autre part, les réactions d'oxydation/réduction du platine et des oxynitrides de platine peuvent causer le changement de l'orientation cristallographique de la surface des films de platine. [69, 81, 88, 90, 91]

**Nombre de cycles** : lors de chaque mesure, 10 cycles ont été effectués avant d'enregistrer la VC finale. Cela a pour but : (i) d'éliminer tous les résidus présents sur la surface des films, [81] et (ii) d'atteindre un régime stable.

## **CHAPITRE 4**

# **SURFACES VICINALES DU SUBSTRAT DE MgO(100)**

## **4 CONTENU DU CHAPITRE :**

Dans ce chapitre, on va s'intéresser aux surfaces vicinales du substrat de MgO(100) ainsi que leurs impacts sur la croissance des films de platine et d'or déposés par ablation laser pulsé. À la fin, une conclusion sera établie dans laquelle on précisera si de telles surfaces sont bénéfiques pour la croissance épitaxiale de ces films.

### **4.1 OBJECTIFS:**

En se basant sur les travaux de Francisco J. Vidal – Iglesias *et al.* [27, 28] liés à l'effet de l'orientation cristallographique et la largeur des terrasses de l'électrode de platine sur l'électro-oxydation de l'ammoniaque (voir chapitre 2), on a suivi une nouvelle approche. En effet, on s'est demandé ce que pourrait nous donner la croissance épitaxiale des films de platine sur un substrat de MgO(100) ayant de larges surfaces vicinales. Autrement dit : est-ce-que la présence de telles terrasses d'épaisseurs monoatomiques pourrait améliorer la croissance épitaxiale des films de platine, leur donner une surface vicinale et favoriser la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque ? Pour répondre à cela, on a fait appel : (i) aux travaux de Azza Hadj Youssef *et al.* dans lesquels ils proposent une méthode permettant d'obtenir des surfaces vicinales sur le substrat de MgO(100), [31] et (ii) à nos compétences en PLD sur la croissance des films de platine orientés. [29, 69] De plus, on tient à préciser que la déposition des films d'or a pour but de supporter notre explication présentée ci-dessous.

### **4.2 PRÉPARATION DES SUBSTRATS DE MgO(100) :**

Azza Hadj Youssef *et al.* ont montré qu'en faisant un recuit de 40min aux substrats de MgO(100) à une température de 1000°C et sous un flux d'oxygène de 80sccm, une topographie caractérisée par de larges terrasses d'épaisseurs monoatomiques apparaissait à la surface de ces substrats. [31]

En effectuant le même traitement thermique à un substrat de MgO orienté (100), dont la surface initiale est identique à celle de la Figure 4.1-J, on a pu obtenir des terrasses similaires. En effet, on peut voir clairement à travers l'image AFM de la Figure 4.1-A et la ligne de profil qui lui est associée (voir Figure 4.1-B) la présence de terrasses ayant une largeur moyenne de  $115\text{nm} \pm 88$  et des marches d'épaisseurs monoatomiques (0.21nm). Cependant, en changeant de zone de balayage du même échantillon, on a constaté que les images AFM qui leur sont associées montrent des topographies similaires à celles de la Figure 4.1-C. On peut voir à travers cette image ainsi que la ligne de profil qui lui est associée (Figure 4.1-D) la présence de terrasses recouvertes par différentes

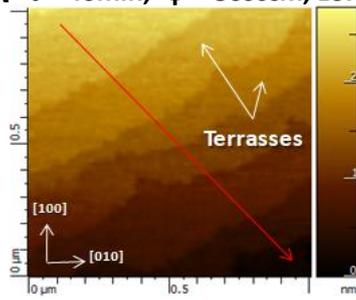
morphologies, entre autres, des particules sphériques ayant un rayon de  $\sim 10\text{nm} \pm 3$  et des dendrites. Des résultats similaires ont été observés sur d'autres substrats de MgO(100) ayant subi le même traitement thermique.

Afin d'éliminer ces morphologies tout en conservant les surfaces vicinales, on a étudié l'effet du temps de maintien en température. On a constaté qu'une diminution du temps de maintien permet : (i) de conserver la présence de ces terrasses et de contrôler (ii) la largeur des terrasses, (iii) la longueur des méandrages, (iv) la densité des particules sphériques et des dendrites, ainsi que (v) l'orientation des marches. En effet, les Figures 4.1-E à 4.1-H nous indiquent que des terrasses caractérisées par des marches monoatomiques peuvent exister pour des temps de maintien différents de 40min. De plus, la Figure 4.1-K nous montre que pour un temps de maintien de 30min, les substrats de MgO(100) atteignent des largeurs de terrasses maximales ( $170\text{nm} \pm 70$ ). Pour ce qui est du méandrage des terrasses et de la densité des particules sphériques dont le rayon est supérieur à 5nm, les Figures 4.1-L et 4.1-M nous montrent que des valeurs minimales sont atteintes pour des temps de maintien de 10 et 30min, respectivement. Par ailleurs, on a constaté qu'en augmentant le temps de maintien, l'orientation des marches passait d'une direction parallèle à [100] (Figure 4.1-I) vers [110] (Figure 4.1-A). Lors d'une telle transformation, on a observé qu'il y a formation d'un fort méandrage ( $208\% \pm 37$ ) et de pyramides à bases carrés qui sont, d'après nous, le noyau de cette transformation (voir Figure 4.1-I). Après cela, ces derniers croient par le biais de dendrites qui enfin coalescent entre elles et donnent des marches orientées suivant la direction [110] (voir Figure 4.1-A).

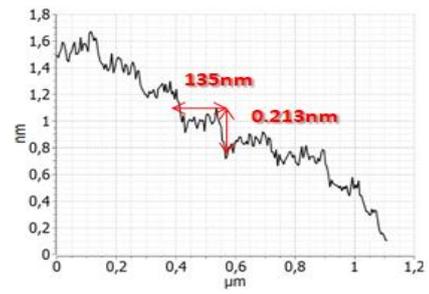
On tient à préciser que ces résultats n'ont pas été observés par Azza Hadj Youssef *et al.* [31] On croit que la cause derrière cela peut être attribuée: (i) aux techniques de préparation des substrats utilisées par le fournisseur (découpage et polissage), (ii) au vieillissement des substrats ; [31] et/ou (iii) à la pression du gaz lors du recuit.

Dans ce qui suit, les substrats ont été traités thermiquement à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30min et sous un flux d'oxygène de 80sccm. Un tel choix de conditions est dû au fait que ça nous permet de maximiser la largeur des terrasses et de minimiser la densité des particules sphériques et des dendrites. Cela devrait permettre aux films de platine de croître de manière épitaxiée sur les substrats de MgO(100).

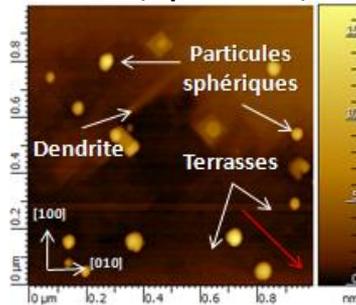
**A**  $t = 40\text{min}$ ,  $\phi = 80\text{sccm}$ , zone (1)



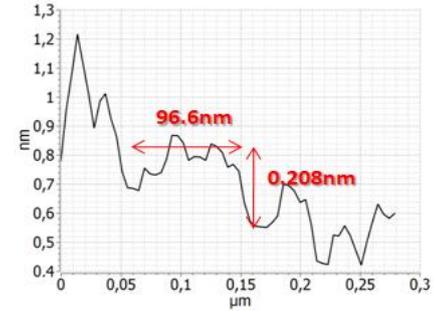
**B**



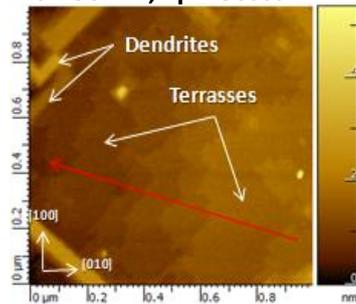
**C**  $t = 40\text{min}$ ,  $\phi = 80\text{sccm}$ , zone (2)



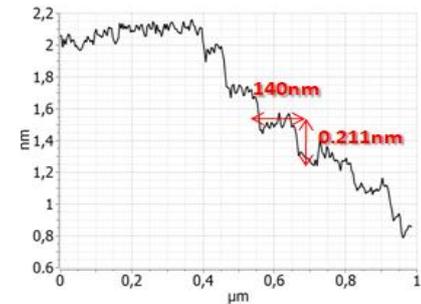
**D**



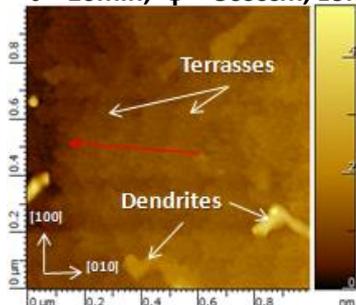
**E**  $t = 30\text{min}$ ,  $\phi = 80\text{sccm}$



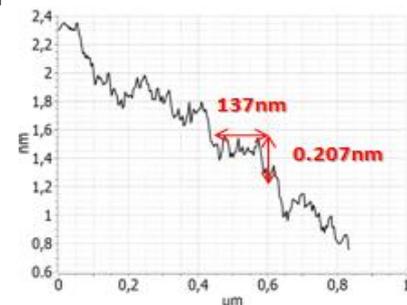
**F**



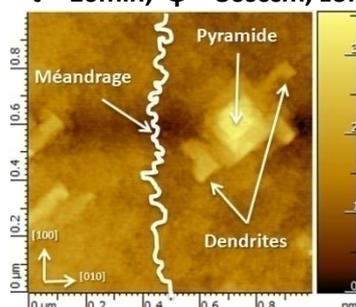
**G**  $t = 10\text{min}$ ,  $\phi = 80\text{sccm}$ , zone (1)



**H**

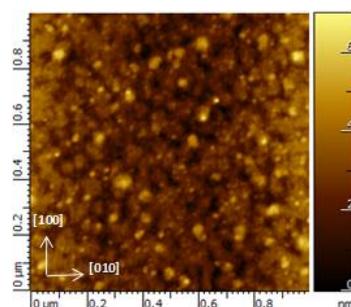


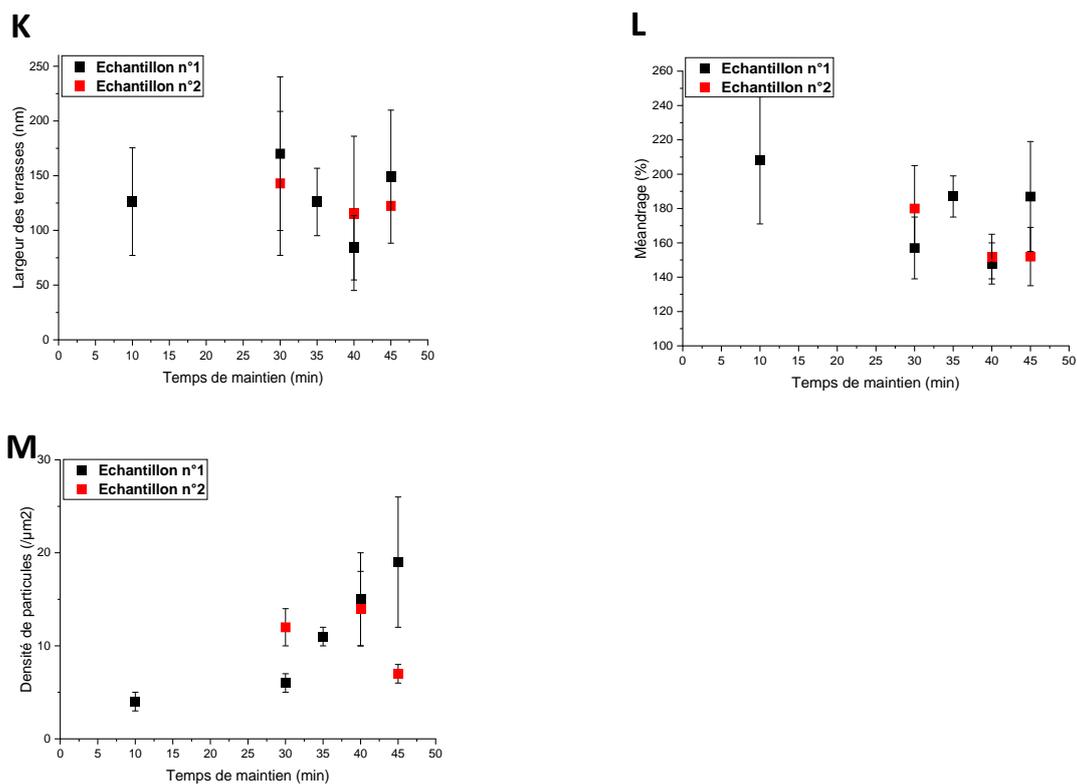
**I**  $t = 10\text{min}$ ,  $\phi = 80\text{sccm}$ , zone (2)



**J**

Substrat non recuit





**Figure 4.1 : mesures AFM des substrats de MgO(100) traités thermiquement à 1000°C sous un flux d'oxygène de 80sccm et à différents temps de maintien en température.**

Images AFM (1 $\mu$ m X 1 $\mu$ m) du substrat de MgO(100) recuit à 1000°C sous un flux d'oxygène de 80sccm pendant : (A) et (C) 40min (deux zones du même échantillon distantes de 2mm), (E) 30min, (G) et (I) 10min (deux zones du même échantillon distantes de 2mm). (B), (D) et (H) leur lignes de profils respectives obtenues suivant la flèche rouge mentionnée sur ces images AFM. (J) substrat de MgO(100) non recuit. Les différentes formes présentes dans ces images sont indiquées en flèches blanches. Les différentes quantifications représentent : (K) largeur des terrasses, (L) leur méandrages, et (M) densité des particules sphériques dont le rayon est supérieure à 5nm. Les barres représentent l'écart-type entre les différentes mesures. L'utilisation de deux couleurs (noir et rouge) c'est pour préciser le nombre d'échantillons considérés dans chaque quantification.

### 4.3 ÉTUDE DE L'EFFET DES SUBSTRATS DE MgO(100) TRAITÉS THERMIQUEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE PLATINE ET D'OR :

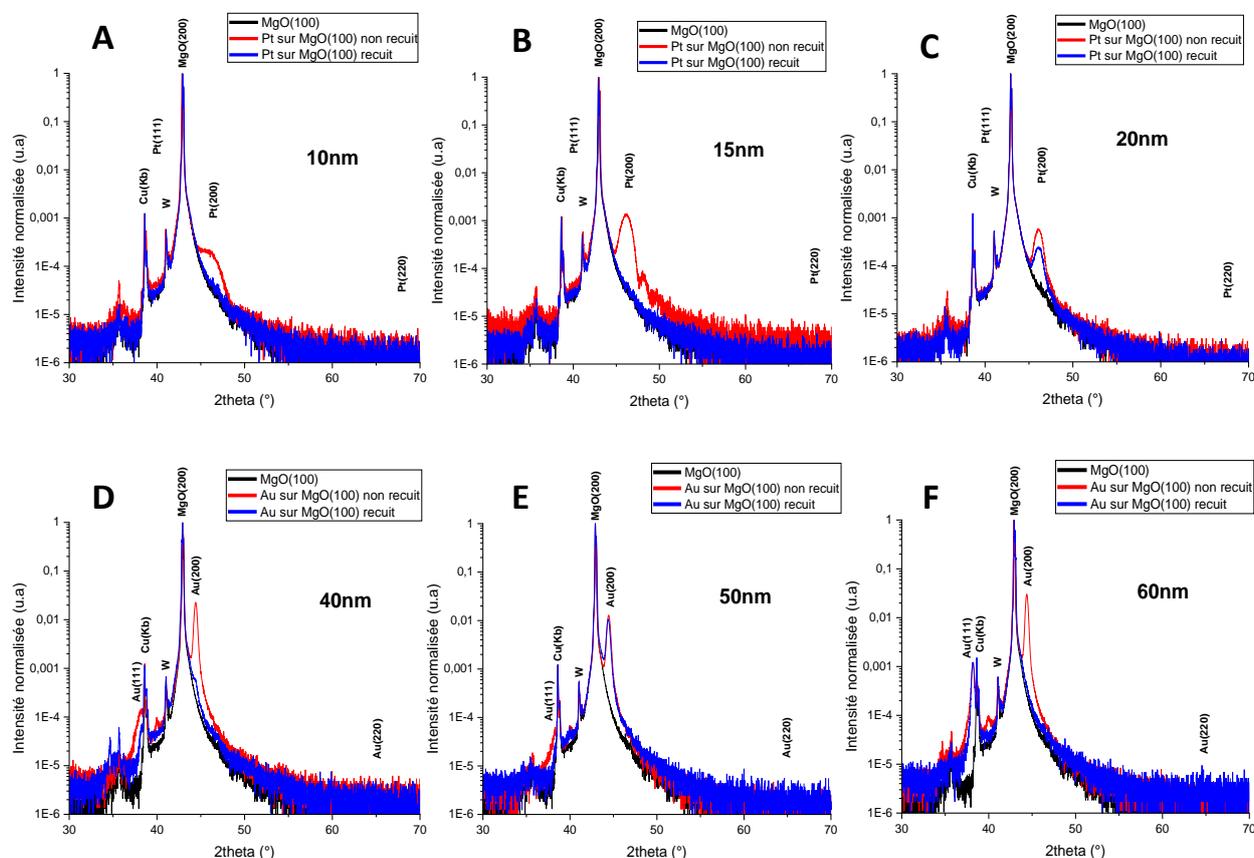


Figure 4.2 : Diagrammes de diffraction en mode Bragg-Brentano du substrat de MgO(100) et des films de platine et d'or de différentes épaisseurs déposées par ablation laser pulsé à 400°C

Diagrammes de diffraction du substrat de MgO(100) et des films de Pt d'épaisseurs de : (A) 10nm, (B) 15nm, et (C) 20nm ; et des films d' Au : (D) 40nm, (E) 50nm ; et (F) 60nm. Il faut tenir en compte que l'intensité est en échelle Log<sub>10</sub>.

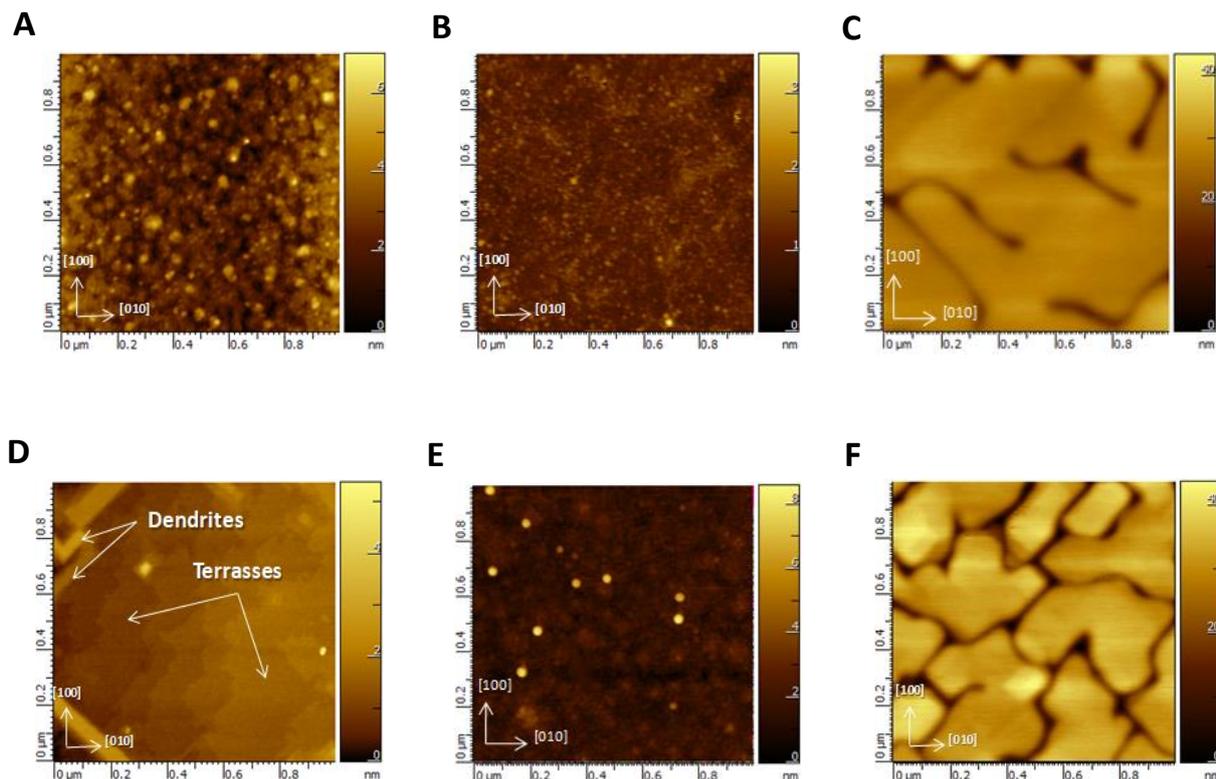
Afin d'étudier l'effet des substrats de MgO(100) ayant subi un traitement thermique sur la structure cristalline et la morphologie des couches minces de Pt, on a préparé une série de films de Pt et d' Au de différentes épaisseurs et cela en utilisant notre recette. [29] Puis, pour étudier leurs structures cristallines, on a effectué des mesures de diffraction par rayons X en mode Bragg-Brentano montrées dans la Figure 4.2.

On peut voir clairement que les diffractogrammes des films de platine déposés sur le substrat de MgO(100) non traité thermiquement montrent six pics en tout (voir Figures 4.2-A, 4.2-B et 4.2-C). Ceux positionnés à des angles  $2\theta = 38.775^\circ$ ,  $41.115^\circ$  et  $42.895^\circ$  appartiennent au plan (200) du substrat dont la diffraction est causée par trois longueurs d'onde différentes :  $\text{Cu}(K_\beta)$ , W et  $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ , respectivement. De plus, les pics situés à  $2\theta = 34.635^\circ$  et  $35.775^\circ$  sont des diffractions typiques au

substrat. Pour ce qui est du sixième pic situé à  $2\theta = 46.035^\circ$ , il appartient au plan cristallographique (200) du film de Pt. Il est important de mentionner qu'il n'y a aucun signe des pics appartenant aux autres plans cristallographiques caractéristiques à la structure CFC du Pt, entre autres les plans (111) et (220) connus pour leur stabilité thermodynamique et qui devraient apparaître autour des angles  $2\theta = 39.765^\circ$  et  $67.456^\circ$ , respectivement. Ceci est une forte indication que ces films sont orientés épitaxiellement suivant le plan (200). En outre, nos présents résultats sont en parfait accord avec ceux de notre groupe. [29, 69] Pour ce qui est des dépositions faites sur le substrat de MgO(100) ayant subi un recuit thermique, seul le film de Pt dont l'épaisseur est de 20nm possède un diagramme de diffraction similaire aux films de Pt déposés sur les substrats de MgO(100) non traités thermiquement (voir Figure 4.2-C). Pour ce qui est des films plus minces (10 et 15nm), ils ne montrent aucun pic de diffraction typique au Pt ce qui nous indique qu'ils sont polycristallins ou amorphes (Figures 4.2-A et 4.2-B).

D'autre part, les diffractogrammes associés aux films d'or déposés sur les substrats de MgO(100) non traités thermiquement montrent également que leur croissance épitaxiale est plus prononcée que celle des films d'Au déposés sur les substrats de MgO(100) ayant subi un recuit thermique. Ceci est valide pour toutes les épaisseurs étudiées, c.-à-d. 40, 50 et 60nm (voir Figures 4.2-D, 4.2-E et 4.2-F). En effet, on peut voir clairement que les films d'Au déposés sur le substrat de MgO(100) non traité thermiquement montrent deux pics de diffraction. Le premier situé à  $2\theta = 44.415^\circ$  qui est caractérisé par une intensité élevée qu'on associe au plan cristallographique (200) de l'or, tandis que le second se trouve à un angle  $2\theta = 38.195^\circ$ , beaucoup moins intense, et qui correspond au plan (111) de l'or. Il n'y a aucun signe des autres plans, entre autres le plan (220) qui devrait apparaître autour de  $2\theta = 64.900^\circ$ . Pour ce qui est des films d'Au déposés sur les substrats de MgO(100) traités thermiquement, seul le film ayant une épaisseur de 50nm montre une croissance épitaxiale suivant le plan (200) (voir Figure 4.2-E).

Par ailleurs, on présente dans la Figure 4.3 les images AFM des films de Pt et d'Au, d'épaisseur respective de 10 et 40nm, déposés sur les substrats de MgO(100) non traités thermiquement et ceux ayant subi un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30min sous un flux d'oxygène de 80sccm. On peut voir clairement que par rapport aux dépositions faites sur le substrat de MgO(100) non recuit, les dépositions faites sur le substrat de MgO(100) traité thermiquement montrent que: (i) une absence de surfaces vicinales sur les films de Pt et d'Au, (ii) le film de Pt a une densité élevée de particules sphériques dont la hauteur est autour de 8nm; et (iii) le film d'Au montre une discontinuité plus prononcée. Il faut préciser qu'en augmentant l'épaisseur des films de Pt et d'Au, ces morphologies observées n'ont pas changées (images non montrées).



**Figure 4.3 : Images AFM des films de platine et d'or déposés par ablation laser pulsé sur les substrats de MgO(100) traités et non traités thermiquement**

(A) substrat de MgO(100) non recuit, (B) et (C) films de Pt et de l'Or déposés dessus. (D) substrat de MgO(100) recuit à 1000°C sous un flux d'oxygène de 80 sccm pendant 30 min, (E) et (F) films de Pt et d'Or déposés sur ce substrat. Les films de Pt et de l'Or ont une épaisseur de 10 et 40 nm, respectivement.

Il est clair que ces résultats contredisent notre hypothèse qui suggérait que la déposition de films de Pt et d'Or sur un substrat de MgO(100) ayant une surface vicinale devrait permettre : (i) d'améliorer leur croissance épitaxiale ; et (ii) d'obtenir des films avec des terrasses ayant une épaisseur monoatomique. On pense qu'une telle contradiction peut-être due à une déstabilisation de ces films liée aux différentes morphologies observées soit : (i) la présence de particules sphériques ayant des hauteurs comparables à l'épaisseur des films et une densité non négligeable ( $10 \text{ nm} \pm 2$  et  $10 \pm 1$  par  $\mu\text{m}^2$ , respectivement), (ii) d'un méandrage assez élevé ( $180\% \pm 25$ ); et (iii) la présence de dendrites ayant des longueurs et des hauteurs importantes ( $1 \mu\text{m} \pm 0.3$  et  $3 \text{ nm} \pm 1$ , respectivement).

En effet, une telle explication nous semble convaincante pour deux raisons. D'une part, le substrat de MgO(100) non recuit thermiquement montre seulement des particules sphériques caractérisées par une faible hauteur moyenne ( $4 \text{ nm} \pm 1$ ). Son utilisation a permis d'obtenir des films de Pt et d'Or orientés et ayant une morphologie plane et plus continue. D'autre part, J. Francis *et al.* [48] ont montré que l'orientation cristallographique et la morphologie des films de Pt, d'Or, d'Ag et de Cu déposés sur des substrats d'oxydes par ablation laser pulsé dépendent, entre autres, de leur

affinité pour l'oxygène et du désaccord entre leur paramètre de maille et celui du substrat. Plus exactement, d'après leur étude, ces films peuvent avoir une orientation épitaxiale ainsi qu'une morphologie continue et plane si leur affinité pour l'oxygène est élevée et leur désaccord du paramètre de maille est faible. Par conséquent, dû au fait que le Pt et l'Au possèdent une faible affinité pour l'oxygène ainsi qu'un désaccord du paramètre de maille avec le substrat de MgO(100) non négligeable (7.36 et 3.28%, respectivement), une telle contradiction nous semble logique.

#### 4.4 CONCLUSION DU CHAPITRE :

Pour conclure ce chapitre, on tient à rappeler les points essentiels suivants :

- a- En effectuant un recuit thermique aux substrats de MgO(100) à 1000°C pendant 40min et sous un flux d'oxygène de 80sccm, tel que ça a été indiqué par Azza Hadj Youssef *et al.* [31] on a pu obtenir des surfaces vicinales similaires à celles qu'ils ont trouvées. En revanche, on a constaté que nos surfaces étaient accompagnées par d'autres morphologies, soit, des particules sphériques, des dendrites et un méandrage élevé.
- b- Pour éliminer de telles morphologies, on a varié le temps de maintien en température. Ceci nous a conduits à de nouveaux résultats : (i) apparition de terrasses à des temps de maintien différents de 40min, (ii) un changement de l'orientation des marches de la direction [100] vers [110] ; (iii) une variation de la largeur des terrasses, de la longueur du méandrage, de la densité des particules sphériques et des dendrites. En particulier, un temps de maintien de 30min permet de maximiser la largeur des terrasses et de minimiser ces anomalies. Ceci nous semblait la meilleure condition pour la déposition de nos films de Pt et d'Au.
- c- Contrairement aux substrats de MgO(100) non traités thermiquement, la déposition des films de Pt et d'Au sur le substrat de MgO(100) recuit à 1000°C pendant 30min sous un flux d'oxygène de 80sccm nous a conduit à une structure faiblement orientée et à une absence de terrasses. De tels résultats contredisent notre hypothèse initiale qui suggérait que la déposition de films de Pt et d'Au sur un substrat de MgO(100) ayant une surface vicinale devrait permettre : (i) d'améliorer leur croissance épitaxiale ; et (ii) d'obtenir des films avec des terrasses ayant une épaisseur monoatomique. On pense que cela a une relation avec une instabilité de ces films causée par les différentes anomalies observées.
- d- De fait, on a décidé d'abandonner cette approche et d'utiliser dans les chapitres suivants les substrats de MgO(100) non traités thermiquement.

## CHAPITRE 5

# ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR DES FILMS À BASE DE L'ALLIAGE TERNAIRE $\text{Pt}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Rh}_y$

## 5 CONTENU DE CHAPITRE :

On consacre le présent chapitre à la présentation des résultats de notre étude sur l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  et son utilisation comme catalyseur pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Ce chapitre comprend deux sections : (i) caractérisations physiques, et (ii) caractérisations électrochimiques. Dans la première section, on va présenter nos résultats expérimentaux faits par des mesures purement physiques. La deuxième contient seulement les résultats électrochimiques. Dans chacune de ces deux sections, on adressera les deux points suivants: (i) l'effet de la composition chimique, et (ii) l'effet de la température de déposition des films sur leur structure cristalline, leur morphologie et leur activité catalytique. Des explications seront proposées, et cela en liant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature et/ou la théorie. Enfin, on termine le tout par une conclusion.

### 5.1 OBJECTIFS :

À partir des travaux de (i) Francisco J. Vidal-Iglesiás *et al.* qui ont montré que l'utilisation du platine orienté (100) avec de larges terrasses est primordiale pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque; [27, 28, 61] de (ii) Nicolas Sacré *et al.* qui ont montré que l'ajout de 25 at.% d'iridium augmente la densité de courant maximale pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque de 25% ; [29] de (iii) Egilda Bonin *et al.* qui ont trouvé que l'alliage ternaire Pt-Ir-Rh est le plus actif par rapport au Pt, Pt-Ir, Pt-Rh et Rh; [30] de (iv) M. Weinert *et al.* et C. Goyhenex *et al.* qui présentent les différentes approches permettant la modification du niveau d'énergie de la sous couche "d" des métaux de transition; [85-86] ainsi que ceux de (v) Lili Zhu *et al.* qui ont montré que les électrodes à base du co-catalyseur de type rhodium/silicium a une activité catalytique comparable à celle de l'électrode de platine pour la réaction d'évolution d'hydrogène, [32] on montrera dans ce chapitre qu'en utilisant l'ablation par laser pulsé comme technique de déposition et que dépendamment du substrat utilisé et de la température de déposition, il est possible de former une solution solide métastable à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  orientée (100) ainsi que des siliciures polycristallins. On prouvera également qu'en plus de l'effet de l'orientation cristallographique et de la présence des terrasses, les éléments composant cet alliage ont également un effet direct sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque.

## 5.2 CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES :

### 5.2.1 Effets de la composition chimique :

Afin d'étudier l'effet du substrat et de la composition chimique des films sur leurs propriétés structurales, morphologiques et catalytiques, une série de couches minces à base d'un alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  ont été déposées par PLD à 600°C sur quatre substrats différents : MgO(100), MgO(110), MgO(111) et p-Si(100). La Figure 5.1 représente les compositions étudiées telles que mesurées par EDX dont la teneur maximale en iridium et rhodium est inférieure à 15 at.%. La composition de chaque échantillon est la moyenne de 6 mesures effectuées dans 6 zones différentes. Dans tous les cas, l'écart était d'environ 1 at.%. Autrement dit, chimiquement parlant, nos films sont homogènes.

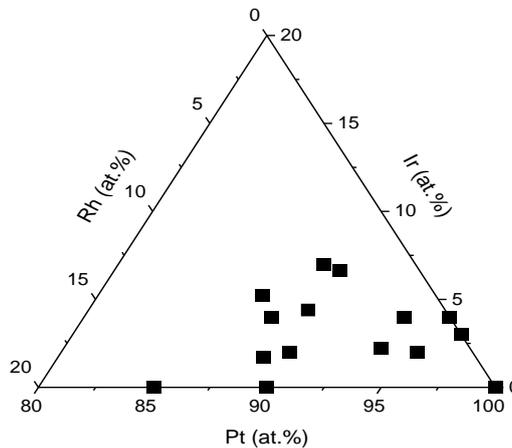
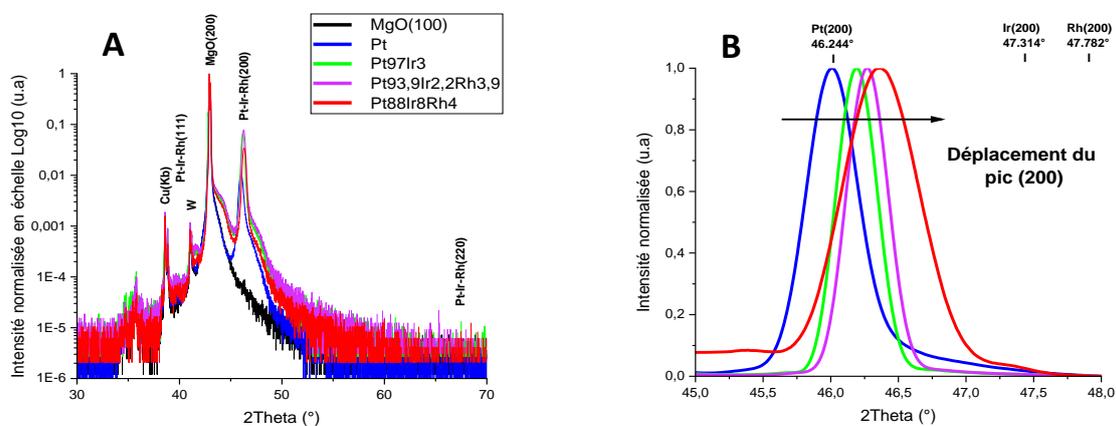


Figure 5.1 : Composition des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur les substrats de MgO(hkl) et p-Si(100). La température des substrats est de 600°C. Les mesures ont été effectuées par EDX.

#### 5.2.1.1 Films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat de MgO(hkl) :

Pour étudier la structure cristalline des films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ , des mesures en mode  $\theta$ - $2\theta$  ont été effectuées. La Figure 5.2-A représente le diagramme de diffraction de certains de ces films déposés sur le substrat de MgO(100). L'identification des différents pics observés est similaire à celle mentionnée dans le chapitre précédent. En effet, on peut voir que les diffractogrammes montrent six pics en tout. Ceux positionnés à des angles  $2\theta = 38.775^\circ$ ,  $41.115^\circ$ , et  $42.895^\circ$  appartiennent au plan (200) du substrat dont la diffraction est causée par trois longueurs d'onde différentes :  $Cu(K_\beta)$ , W et  $Cu(K_{\alpha 1})$ , respectivement. De plus, les pics situés à  $2\theta = 34.635^\circ$  et  $35.775^\circ$  sont des pics de diffraction typiques du substrat. Pour ce qui est du sixième pic situé à  $2\theta = 46.035^\circ$ , il appartient au plan cristallographique (200) des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . Il est important de mentionner qu'il n'y a aucun signe des pics appartenant aux autres plans cristallographiques caractéristiques de la structure CFC

du  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ , entre autres les plans (111) et (220) qui devraient apparaître autour des angles  $2\theta = 39.765^\circ$  et  $67.456^\circ$ , respectivement. Ceci est une forte indication que nos films sont bien orientés épitaxiellement suivant le plan cristallographique (200). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de notre groupe. [1,28] Cette croissance épitaxiale a été également observée pour tous les films déposés sur les substrats de MgO(100), MgO(110) et MgO(111). Par ailleurs, on peut voir aussi la présence d'épaulements autour du pic (200) de certains de ces films. Ces épaulements sont connus par "les franges de Kissing" qui sont dus à la qualité cristalline de ces films et à leur faible épaisseur. [99, 100] En effet, des mesures XRR nous ont indiqué que ces films possèdent de faibles épaisseurs de  $14.7\text{nm} \pm 3.7$ . Ces franges ont également été observées pour les dépositions faites sur les substrats de MgO(110) et MgO(111).

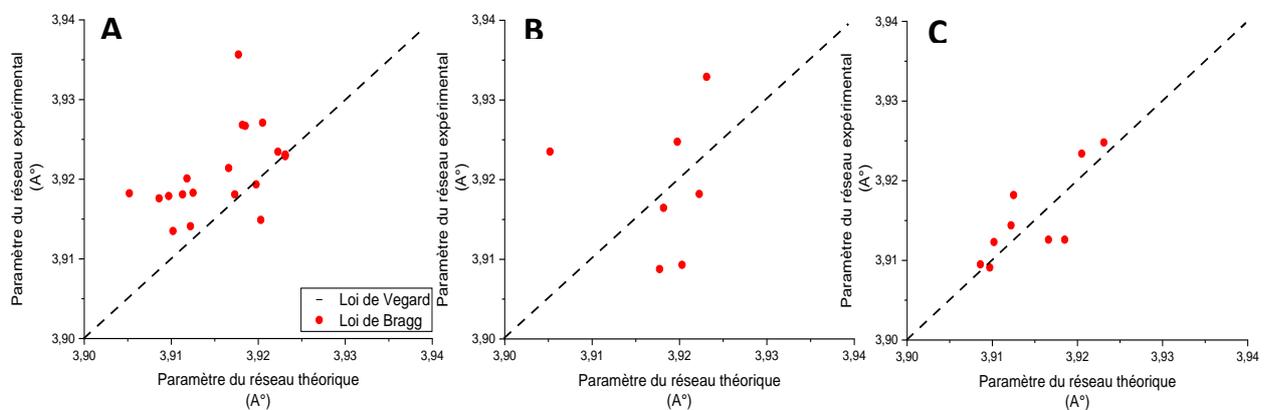


**Figure 5.2 : Diagrammes de diffraction hors plan de quelques films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur le substrat de MgO(100) à  $600^\circ\text{C}$**

(A) diagrammes de diffraction du substrat de MgO(100) et de quelques films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  situés entre  $2\theta = 30$  et  $70^\circ$ . L'intensité de l'axe Y est en échelle  $\text{Log}_{10}$ . (B) diagrammes de diffraction de ces mêmes films dans une région  $2\theta$  située autour du pic (200). Il faut préciser que les couleurs des diffractogrammes des films sont les mêmes dans les deux figures.

D'autre part, la Figure 5.2-B montre qu'en changeant la composition chimique des films, la position du pic (200) se déplace vers des angles plus élevés, plus exactement, là où le plan cristallographique (200) de l'iridium et du rhodium diffractent ( $47.314^\circ$  et  $47.792^\circ$ , respectivement). Un tel déplacement est accompagné par l'absence des plans de diffraction de l'iridium et du rhodium, y compris les plans (111), (200), et (220). Ces résultats sont en accord avec ceux de Nicolas Sacré *et al.* qui ont observé un comportement similaire avec les films à base de Pt-Ir, Pt-Rh, Pt-Ru, et Pt-Pd préparés par PLD. [29] Selon ces auteurs, un tel déplacement du pic (200) avec la composition du film montre que le paramètre de maille du platine a été modifié due à la formation de solutions solides monophasées. Une telle interprétation est basée sur les travaux de M. Weinert *et al.* ainsi que ceux de C. Goyhenex *et al.* qui suggèrent que le niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine peut être modifiée dans de tels alliages. [85-86] En se basant sur cela, on pense que

nos résultats nous indiquent la formation d'une solution solide monophasée à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . Pour confirmer cela, on présente dans la Figure 5.3-A la variation du paramètre de maille mesuré expérimentalement en utilisant la loi de Bragg (ÉQUATION 2.5) en fonction du paramètre du réseau théorique calculé par la loi de Vegard (ÉQUATION 2.6). Pour ce faire, il faut noter que les paramètres de réseau du platine, d'iridium et de rhodium considérés dans nos calculs sont égaux à 3.9231, 3.8394 et 3.8031 (Å°), respectivement, et qu'on a assumé que la loi de Vegard reste valide pour les alliages ternaires. Sur cette figure on voit clairement que le paramètre de réseau expérimental varie linéairement avec le paramètre de maille théorique, mais avec une légère déviation. Un tel comportement a déjà été observé dans la littérature et a été lié à deux causes distinctes.



**Figure 5.3 : Variation du paramètre de réseau expérimental (obtenu par la loi de Bragg) en fonction du paramètre de réseau théorique (obtenu par la loi de Vegard) pour les films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés épitaxialement par PLD à 600°C sur les substrats de : (A) MgO(100), (B) MgO(110) ; et (C) MgO(111). La ligne discontinue et les points rouges représentent les paramètres de mailles obtenus par la loi de Vegard et la loi de Bragg, respectivement.**

Jaques Tosques *et al.* ont observé ce comportement sur l'alliage ternaire de  $Pd_{1-x-y}Cu_xAg_y$ . [101] D'après eux, cela est dû à une déformation anisotropique de la structure cristalline due à l'anisotropie du facteur Zener. Pour confirmer cela, on a déposé une série de films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  orientés suivant les plans cristallographiques (110) et (111) puis on a tracé des figures similaires à celle présentée sur la Figure 5.3-A (voir Figures 5.3-B et 5.3-C, respectivement). On a constaté que, contrairement aux films orientés (100) qui ont un écart type de 0.014 Å°, les films orientés (110) et (111) ont un écart type de 0.010 et 0.003 Å°, respectivement. Cela signifie que les films déposés épitaxialement sur les substrats de MgO(110) et MgO(111) ont une faible déviation. Par conséquent, on pense que leur interprétation est aussi valide pour notre alliage ternaire bien que ce facteur est plus prononcé dans leur cas. [102]

Par ailleurs, Nicolas Sacré *et al.* ont aussi rencontré une telle déviation lors de la déposition épitaxiale de l'alliage binaire  $Pt_{1-x}Ir_x$  sur le substrat de MgO(100). [29] En se basant sur des mesures

de paramètres de réseau hors plan et dans le plan, ils ont interprété cela par le fait que la présence de la couche tampon du nickel cause deux contraintes opposées sur le film déposé : une de compression et l'autre de traction sur les plans cristallographiques perpendiculaires et parallèles à la normale de la surface, respectivement. Bien que dans notre étude les mesures de diffraction dans le plan n'aient pas été faites, en raison d'une contrainte de temps, on croit que cet effet non seulement existe également dans nos films, mais surtout qu'il est prédominant due à leur faible épaisseur. En effet, à de telles épaisseurs, les films peuvent ne pas être complètement relaxés.

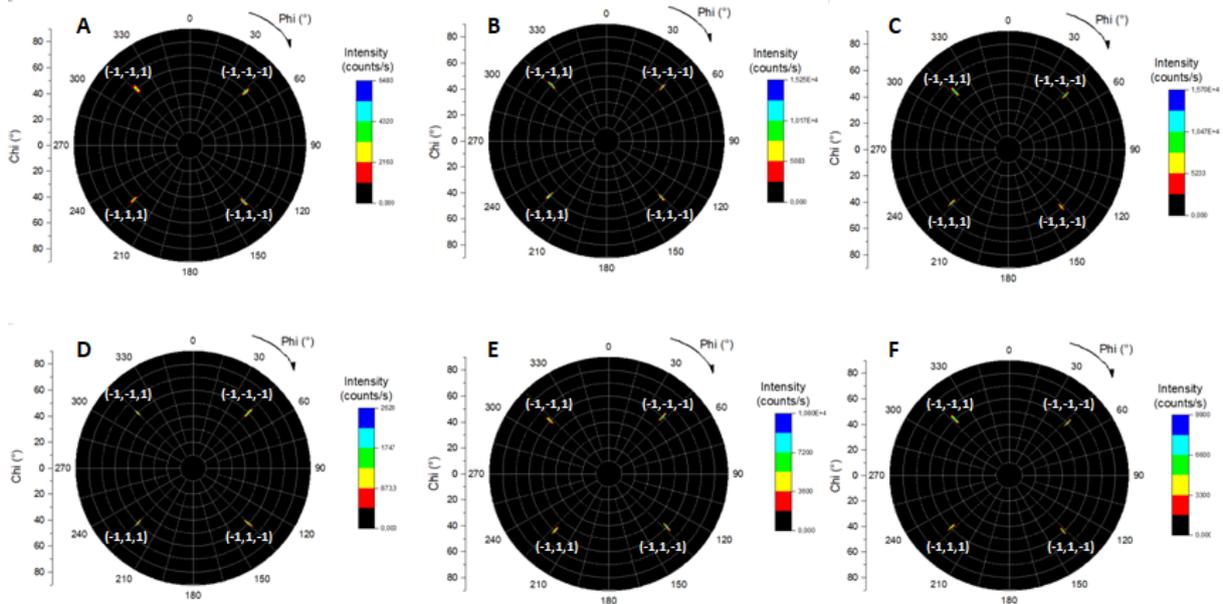


Figure 5.4 : Figures de pôle obtenues suivant la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$  de quelques films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD à  $600^\circ C$  sur le substrat de  $MgO(100)$ .

Figures de pôle de : (A) Pt, (B)  $Pt_{97}Ir_3$ , (C)  $Pt_{93.9}Ir_{2.2}Rh_{3.9}$ , (D)  $Pt_{90}Rh_{10}$ , (E)  $Pt_{89}Ir_{1.7}Rh_{9.3}$  ; et (F)  $Pt_{87.2}Ir_{5.2}Rh_{7.6}$

Afin d'étudier la qualité épitaxiale de nos films, des figures de Pôle ont été obtenues suivant la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$ . Dans la Figure 5.4, on présente six figures de pôle correspondant aux alliages suivants : Pt,  $Pt_{97}Ir_3$ ,  $Pt_{93.9}Ir_{2.2}Rh_{3.9}$ ,  $Pt_{90}Rh_{10}$ ,  $Pt_{89}Ir_{1.7}Rh_{9.3}$  et  $Pt_{87.2}Ir_{5.2}Rh_{7.6}$ . Toutes les figures montrent seulement quatre points situés à  $Chi = 54.43^\circ$  et  $Phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$  et  $315^\circ$ . En sachant que l'angle entre la direction  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  est  $Chi = 54.43^\circ$  et que le passage d'un point vers un autre se fait par une rotation de  $Phi = 90^\circ$ , on comprend que ces points correspondent à une symétrie quadruple du plan (111). Par conséquent, on conclut que la structure cristalline est cube sur cube suivant la relation d'orientation :  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y(001)[010]//[010](001)MgO$ . Ces résultats sont en accord avec ceux de notre groupe obtenus précédemment, dans lesquels les films de Pt, [29]  $Pt_{1-x}Ir_x$ , [29] et  $Pt_{1-x}Ni_x$  [69] déposés sur le substrat de  $MgO(100)$  en utilisant la même méthode de déposition montrent la même relation d'orientation. Par ailleurs, on peut voir que dans la majorité des cas, ces quatre points ont une faible rotation de  $Phi = \pm 3^\circ$  par rapport à la position des points du film  $Pt_{90}Rh_{10}$ .

Cela est une évidence de la présence d'une relaxation par correspondance de domaines épitaxiés. [49] De plus, on constate que ces points sont très fins, ce qui indique que nos films ont une très bonne mosaïcité.

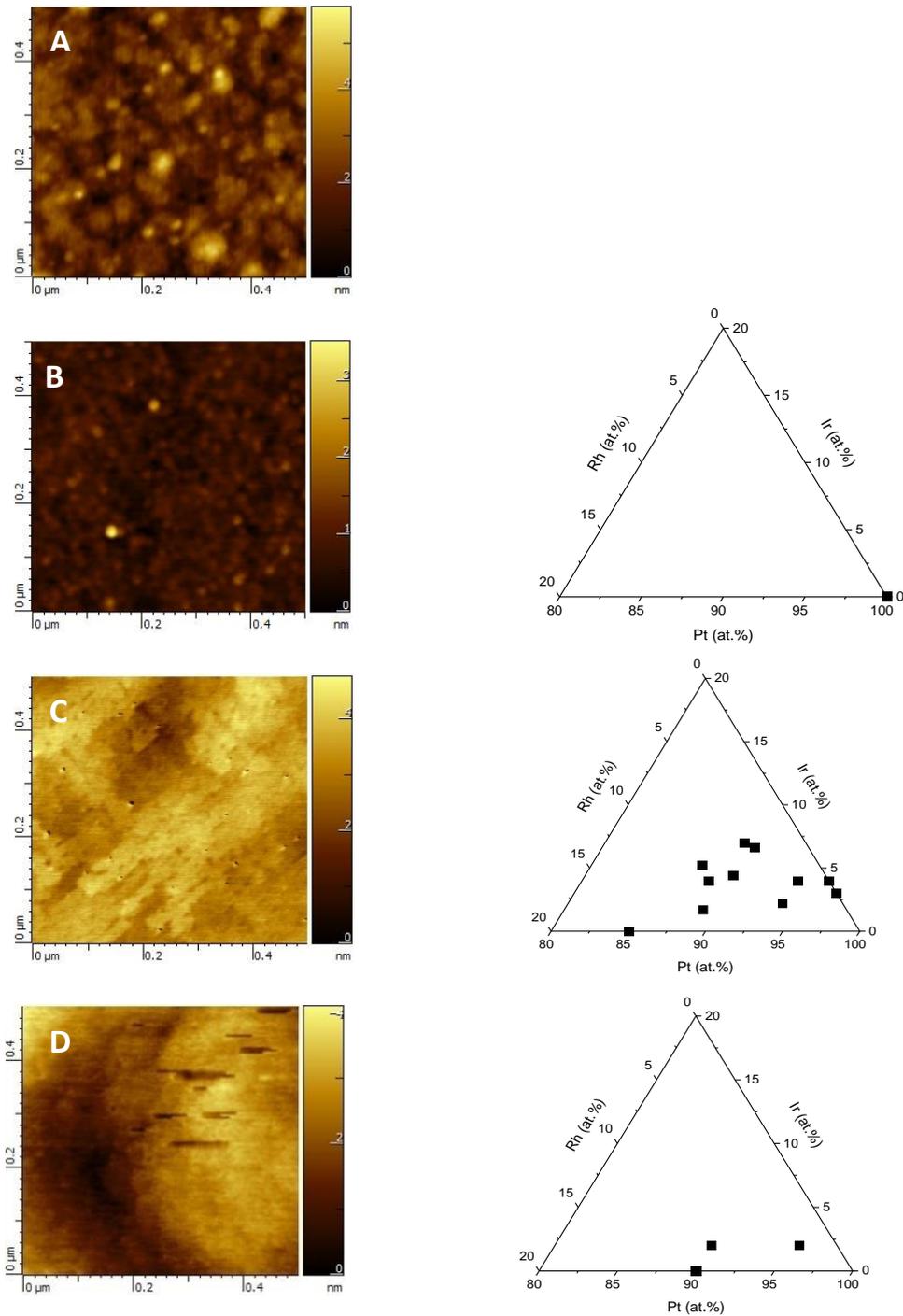


Figure 5.5 : Images AFM du substrat de MgO(100) et des films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés dessus par PLD à 600°C.

Images AFM (0.5µm x 0.5µm) des surfaces de : (A) substrat de MgO(100); (B), (C) et (D) des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . La composition des films ayant une morphologie similaire à celle des images AFM montrées dans la colonne de gauche est indiquée dans les diagrammes de composition ternaires montrés dans la colonne de droite.

Les travaux de Nicolas Sacréet *al.* ont montré qu'en alliant du platine avec une faible teneur d'iridium (~25 at.%) on favorise l'apparition des terrasses (100). [29] Ces terrasses sont les plus actives pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. [27] On s'est donc demandé si nos films présentaient de telles terrasses. La Figure 5.5 contient les images AFM du substrat de MgO(100) ainsi que ceux de toute la série des films déposés. À première vue, en tenant compte de l'épaisseur de ces films ( $14.7\text{nm} \pm 3.7$ ), on constate non seulement qu'ils sont continus, mais également que leur mode de croissance est celui de Stranski - Krastanov. De plus, à part le film Pt<sub>100</sub> (Figure 5.5-B), tous les autres films contiennent des terrasses dont certaines sont plates, perpendiculaires les unes avec les autres et ayant une largeur de  $10\text{nm} \pm 3$  (Figure 5.5-C), tandis que d'autres sont circulaires avec une largeur de  $25\text{nm} \pm 5$  (Figure 5.5-D). De telles morphologies sont liées à la couche tampon de nickel ainsi qu'aux éléments d'iridium et de rhodium ajoutés qui ont une plus grande affinité pour l'oxygène que le platine. [29, 69]

#### 5.2.1.2 Films de Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> déposés sur le substrat p-Si(100) :

Tout comme pour les films déposés sur des substrats de MgO(100), on s'est intéressé à l'orientation cristallographique des films déposés sur le substrat p-Si(100). Cependant, à part les pics typiques au substrat de silicium, les mesures de diffraction en mode  $\theta$ - $2\theta$  n'ont montré aucun pic associé aux films déposés. Nous avons donc décidé d'effectuer des mesures de diffraction en incidence rasante afin de maximiser le trajet des rayons X dans l'épaisseur du film. En effet, comme on l'a mentionné dans le chapitre (3), cette technique est fortement sensible à la diffraction des atomes qui se situent à quelques nanomètres seulement de la surface. Dans la Figure 5.6-A on présente quelques diagrammes de diffraction associés à certains de ces films déposés à 600°C. Contrairement à la mesure en mode Bragg-Brentano, tous les films montrent plusieurs pics de diffraction ce qui indique qu'ils sont polycristallins. En revanche, aucun de ces pics n'est caractéristique à la structure CFC du platine. Une analyse détaillée nous a conduit au fait qu'ils appartiennent à l'alliage binaire Pt-Si ayant une structure orthorhombique ( $a = 5.5675 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.5871 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9275 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (JCPDS 27-1402)). M. Jacob *et al.* ont montré que le platine peut diffuser dans le substrat p-Si(100) jusqu'à des profondeurs de  $\sim 200\mu\text{m}$  lors d'un recuit à des températures autour de 700°C pendant 60 min. [37] Par conséquent, nos résultats ne sont pas étranges, car la température et le temps de déposition que nous avons utilisés, soit 600°C et 75min, sont très proches de ces valeurs.

Les images AFM obtenues montrent que tous les films ont une morphologie similaire à celle présentée dans la Figure 5.6-C, caractérisée par une agglomération de grains ayant des formes

cubiques, tétraédriques ou pyramidales et dont la taille est autour de 70nm. Ceci nous indique que le mode de croissance de ces films est celui de Volmer – Weber.

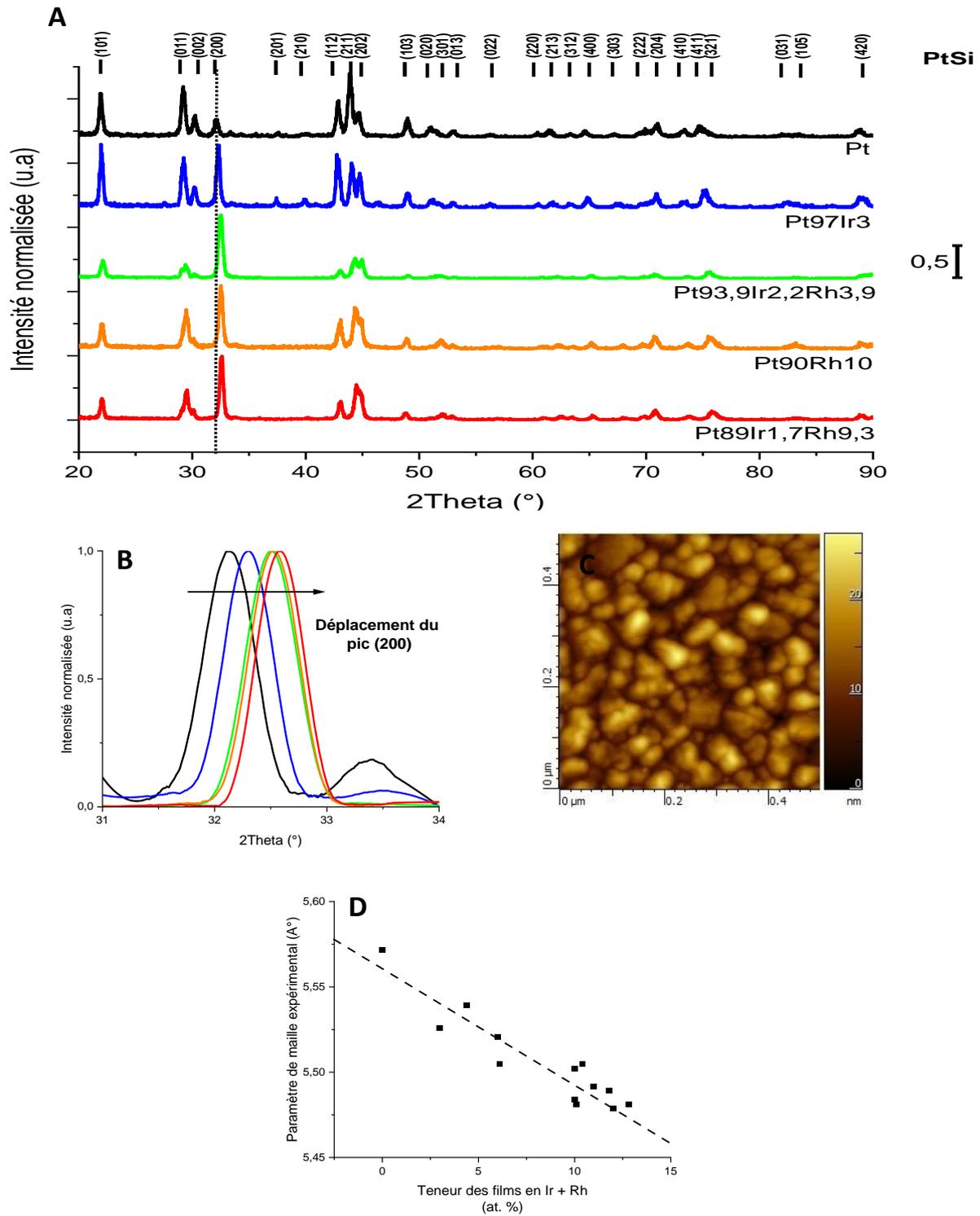


Figure 5.6 : Résultats expérimentaux des films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 600°C

(A) Diagrammes de diffraction en incidence rasante de quelques films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . La ligne verticale discontinue a été ajoutée afin de permettre au lecteur de visualiser le déplacement du pic (200) du PtSi. Les différents plans cristallographiques (hkl) mentionnés correspondent au système PtSi. (B) Diagrammes de diffraction des mêmes films, mais limités à une région  $2\theta$  située autour de leur pic (200). Il faut préciser que les couleurs des courbes des films sont les

mêmes que celles sur la Figure (A). (C) image AFM (0.5µm x 0.5µm) du film Pt<sub>97</sub>Ir<sub>3</sub>. (D) Variation du paramètre du réseau expérimental en fonction de la teneur de ces films en Ir+Rh (at. %). La ligne discontinue a été ajoutée afin de permettre au lecteur de voir que le paramètre de maille varie linéairement avec la teneur des films en Ir+Rh (at.%).

Par ailleurs, on peut voir sur la Figure 5.6-A qu'en changeant la composition des films, les pics ont tendance de se décaler vers des angles plus élevés. Afin de montrer clairement ce déplacement, on représente sur la Figure 5.6-B le pic (200) de ces films. J. Lindroos *et al.* ont étudié la diffusion du nickel dans le silicium et ont trouvé que le Ni a une vitesse de diffusion très élevée à des températures autour de 700°C. [38] L. Marot *et al.* ont montré qu'il est possible de former des alliages binaires à base de siliciures de rhodium par pulvérisateur magnétique à des températures de déposition entre 300 et 900°C. [42] A. Rodriguez *et al.* ont trouvé que l'iridium peut également diffuser dans le silicium jusqu'à une profondeur de ~50nm pour un temps de recuit très faible (~1min) et à des températures autour de 900°C. [39] Tous ces résultats prouvent que le décalage des pics observés est dû à la formation de différents siliciures de différentes compositions, tels que : (PtSi)<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>, (PtSi)<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, (PtSi)<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, et (PtSi)<sub>1-x-y-z</sub>Ni<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>Rh<sub>z</sub>. Par conséquent, afin de bien comprendre l'effet de la composition chimique des films préparés sur le déplacement des pics de diffraction, on présente sur la Figure 5.6-D la variation du paramètre de maille expérimental, calculée par l'ÉQUATION 2.5 à partir de la position du pic (200), en fonction de la teneur totale de l'alliage en iridium et en rhodium (Ir+Rh) exprimée en at.%. On constate qu'en augmentant cette teneur, le paramètre de maille diminue linéairement. Ceci est une indication de la formation d'une solution solide à base de siliciures complexes. Autrement dit, la diffusion du Pt, Ir et Rh dans le silicium à haute température empêche la formation d'une interface nette entre le film déposé et le substrat, contrairement à ce qui a été observé avec les films déposés sur le substrat de MgO(100) où on a eu des interfaces substrat-film abruptes.

### 5.2.2 Effets de la température de déposition:

Afin d'étudier l'effet de la température de déposition des films à base de l'alliage ternaire Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> sur leurs propriétés physicochimiques, on s'est intéressé dans cette seconde partie à deux températures de déposition : 500 et 600°C. Pour ce faire, on a déposé une série de films à 500°C, sur les substrats de MgO(100) et p-Si(100), ayant des compositions chimiques et épaisseurs proches à celles des films déposés à 600°C lors de la précédente étude (voir Figure 5.7). Un tel choix a pour but de s'assurer que le seul effet dominant entre ces films est la température. Puis, on a fait une comparaison entre eux.

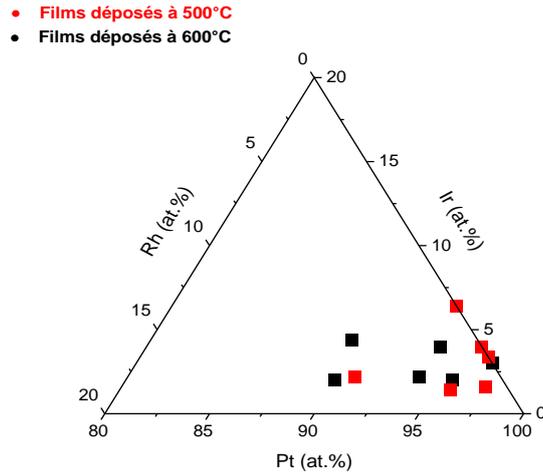


Figure 5.7 : Liste des compositions chimiques des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposées par PLD à 500 et 600°C

Composition des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur les substrats de MgO(100) et p-Si(100) à 500°C (carrés rouges) et 600°C (carrés noirs). Les mesures de composition ont été faites par EDX.

### 5.2.2.1 Films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat de MgO(100) :

Les Figures 5.8-A et 5.8-B présentent, respectivement, les figures de pôle des films  $Pt_{97}Ir_3$  et  $Pt_{96}Ir_4$  déposés sur du MgO(100) à 500 et 600°C. On constate que la diminution de la température de 100°C n'a aucun impact sur la croissance épitaxiale cube-sur-cube. Des résultats similaires ont été observés pour tous les autres échantillons déposés à 500°C. Des mesures XRD en mode  $\theta$ -2 $\theta$  des films déposés à 500°C montrent un seul pic de diffraction attribué au plan (200) du film  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  (Figures non montrées). La position de ce pic varie avec la composition chimique des films. On conclut une nouvelle fois qu'on a pu former une solution solide épitaxiale. En revanche, les images AFM de ces films (Figure 5.8-C et 5.8-D) montrent clairement que la baisse de température cause une discontinuité des films et donc le mode de croissance est passé de Stranski – Krastanov vers celui de Volmer– Weber. Ce changement de morphologie devrait avoir un impact direct sur la densité des films. Afin de vérifier cette hypothèse, on a effectué des mesures de réflectométrie pour tous les échantillons déposés à 500 et 600°C.

La Figure 5.8-E représente la variation de la densité volumique mesurée expérimentalement à partir de l'ÉQUATION 3.1 en fonction de la densité volumique théorique calculée par l'ÉQUATION 2.3. On constate que contrairement aux films préparés à 600°C où les densités expérimentales et théoriques sont proches les unes des autres, les films déposés à 500°C montrent un déplacement vers de faibles densités. Par conséquent, il est clair que ces résultats sont en accord avec les images AFM. Des mesures de résistance des films ont montré que les films déposés à 500°C sont plus résistifs que ceux déposés à 600°C. Cette augmentation de la résistance peut être expliquée par le fait que les électrons sont bloqués dans l'îlot où ils se trouvent et donc ne peuvent pas passer vers un

îlot voisin. Autrement dit, ils sont confinés. Il faut noter que des résultats similaires ont été déjà observés par d'autres groupes, mais pour des systèmes différents, soit l'acier inoxydable [57] et l'iridium [58].

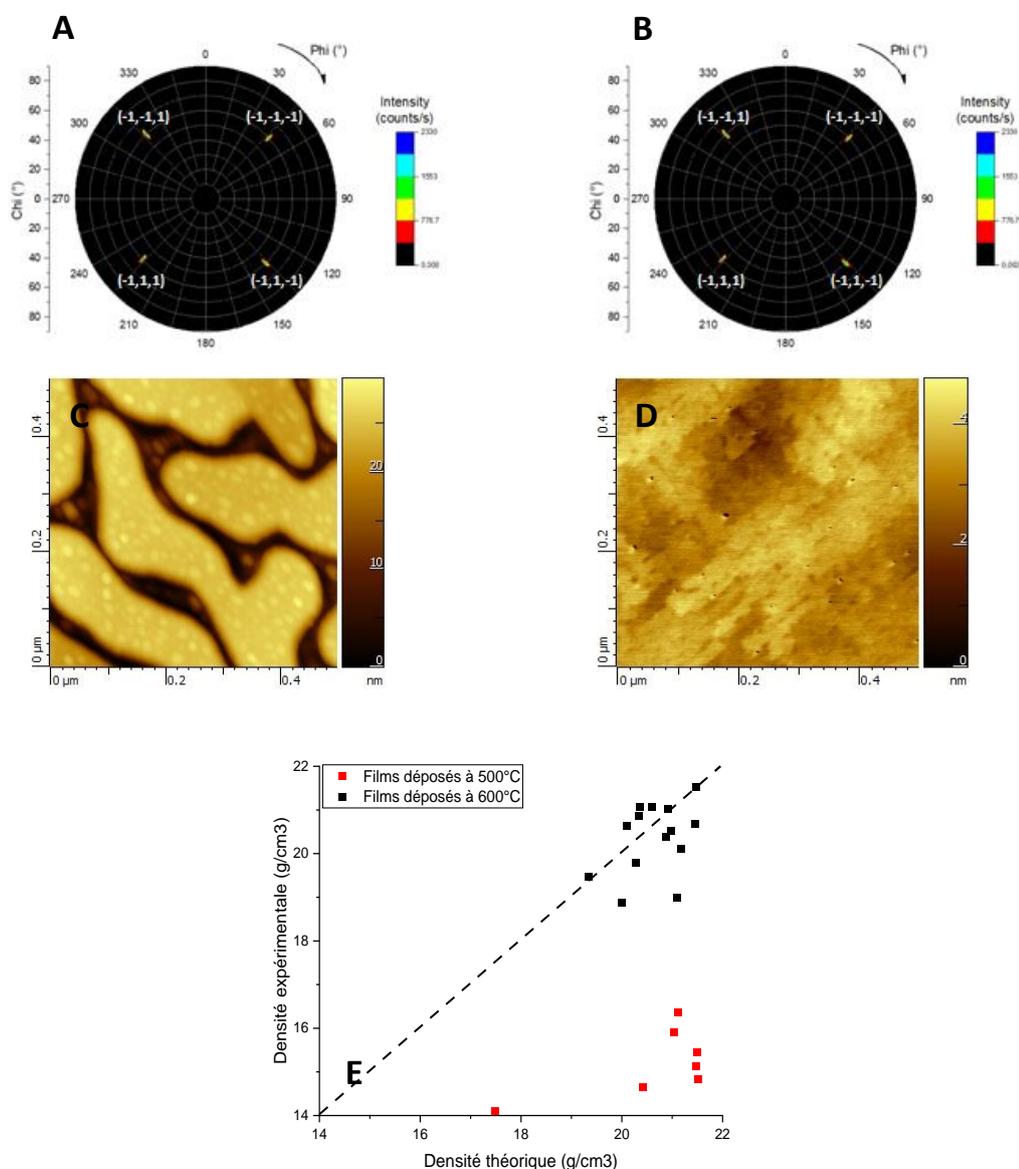


Figure 5.8 : Comparaison entre les résultats des films  $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$  déposées par PLD sur le substrat de  $MgO(100)$  à 500 et 600°C

(A) et (B) représentent les figures de pôle du  $Pt_{96}Ir_4$  et  $Pt_{97}Ir_3$  déposés sur le substrat de  $MgO(100)$  à 500°C et 600°C, respectivement. (C) et (D) sont leurs images AFM ( $0.5\mu m \times 0.5\mu m$ ). (E) montre la variation de la densité volumique mesurée expérimentalement en fonction de la densité volumique théorique des films déposés à ces deux températures. Les points noirs, rouges et le trait discontinu représentent, respectivement, les densités expérimentales des films déposés à 500°C et 600°C, et leurs densités théoriques calculées par l'ÉQUATION 2.3.

Lors d'une étude faite par Andrew J. Francis *et al.*, une série de films d'Au, Ag, Cu et Pt ont été déposés par PLD sur les substrats de  $MgO(100)$ ,  $SrTiO_3(100)$  et  $LaAlO_3(100)$  à des températures entre 25 et 600°C. [48] Ils ont constaté qu'en augmentant la température de déposition, la croissance

épitaxiale et le mode de croissance tridimensionnelle sont favorisés. Cependant, nos résultats contredisent les leurs, bien que nos films soient à base de platine obtenus par la même technique de déposition. En effet, tel qu'on vient de le voir, une baisse de la température de déposition de 100°C n'a non seulement pas eu d'effet sur la croissance épitaxiale des films, mais a aussi causé une discontinuité des films. On pense que, en plus de la couche tampon du nickel, la présence de l'iridium et du rhodium puisse être la cause de cette divergence entre les résultats de nos deux études. Une étude plus approfondie serait nécessaire.

### 5.2.2.2 Films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat p-Si(100) :

Pour ce qui est des films déposés sur le substrat p-Si(100) à 500°C, tous les échantillons montrent seulement 5 pics de diffraction qui sont différents de ceux observés dans les films déposés à 600°C. Ces pics sont situés à  $2\theta = 40.082, 46.563, 67.821, 81.619$  et  $86.196^\circ$ , et correspondent respectivement aux plans cristallographiques (111), (200), (220), (311) et (222) du platine (voir Figure 5.9-A). Cela nous indique qu'à 500°C on a pu obtenir du platine polycristallin dont l'interface avec le substrat p-Si(100) est abrupte, contrairement à ce qu'on a vu avec les films déposés à 600°C. Pour confirmer cela, on a mesuré la densité de tous les films déposés à ces deux températures. On peut voir sur la Figure 5.9-B que tous les films ont des densités proches de celle du système Pt-Si (12.40 g/cm<sup>3</sup>), toutefois, celles des films déposés à 500°C sont plus élevées, mais largement inférieures à la densité du platine (21.45 g/cm<sup>3</sup>). Un tel résultat contredit la possible formation d'une interface abrupte entre les films déposés et le substrat p-Si(100) à 500°C. Cela nous a emmené à obtenir les images AFM de ces films (figures non montrées, mais similaires à la Figure 5.6-C) et de mesurer leur rugosité. Dans la Figure 5.9-C on voit clairement que tous les films sont fortement rugueux. D'après, Naci Kuragan [57] et Nicola A. Pfister *et al.* [58], la morphologie des films a un impact direct sur leur densité. Par conséquent, on conclut que non seulement ces faibles densités sont dues à la morphologie de ces films, mais aussi que les densités élevées des films déposés à 500°C par rapport à ceux déposés à 600°C est causée par la formation d'une interface abrupte entre les films et le substrat p-Si(100).

Par ailleurs, on peut voir également sur la Figure 5.9-A que le pic (200) du platine se déplace vers les angles plus élevés. Ceci est une forte indication de la formation d'une solution solide polycristalline à base de l'alliage  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ . En se basant sur la deuxième loi de Fick (ÉQUATION 2.2), cela s'explique par le fait que lors des dépôts effectués à 500°C pendant un temps de 75min, les atomes de Pt, Ni, Ir et Rh ont beaucoup moins d'énergie et de temps, pour pouvoir diffuser dans le substrat de silicium et former des siliciures, contrairement aux dépositions faites à 600°C.

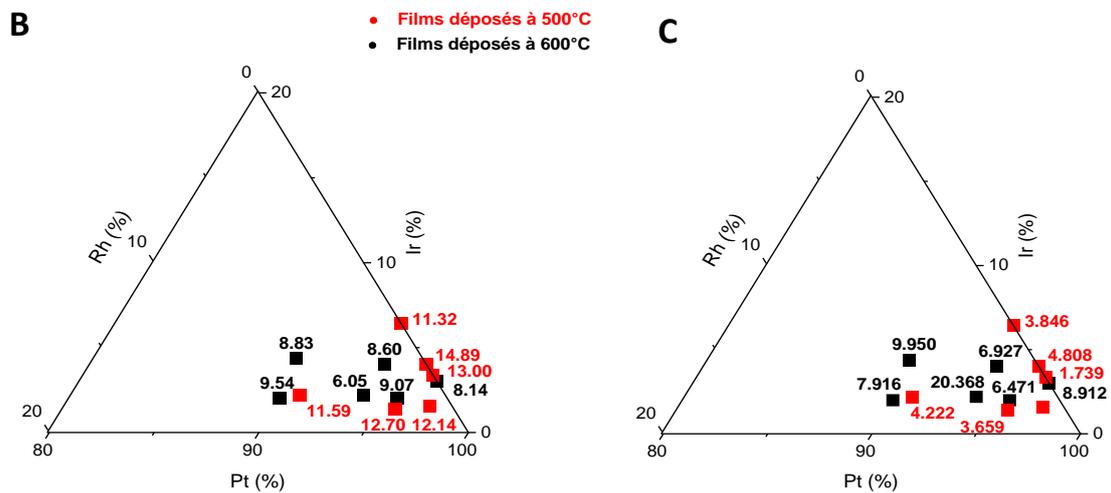
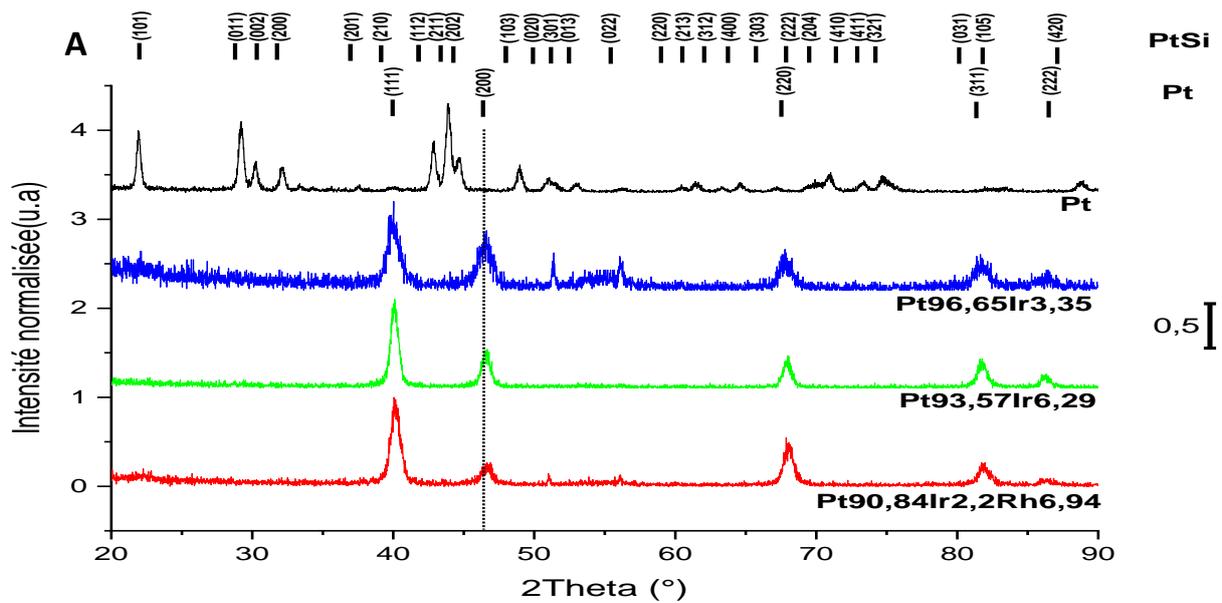


Figure (5.9) : Diagrammes de diffraction en incidence rasante, mesures de densité et de rugosité des films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur les substrats p-Si(100) à 500°C et 600°C

(A) GIXRD de quelques films  $Pt_{96.65}Ir_{3.35}$ ,  $Pt_{93.7}Ir_3$ ,  $Pt_{90.84}Ir_{2.2}Rh_{6.9}$  déposés sur le substrat p-Si(100) à 500°C et celui de  $Pt_{100}$  à 600°C sur le même substrat. La ligne verticale discontinue a été ajoutée afin de permettre au lecteur d'identifier le déplacement du pic (200) du platine. Les différents plans (hkl) mentionnés sont ceux du Pt et du PtSi. (B) et (C) montrent les densités de ces films (en  $g/cm^3$ ) et leur rugosité mesurée par AFM (en nm), respectivement.

Plusieurs des films déposés à 500°C et 600°C sur le substrat de p-Si(100) ont un comportement résistif. Pour expliquer cet état de fait, on a fait appel à la littérature. Il a été montré dans plusieurs travaux que la déposition du Pt-Si sur du p-Si(100) forme un contact de type Schottky, [40-41] qui peut être défini comme étant une barrière de potentiel qui se crée à l'interface métal-semiconducteur lorsque ces derniers sont mis en contact. Cette barrière de potentiel bloque le déplacement libre des électrons. Somayeh Gholami *et al.* ainsi que S. Zhu *et al.* ont trouvé non seulement que cette barrière possède une énergie qu'ils ont respectivement estimée à  $\sim 0.2$  et  $0.9$

eV, mais aussi qu'elle n'est pas homogène. [40-41] De plus, Somayeh Gholami *et al.* ont pu former du siliciure de platine lors d'un recuit de 30min à 470°C d'une couche de Pt déposée sur du silicium par faisceau d'électrons. [40] Par conséquent, la résistivité observée dans nos films déposés à 500 et 600°C peut être expliquée par le fait qu'un contact de type Schottky est présent à l'interface film-substrat et/ou au niveau des joints de grains. Cependant, contrairement aux diagrammes de diffraction des films déposés à 600°C où on peut voir clairement les pics associés au système Pt-Si, ce ne sont pas tous les films déposés à 500°C qui montrent ces mêmes pics. En effet, les diffractogrammes de certains films déposés à 500°C, notamment  $Pt_{96.65}Ir_{3.35}$  et  $Pt_{90.84}Ir_{2.2}Rh_{6.94}$ , montrent la présence de faibles pics situés à 51.561 et 60.263° qui correspondent aux plans (301) et (022) du système Pt-Si, respectivement (voir Figure 5.9-A). Des techniques de caractérisation permettant la détection des contacts Schottky à l'échelle nanométrique, tel que la Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM) et le Courant Induit par Faisceau d'Électrons (EBIC) seraient requises pour confirmer la présence du contact Schottky dans nos films, ce qui dépasse le cadre de ce travail.

## 5.3 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES :

Après avoir présenté toutes les caractérisations physiques effectuées sur nos films, il est nécessaire de confirmer les résultats trouvés par des mesures électrochimiques. De plus, l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque sur ces films sera également présentée. Pour cela, cette section est divisée en deux parties : (i) effet de la composition chimique des films déposés sur les substrats de MgO(100) et de p-Si(100) à 600°C; et (ii) effet de la température de déposition (500 et 600°C) des films déposés sur le substrat de p-Si(100). On tient à préciser que tous les courants mentionnés ci-dessous sont normalisés par l'ECSA, calculée en suivant la méthode présentée dans le chapitre (2).

### 5.3.1 Effet de la composition chimique :

#### 5.3.1.1 Films de $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ déposés sur le substrat de MgO(100) :

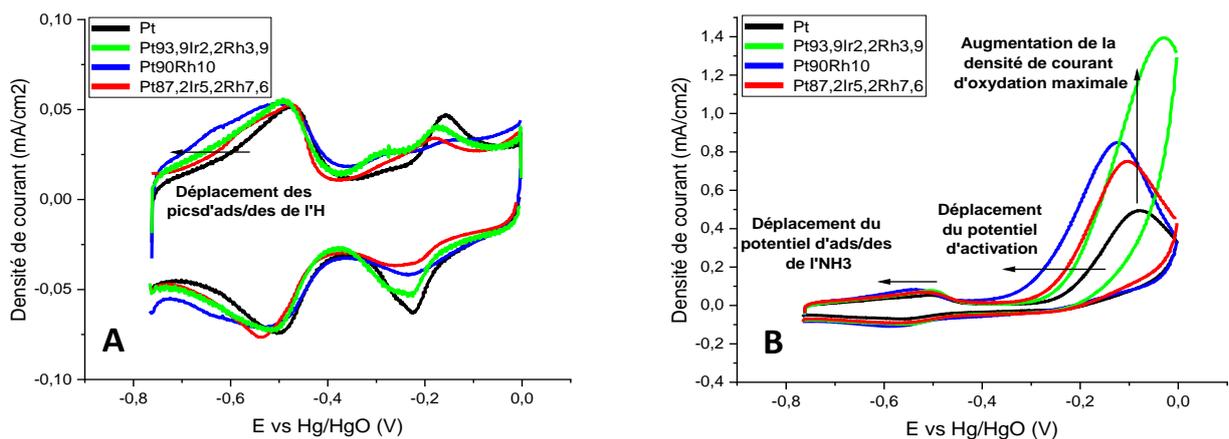


Figure 5.10 : Voltammogrammes cycliques de quelques films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  orientés (100) et déposés par PLD sur des substrats de MgO(100) à 600°C

(A) VC de quelques films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C, (B) VC de ces films dans 0.2M NaOH + 0.1M  $NH_3$  à 25°C. Les déplacements du potentiel d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de l'ammoniaque, du potentiel d'activation, et l'augmentation de la densité de courant d'oxydation maximale sont indiqués dans ces figures.

- **Caractérisation électrochimique de la surface des électrodes :**

Afin de confirmer l'orientation cristallographique de nos films suivant le plan (100) et la formation d'un alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  telle qu'on l'a observée par la diffraction des rayons X, des mesures VC ont été effectuées dans une solution électrolytique composée de 0.1M de NaOH.

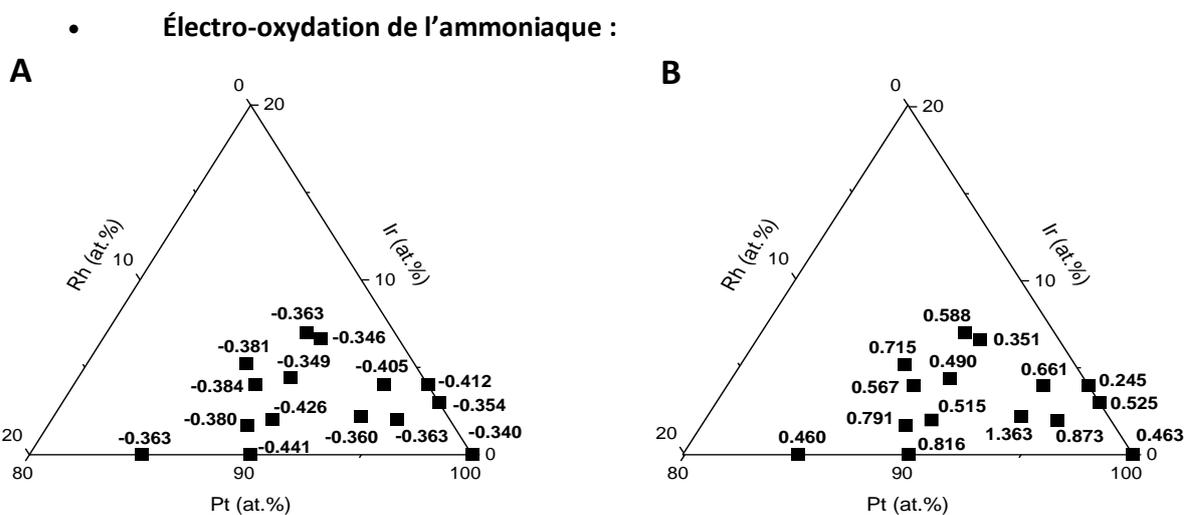
Dans le cas de la VC du film de Pt<sub>100</sub>(100) (Figure 5.10-A), deux pics distincts peuvent être observés lors d'un balayage positif qui se situent à : -0.47V, -0.28V et -0.16V vs Hg/HgO. Ces derniers sont attribués à la désorption de l'hydrogène des larges terrasses (100), à l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> sur différents sites et à une caractéristique typique du Pt(711), respectivement. [29] De plus, le pic situé à -0.47V vs Hg/HgO est accompagné d'un épaulement qui est associé à la désorption de l'hydrogène des marches (100). [29]

On présente dans la même figure les VC de quelques films à base de l'alliage ternaire Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> orientés (100). On peut clairement voir : (i) l'intégralité des pics mentionnés ci-dessus sans la contribution de pics additionnels, (ii) le taux relatif des sites (100) est similaire à celui du film de Pt<sub>100</sub>(100) (42% ± 2 de marches (100) et 58% ± 2 de terrasses(100), calculés à partir des pics de désorption de l'hydrogène en suivant la méthode utilisée par Nicolas Sacré *et al.* [29]), et (iii) ces pics associés à la désorption de l'hydrogène sont légèrement décalés vers des potentiels négatifs suite à l'ajout de l'iridium et du rhodium dans ces films. [29] Le décalage des pics de désorption de l'hydrogène se fait d'une façon graduelle au fur et à mesure que la teneur en Ir+Rh at.% augmente, jusqu'à atteindre un déplacement maximal obtenu pour le film Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>. Pour des teneurs en Ir+Rh at.% plus élevées que 10 at.%, le déplacement des pics de désorption de l'hydrogène devient moins important. En sachant qu'il a été reporté dans plusieurs travaux que les pics correspondant à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les films d'iridium et de rhodium se situent à des potentiels plus négatifs, [26, 29, 84] dues aux faibles énergies d'adsorption de l'hydrogène sur la surface de ces deux métaux par rapport au platine, [103] alors on déduit que le décalage observé dans nos films n'est pas linéairement proportionnel aux compositions chimiques de l'alliage étudié dû à la formation d'une solution solide responsable de la modification du niveau énergétique de la sous couche "d" du platine. [29, 85, 86]

Par ailleurs, en faisant des VC à fenêtre de potentiel de plus en plus positive (figures non montrées), on a pu voir que ces pics sont préservés, en termes de potentiel et d'intensité de courant même à des potentiels élevés, là où les ions d'hydroxyle et d'oxygène peuvent s'adsorber et se désorber.

Par conséquent, on peut conclure que tous nos films : (i) sont orientés (100), (ii) forment une solution solide monophasée, et (iii) ont une bonne stabilité structurale. Cependant, pour ce qui est de leur homogénéité, des mesures XPS sont requises. En effet, il est connu que l'iridium et le rhodium sont deux éléments ayant une forte affinité pour l'oxygène et donc il y a une possibilité d'avoir un enrichissement de ces éléments près de l'interface substrat/film. On pourrait également observer un enrichissement à l'interface film/air en raison des différences entre les énergies de

surface de ces éléments. En revanche, cela peut être exclu pour l'alliage binaire  $Pt_{1-x}Ir_x$ , Nicolas Sacré *et al.* n'ayant pas observé un tel enrichissement lors de leur mesure XPS. [29]



**Figure 5.11 : Potentiels d'activations et densités de courant maximales de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque obtenus sur les films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$  orientés (100) et déposés par PLD sur le substrat de  $MgO(100)$  à  $600^\circ C$**

**(A) Potentiel d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$  obtenus dans 0.1M de NaOH à  $25^\circ C$ , (B) densités de courant maximales de ces films dans 0.2M de NaOH + 0.1M de  $NH_3$  à  $25^\circ C$ .**

Pour étudier l'effet de la composition chimique des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x}Ir_xRh_y$  sur l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, on a enregistré des VC dans un électrolyte composé de 0.2M de NaOH et 0.1M de  $(NH_4)_2SO_4$ .

Dans la Figure 5.10-B on présente les VC de quelques films orientés (100). À première vue, on constate immédiatement que la totalité de ces films montrent seulement deux pics anodiques localisés autour de -0.5V et -0.08V vs Hg/HgO. Il a été montré dans la littérature que dans le cas du platine (100), ces pics correspondent respectivement aux réactions d'adsorption/déprotonation [90] et d'oxydation de l'ammoniaque sur le plan (100). [27-28] De plus, en variant la teneur en Ir+Rh at.%, la position du premier pic se déplace vers les potentiels plus négatifs, ce qui est compatible avec les données précédentes montrant la formation d'une solution solide. [29] Cela reste valide pour l'intégralité des films déposés.

D'autre part, pour ce qui est du second pic, on peut voir que les films contenant de l'iridium et du rhodium affichent un potentiel d'activation plus négatif que celui du  $Pt_{100}(100)$ , mais également une densité de courant anodique supérieure à celle du  $Pt_{100}(100)$ . Ces observations sont valides pour la très grande majorité des films qui contiennent de l'iridium et du rhodium (voir Figures 5.11-A et

5.11-B). On peut constater dans ces figures qu'une densité de courant maximale près de  $1.4 \text{ mA/cm}^2$ , soit 3 fois celle du  $\text{Pt}_{100}(100)$ , et un potentiel d'activation de  $-0.441 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgO}$ , soit une réduction de  $0.111 \text{ V}$  par rapport au  $\text{Pt}_{100}(100)$ , sont atteints pour les films de  $\text{Pt}_{93.9}\text{Ir}_{2.2}\text{Rh}_{3.9}$  et  $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ , respectivement. Un tel comportement est dû à : (i) l'orientation cristallographique de ces films, [28-29] (ii) la présence de larges terrasses, [37] (iii) la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine ; [29, 85, 86] et (iv) la non-désactivation des sites actifs de platine due à l'adsorption des ions  $\text{OH}^-$  sur les atomes de rhodium, connus pour leur forte affinité pour les ions hydroxyle. [30]

### 5.3.1.2 Films de $\text{Pt}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Rh}_y$ déposés sur le substrat p-Si(100) :

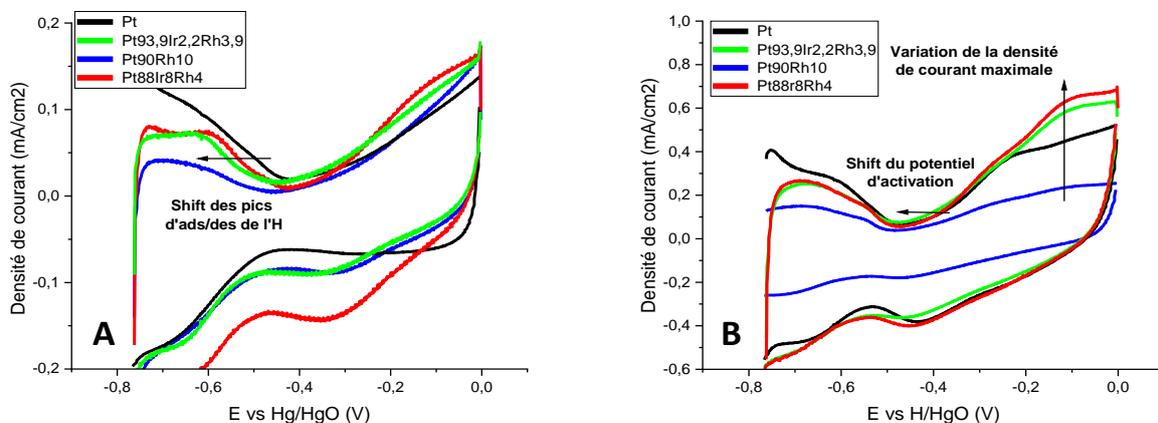


Figure (5.12) : Voltammogrammes cycliques de quelques films polycristallins du système ternaire  $\text{Pt}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Rh}_y$  déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à  $600^\circ\text{C}$

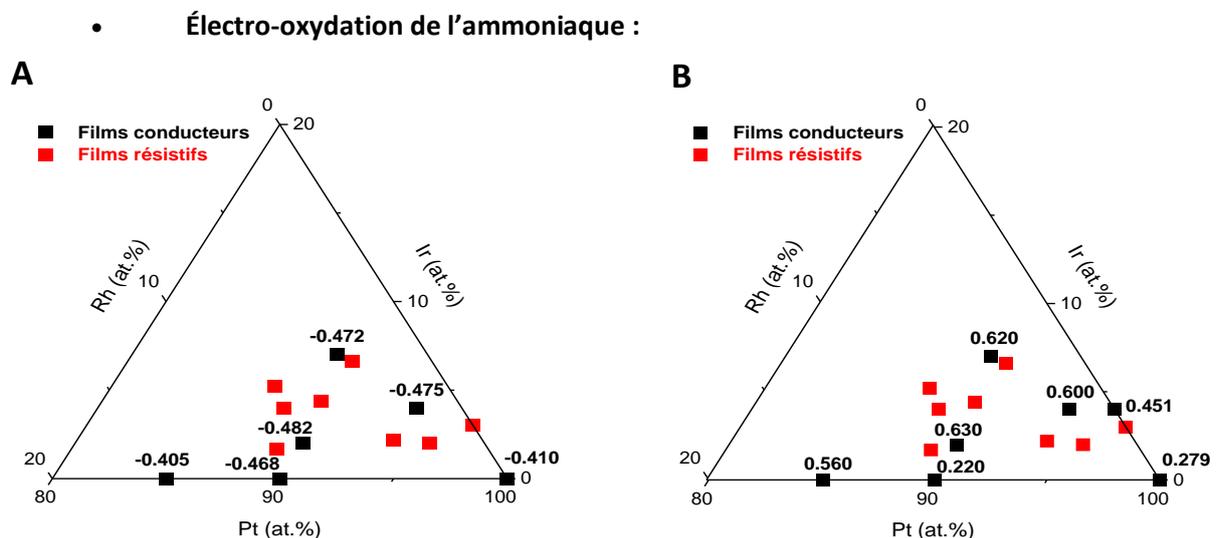
(A) VC de quelques films du système ternaire  $\text{Pt}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Rh}_y$  obtenus dans  $0.1 \text{ M NaOH}$  à  $25^\circ\text{C}$ , (B) VC de ces mêmes films dans  $0.2 \text{ M NaOH} + 0.1 \text{ M NH}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ . Le déplacement des pics d'adsorption/désorption d'hydrogène, du potentiel d'activation et de la densité du courant maximale sont indiqués dans ces figures.

- **Caractérisation électrochimique de la surface des électrodes :**

Des mesures VC dans  $0.1 \text{ M NaOH}$  ont montré que plusieurs films étaient résistifs (voir Figure 5.13), ce qui confirme les mesures de résistivités faites auparavant. De fait, dans ce qui suit, on va s'intéresser seulement aux films conducteurs.

Tout d'abord, on peut voir d'après la Figure 5.12-A que la forme des VC est différente de celle des films déposés sur le substrat de  $\text{MgO}(100)$ . De plus, des calculs d'ECSA ont montré que ces films ont une surface active  $\sim 2-5$  fois plus faible à celle des films déposés sur le substrat de  $\text{MgO}(100)$ . Ces deux observations nous indiquent : (i) la formation d'un alliage différent de l'alliage ternaire  $\text{Pt}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Rh}_y$ , et/ou (ii) la présence d'une résistance interne qui est probablement due à la structure

granulaire des films et aux barrières Schottky. Par ailleurs, on peut voir à partir de la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène (entre -0.8V et -0.4V vs Hg/HgO) la présence d'un pic unique et très large. Ce dernier peut être attribué à la présence des marches et terrasses orientées (100), dont la contribution relative est presque similaire. [27-29] On peut observer également qu'en variant la teneur en Ir+Rh at.%, ce pic se déplace faiblement vers les potentiels négatifs, due à la faible teneur en Ir+Rh at.%. [29] Ces deux derniers points nous informent que : (i) nos films ont une certaine orientation suivant le plan (100), et (ii) une solution solide à base de siliciures complexes s'est formée. Tous ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par GIXRD (Figure 5.6-A) dans lesquelles on a pu voir la formation de siliciures complexes polycristallins à base de PGM ayant une forte orientation suivant le plan (200) et dont la position des pics se déplaçait en fonction de la teneur en Ir+Rh at.%.



**Figure (5.13) :** Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films polycristallins de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur des substrats dep-Si(100) à 600°C

(A) Potentiels d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque des films obtenus dans 0.2M NaOH + 0.1M  $NH_3$  à 25°C (en V vs Hg/HgO). (B) densités de courant maximales (en mA/cm<sup>2</sup>) de ces mêmes films. Les carrés en noir et rouge représentent respectivement les films conducteurs et résistifs.

Afin d'évaluer l'activité catalytique de ces films envers la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, des VC faites dans 0.2M de NaOH + 0.1M de  $NH_3$  ont été réalisées (Figure 5.12-B).

La totalité des films ont des VC différentes de celles des films à base de l'alliage ternaire de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  orientés (100) montrés précédemment ou rapportés dans la littérature, [27-29, 81-84] dont le pic d'oxydation principal a une forme d'une cloche. On peut voir aussi que presque tous ces films ont un potentiel d'activation plus négatif (Figure 5.13-A), ainsi qu'un courant anodique plus important que celui du siliciure de platine (Figure 5.13-A). On peut constater dans ces figures qu'un

potentiel d'activation de -0.482V vs Hg/HgO, ce qui correspond à une réduction de 0.142V et 0.082V par rapport aux films Pt<sub>100</sub> déposés sur MgO(100) et p-Si(100), respectivement, ainsi qu'une densité de courant maximale qui dépasse 0.600 mA/cm<sup>2</sup>, soit 34% et 150% plus élevée que celle des films de Pt<sub>100</sub> déposés sur MgO(100) et p-Si(100), respectivement, sont atteints par le film de Pt<sub>90</sub>Ir<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>. On interprète ces résultats par les quatre effets suivants: (i) l'orientation cristallographique préférentielle des films suivant le plan (200), [27-28] (ii) la formation de siliciures complexes à base de PGM; (iii) la présence d'une morphologie à base de cubes, tétraèdres et pyramides dont les facettes peuvent être orientées suivant le plan (100); [62, 84, 87] et (iv) la non-désactivation des sites actifs de platine due à l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> sur les atomes de rhodium, connus pour leur forte affinité pour les ions hydroxyle. [30]

Pour ce qui est du deuxième et troisième effet, cela nécessite des éclaircissements. En effet, on pense qu'en plus de l'iridium, du rhodium et du nickel, la présence du silicium dans ces alliages a un impact direct sur la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine, [85-86] mais cela nécessite des calculs DFT pour le confirmer. De plus, bien que les images AFM de ces films (voir Figure 5.6-C) ne montrent pas des terrasses similaires à celles des Figures 5.5-C et 5.5-D, leur morphologie est faite à base d'un mélange de cubes, tétraèdres ; et pyramides. Francisco J. Vidal-Iglesias *et al.* ont prouvé que les électrodes de platine ayant des nanoparticules de structure cubique étaient jusqu'à 7 fois plus actifs que ceux ayant d'autres formes [87] et que cela est dû principalement à l'orientation cristallographique des surfaces de ces cubes suivant le plan (100). [27-28]

Par ailleurs, on tient à préciser que, d'après notre connaissance, les résultats qu'on présente ici n'ont jamais été rapportés dans la littérature. Cependant, on peut trouver deux études intéressantes apparentées aux résultats présentés ici. En effet, Egilda P. Bonin *et al.* ont obtenu des VC associées à la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque ayant des formes similaires et des activités comparables aux nôtres lors de l'électrodéposition de platine, de rhodium, d'alliages binaires Pt-Ir et Pt-Rh et d'alliages ternaires Pt-Ir-Rh sur des électrodes en fibre de carbone. [30] D'après leur papier, ils mentionnent qu'avec de telles dépositions ils ont pu former des composites. Cela signifie deux choses : (i) soit les composites de type fibre de carbone/alliage à base des éléments du groupe de platine ont un effet similaire aux siliciures, ou (ii) il se pourrait qu'ils aient formé des carbures de platine près de la surface. Ceci reste à confirmer, car dans leur papier il n'y a ni de résultats de diffraction des rayons X ni des analyses de surface. D'autre part, Lili Zhu *et al.* ont trouvé que les composites à base de rhodium et de silicium améliorent la réaction d'évolution d'hydrogène par rapport au platine. [32] Bien que la réaction étudiée soit différente de celle qui nous intéresse dans ce travail, de tels matériaux ont montré une amélioration similaire à la nôtre. Mais là encore, on ne

sait pas si de tels résultats peuvent être dus à la formation : (i) d'un composite de type rhodium/silicium, ou (ii) des siliciures de rhodium. En effet, dans leur papier il n'ya ni de résultats d'XRD ni d'XPS. Par conséquent, ceci nécessite une étude plus détaillée.

### 5.3.2 Effets de la température de déposition:

Due à la faible conductivité des films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur le substrat de MgO(100) à 500°C, dans cette partie on va s'intéresser seulement aux films déposés sur le substrat p-Si(100) à 500 et 600°C.

#### • Caractérisation électrochimique de la surface des électrodes :

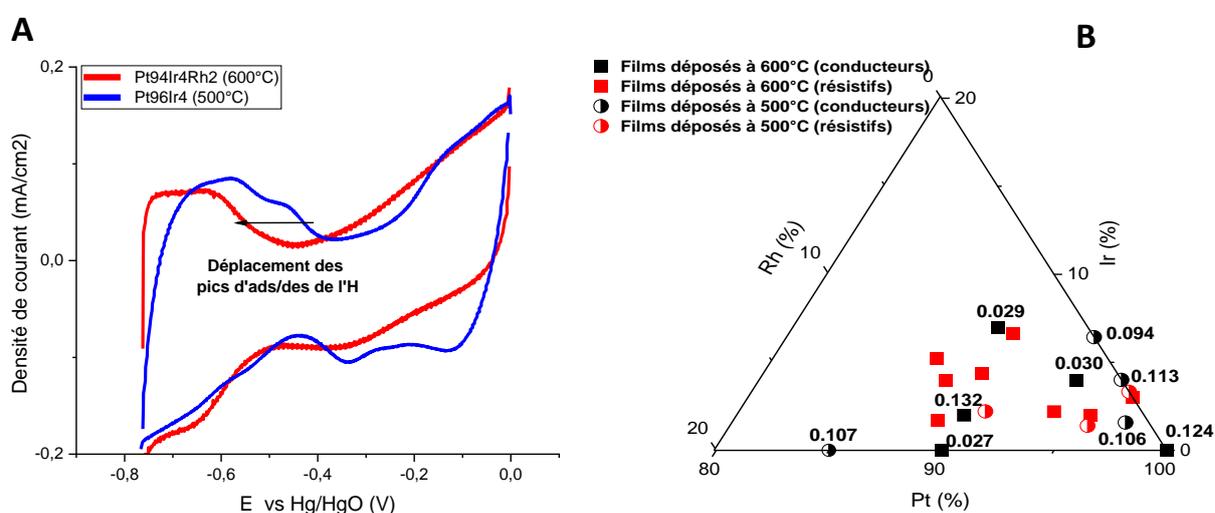


Figure 5.14 : Voltammogrammes cycliques et valeurs des surfaces électrochimiquement actives des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  polycristallins déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 500 et 600°C

(A) VC de quelques films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C. (B) ECSA de tous les films déposés (en  $cm^2$ ). Les cercles et les carrés correspondent aux films déposés à 500 et 600°C, tandis que les couleurs noir et rouge représentent les films conducteurs et résistifs, respectivement.

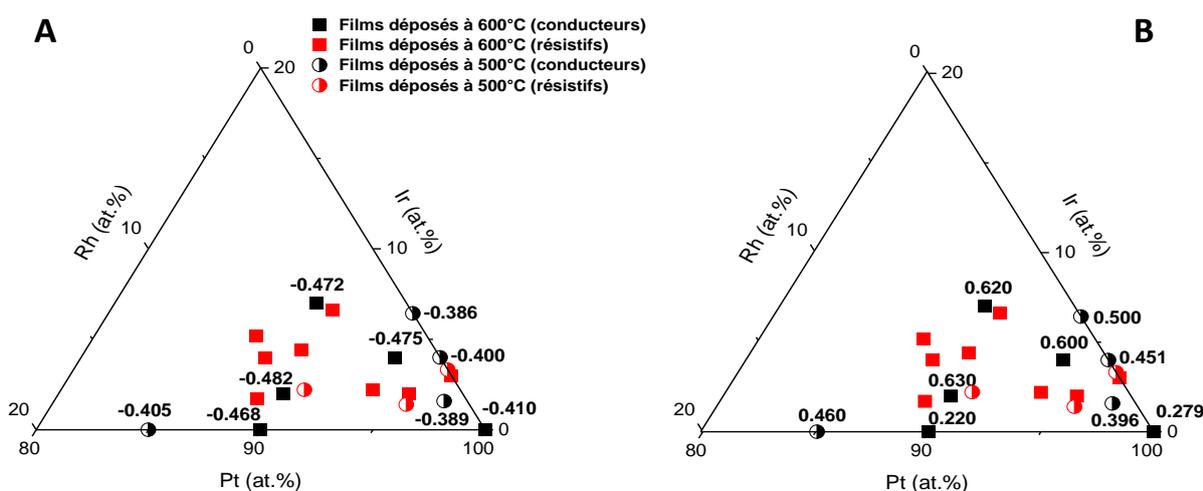
On peut voir dans la Figure 5.14-A qu'en termes de forme, les VC effectuées dans une solution de 0.1M de NaOH des films déposés à 500 et 600°C sur le substrat de p-Si(100) sont similaires. Par conséquent, leur large pic apparent dans la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène (entre -0.8V et -0.4V vs Hg/HgO) on l'attribue à la présence de marches et de terrasses orientées (100) sur la surface de ces films. Cependant, des calculs de l'ECSA (Figure 5.14-B) montrent que les films de platine polycristallins déposés à 500°C ont une surface active 2-5 fois plus importante que les siliciures de platine déposés à 600°C, à l'exception des films de  $Pt_{100}$  et  $Pt_{90}Ir_2Rh_8$ , bien que leurs images AFM et leur rugosité sont similaires à celle de la Figures 5.6-C. Pour répondre à cet état de fait, on rappelle que : (i) le phénomène d'adsorption/désorption de l'hydrogène concerne seulement

les métaux précieux, et (ii) dans un système PtSi, 50% des sites actifs de Pt sont remplacés par des sites inactifs de Si. Par conséquent, les faibles ECSA observées sur les films déposés à 600°C sont probablement dues à la formation de siliciures de platine, tel qu'on l'a vu sur les mesures de GIXRD de la Figure 5.9-A, mais avec un enrichissement de la surface par les atomes de Si et/ou Ni.

D'autre part, les VC des films déposés à 600°C montrent que les pics associés à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sont décalés vers des potentiels négatifs par rapport aux VC des films déposés à 500°C. Là encore, d'après les diffractogrammes des Figures 5.6-A et 5.9-A, seuls les films déposés à 600°C forment des siliciures. Ceci est une forte indication que le silicium a l'aptitude de modifier le niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine. [85-86]

Par ailleurs, peu importe la température de déposition choisie, les films peuvent être conducteurs ou résistifs (Figure 5.14-B). Ceci est probablement dû à la présence de contacts Schottky au niveau de l'interface film/substrat et/ou joints de grains. [40, 41]

• **Électro-oxydation de l'ammoniaque :**



**Figure 5.15 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films polycristallins à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés par PLD sur le substrat p-Si(100) à 500 et 600°C**

(A) Potentiels d'activation de la réaction d'électrooxydation de l'ammoniaque (en V vs Hg/HgO) des films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  obtenus dans 0.2M NaOH+ 0.1M  $NH_3$  à 25°C. (B) leurs densités de courant maximales (en mA/cm<sup>2</sup>). Les cercles et les carrés correspondent aux films déposés à 500 et 600°C, tandis que les couleurs noir et rouge représentent les films conducteurs et résistifs, respectivement.

Des mesures VC faites dans une solution composée de 0.2M de NaOH + 0.1M de  $NH_3$  nous montrent que les films déposés à 500°C ont un potentiel d'activation plus positif (Figure 5.15-A) et une densité de courant anodique maximale moins importante (Figure 5.15-B) par rapport aux films

déposés à 600°C, à l'exception du Pt<sub>100</sub> et Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>. Pour répondre à cela, on a fait appel aux résultats de GIXRD. En effet, bien que les films déposés à 500°C (fait à base d'alliages de PGM polycristallins) et que ceux déposés à 600°C (faits à base de siliciures de PGM polycristallins) ont deux structures cristallines différentes, soit respectivement CFC et orthorhombique, les diffractogrammes montrent que l'orientation cristallographique suivant le plan (200) est plus prononcée pour les films déposés à 600°C. Or, il est connu que le plan le plus actif pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque est celui de (100). [28] D'autre part, on peut voir également qu'une augmentation de la température de 100°C favorise la formation des siliciures. Ceci entraîne une forte modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine et donc une meilleure activité catalytique. [29] Pour ce qui est de la morphologie, les images AFM des films déposés à 500 et 600°C sont similaires et donc la différence observée ne peut être liée à cette raison.

## 5.4 CONCLUSION DU CHAPITRE:

Pour conclure ce chapitre, on tient à rappeler les points suivants :

- a- On a pu déposer par PLD des alliages à base de platine, d'iridium et de rhodium sur des substrats de MgO(hkl) et p-Si(100) à 500 et 600°C. La teneur maximale en Ir+Rh a été fixée à 15 at.%, due au fait que des travaux ont montré que ça permet d'améliorer l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque par rapport à l'électrode de platine. [29]
- b- Tous les films  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur le substrat de MgO(hkl) à 500 et 600°C sont caractérisés par : (i) une interface abrupte, (ii) une croissance épitaxiale cube-sur-cube suivant la relation d'orientation :  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y(001)[010]//[010](001)MgO$ , et (iii) ils forment une solution solide monophasée et homogène de structure CFC, et (iv) une surface contenant de larges terrasses.
- c- Les films de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur le substrat de p-Si(100) à 600°C forment des siliciures complexes et polycristallins, de structure orthorhombique. En revanche, ceux préparés à 500°C forment du  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  polycristallin de structure CFC avec une faible contribution de siliciures.
- d- La faible conductivité des films déposés à 500°C sur les substrats de MgO(hkl) est due à la présence d'îlots non connectés.
- e- La faible conductivité de certains des films déposés à 500 et 600°C sur des substrats de p-Si(100) est possiblement due à la formation de contacts Schottky au niveau de l'interface film-substrat et/ou des joints de grains.
- f- L'intégralité des films à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur les substrats de MgO(100) ont un potentiel d'activation plus négatif et une densité de courant maximale plus importante que le  $Pt_{100}$ . En outre, un potentiel d'activation minimal de -0.441V vs Hg/HgO et une densité de courant maximale de 1.363 mA/cm<sup>2</sup> ont pu être atteints pour les films de  $Pt_{90}Rh_{10}$  et  $Pt_{93.9}Ir_{2.2}Rh_{3.9}$ , respectivement.
- g- Les dépôts faits sur le substrat p-Si(100) ont conduit aux conclusions suivantes :
  - Les films préparés à 600°C, soit les siliciures, ont un potentiel d'activation plus négatif et une densité de courant maximale plus importante que le  $Pt_{100}$ , déposé à la même température, ainsi que les autres films déposés à 500°C, soit l'alliage ternaire polycristallin à base de PGM.
  - Par rapport aux films déposés sur du MgO(100), les siliciures et les PGM polycristallins ont un potentiel d'activation plus négatif et une densité de courant maximale comparable.
  - Nos mesures montrent qu'un potentiel d'activation minimal de -0.482V vs Hg/HgO et une densité de courant maximale de 0.630 (mA/cm<sup>2</sup>) ont pu être atteints pour le film  $Pt_{90}Ir_2Rh_8$ .

- h- Que ça soit pour les dépositions faites sur le substrat de MgO(100) ou p-Si(100), on a attribué l'amélioration de l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque à: (i) l'orientation cristallographique préférentielle des films suivant le plan (200), (ii) la présence de larges terrasses (cas des films orientés (100)) ou morphologies cubiques (cas des films polycristallins), (iii) la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine par le biais des différents éléments de l'alliage (iridium, rhodium, silicium et nickel); et (iv) la non-désactivation des sites actifs de platine due à l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> sur les atomes de rhodium, connus pour leur forte affinité pour les ions hydroxyle.
- i- En termes de rendement, parmi toute la série d'alliages qu'on a élaborés dans ce chapitre, on suggère que l'utilisation du film Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>(100) préparé à 600°C par PLD comme anode d'une pile à combustible est prometteur.
- j- Enfin, pour ce qui est de la stabilité de ces films, des mesures chrono-ampérométriques sont requises.

## **CHAPITRE 6**

# **ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR DES FILMS SANDWICHS Pt/Ir/Pt**

## 6 CONTENU DU CHAPITRE :

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent nous ont menés à étudier d'autres matériaux pour l'électro-oxydation de l'ammoniaque. En effet, dans ce qui suit, on présentera un nouveau type de films, plus exactement, les films sandwichs à base de couches minces Pt/Ir/Pt. De plus, l'organisation du chapitre sera similaire au cheminement suivi dans le chapitre précédent, c'est-à-dire : (i) caractérisations physiques (ii) caractérisations électrochimiques, et enfin (iii) une conclusion.

### 6.1 OBJECTIFS VISÉ :

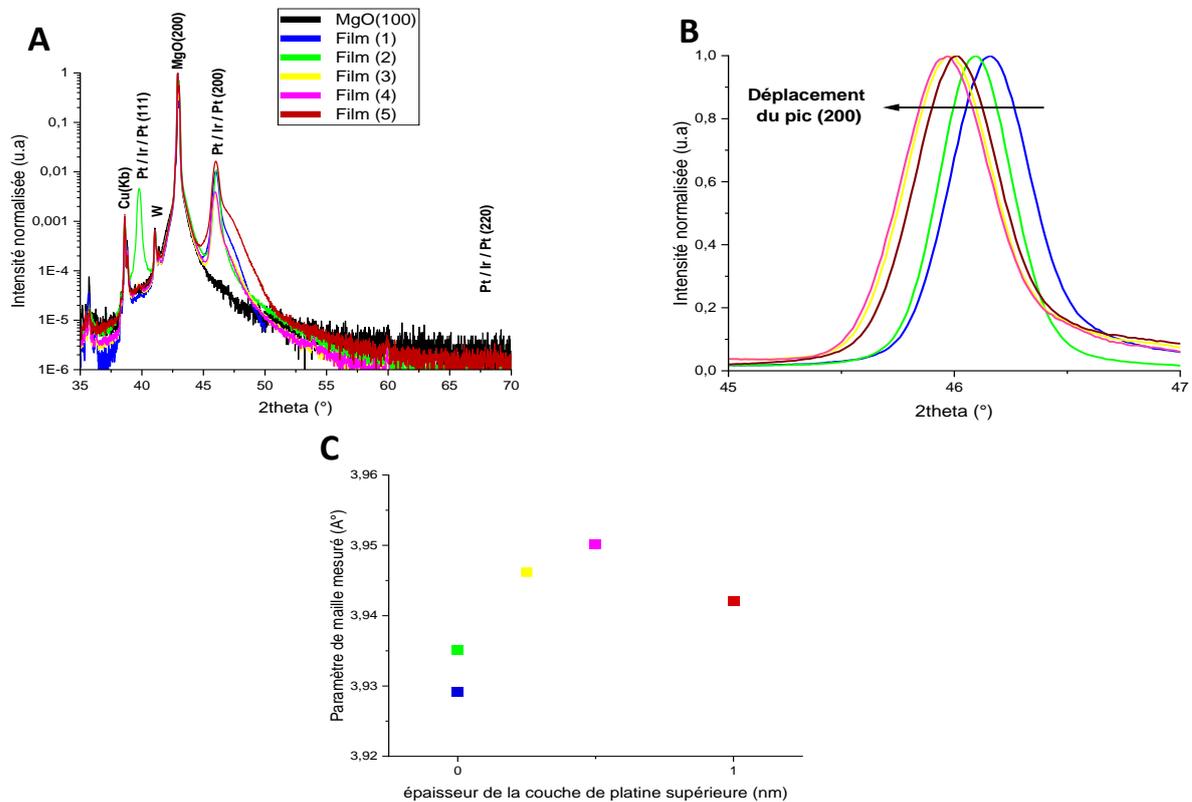
En se basant sur les travaux de M. Weinert *et al.* montrant que la superposition de différentes couches minces a un effet direct sur la modification du niveau d'énergie de la sous-couche "d" des atomes qui les constituent, [85] de F.J. Vidal-Iglesias *et al.* prouvant que l'orientation cristallographique d'une électrode de platine ainsi que la largeur des terrasses ont un effet dominant sur l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, [27-28] et de Kai Yan *et al.* qui ont trouvé récemment que la déformation élastique des films minces à base de platine, du nickel et du cuivre a un impact sur l'activité catalytique de la réaction d'évolution d'hydrogène, [104] nous avons voulu étudiés l'effet du choix du substrat ainsi que la composition chimique et l'épaisseur des différentes couches minces des films en sandwich sur leurs propriétés structurales et catalytiques. Pour cela, une série de films sandwichs de type Pt/Ir/Pt ont été déposés par PLD à 600°C sur les substrats de MgO(100) et de p-Si(100).

### 6.2 CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES :

#### 6.2.1 Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de MgO(100) :

Afin d'étudier l'orientation cristallographique des films déposés, on a effectué des mesures de diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano. Ces données sont présentées dans la Figure 6.1-A. On peut voir clairement qu'à l'exception du film (2), on a obtenu des diffractogrammes similaires à ceux appartenant aux films à base de l'alliage ternaire  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$  déposés sur le substrat de MgO(100) et donc la même interprétation reste valide, c'est-à-dire qu'on a obtenu une croissance épitaxiale suivant le plan (200). Pour ce qui est de l'épaule observé sur le pic (200) des films, il correspond aux "franges de Kissing" dues à la faible épaisseur ( $10\text{nm} \pm 2$ ) et la bonne cristallinité des films. [99-100] Cependant, seul le film (2) montre la contribution du pic (111). Afin de voir si ce dernier appartient au film de platine ou d'iridium, on a calculé le paramètre de maille à partir de la position de ce pic et on a trouvé qu'il est très proche à celui du platine ( $3.9354 \text{ \AA}$ ). Par conséquent,

on interprète la présence de ce pic par une erreur purement expérimentale qui pourrait être due à la déposition non homogène de la couche tampon du nickel. En effet, si la plume n'est pas bien centrée sur le substrat, alors elle ne peut pas couvrir l'intégralité de ce dernier. [45] D'après les résultats de Jules Galipaud *et al.*, il a été prouvé que la couche tampon de nickel a un rôle primordial sur la croissance épitaxiale du film de platine sur les substrats de MgO(100). [69]



**Figure 6.1 : Diagrammes de diffraction et paramètres de maille hors plan des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de MgO(100) à 600°C**

(A) diagrammes de diffraction du substrat de MgO(100) et des films sandwichs Pt/Ir/Pt déposés sur ce substrat à 600°C (l'intensité est en échelle Log<sub>10</sub>), (B) diagrammes de diffraction de ces films limités à une région 2θ située autour de leur pic (200). (C) paramètres de maille des différents films obtenus à partir de la position des pics de la Figure (B). La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond à Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm); et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement. Dans chaque figure, les couleurs représentatives des films sont les mêmes.

Par ailleurs, on peut voir sur la Figure 6.1-B que l'ajout de la couche mince d'iridium ainsi que la variation de l'épaisseur de la couche mince supérieure du platine causent un déplacement de la position du pic (200). Afin de rendre cela plus clair, en utilisant la loi de Bragg (EQUATION 2.5) on a calculé le paramètre de maille de chaque film à partir de la position du pic (200), puis on l'a représenté en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure du platine (voir Figure 6.1-C). On peut voir clairement que la totalité de nos films ont un paramètre de maille hors plan supérieure à celui

du platine relaxé (3.9231 Å), avec un maximum atteint pour le film (4). On explique cela par le fait que ces films sont soumis à une contrainte élastique hors plan de traction et deux contraintes élastiques sur plan de compression causées par la couche tampon du nickel et la couche d'iridium dus à leurs paramètres de maille plus faibles que celui du platine (3.5240 et 3.8394 Å, respectivement). Une telle interprétation est basée sur le principe de conservation du volume de la maille élémentaire. [29] Cette variation du paramètre de maille est une forte indication de la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" des atomes de platine. [85-86] En revanche, on tient à souligner qu'avec seulement ces résultats on ne peut pas savoir si ce déplacement est dû à la présence d'interfaces abruptes entre les couches de platine et de l'iridium, ou à la formation d'un alliage binaire  $Pt_{1-x}Ir_x$  proche de la surface des films. En effet, d'après le diagramme de phase du système binaire Pt-Ir présenté dans la Figure 2.2-A, à l'équilibre thermodynamique et à une température de 600°C, le platine et l'iridium ont tendance de former deux phases différentes: une riche en iridium et l'autre en platine. De fait, des images TEM en coupe et/ou un profil en profondeur d'XPS sont requis.

## 6.2.2 Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat p-Si(100) :

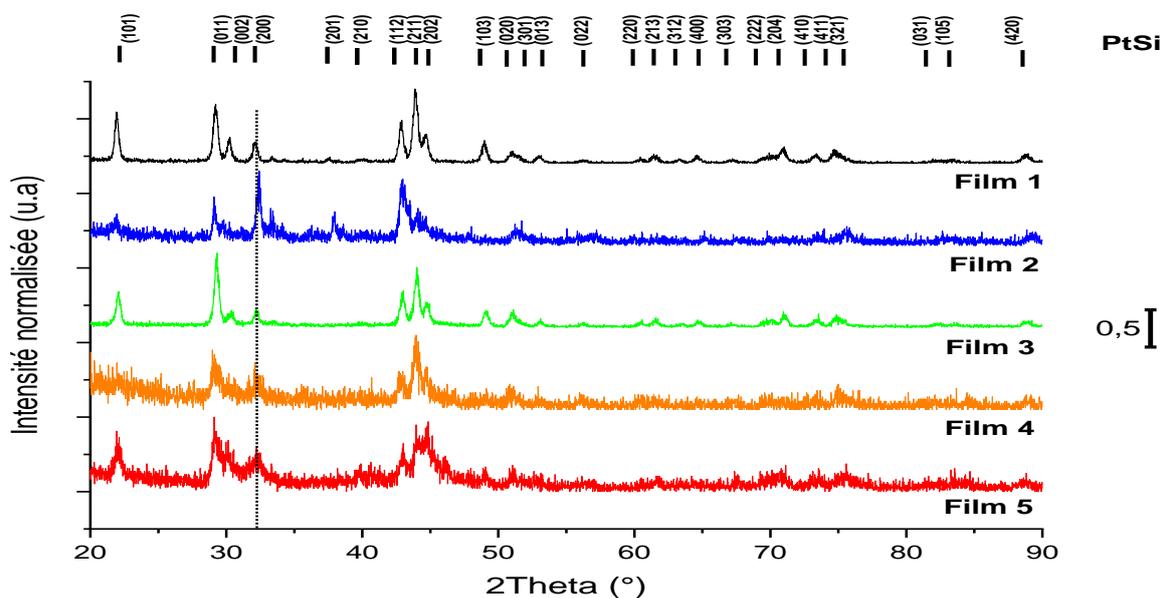


Figure 6.2 : Diagrammes de diffraction en incidence rasante des films sandwichs Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats p-Si(100) à 600°C

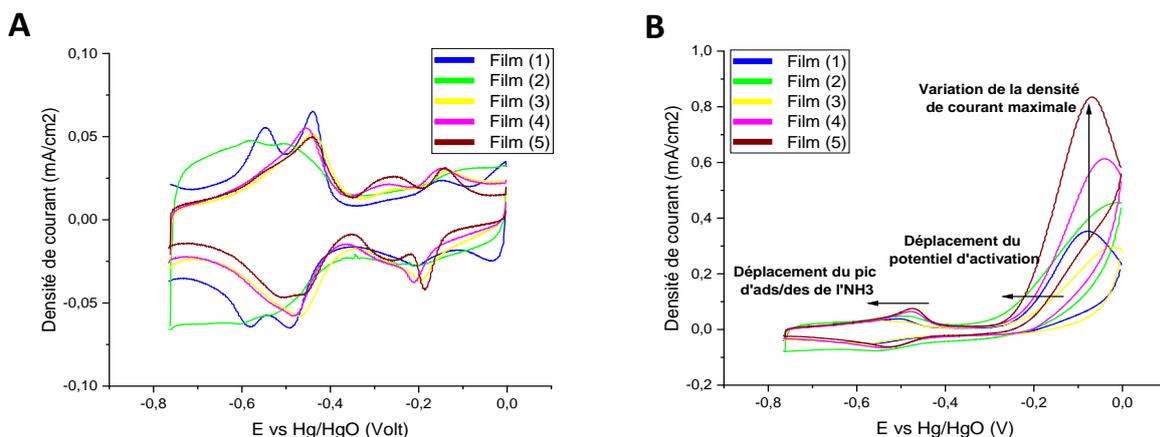
GIXRD des films déposés à 600°C. La ligne verticale discontinue a été rajoutée afin de pouvoir identifier le déplacement du pic (200) des siliciures. Les différents plans (hkl) mentionnés correspondent au système PtSi. La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond au : Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm), et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement.

Des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de p-Si(100) à 600°C montrent la formation de siliciures polycristallins due à la température choisie (voir Figure 6.2), exactement comme on l’a vu dans le chapitre précédent. Par conséquent, l’interprétation citée auparavant reste la même. C’est-à-dire, on n’a pas pu former des interfaces film/substrat abruptes. Cependant, d’après la ligne verticale discontinue présente dans cette figure, on ne voit pas de déplacement du pic (200). Même chose pour les autres pics. Cela signifie que, contrairement au silicium et au nickel, l’ajout des couches supérieures d’iridium et de platine a une contribution négligeable sur la modification du niveau énergétique de la sous-couche “d” du platine.

### 6.3 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES :

#### 6.3.1 Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de MgO(100):

- **Caractérisation électrochimique de la surface des électrodes :**



**Figure 6.3 : Voltammétrie cyclique des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de MgO(100) à 600°C**

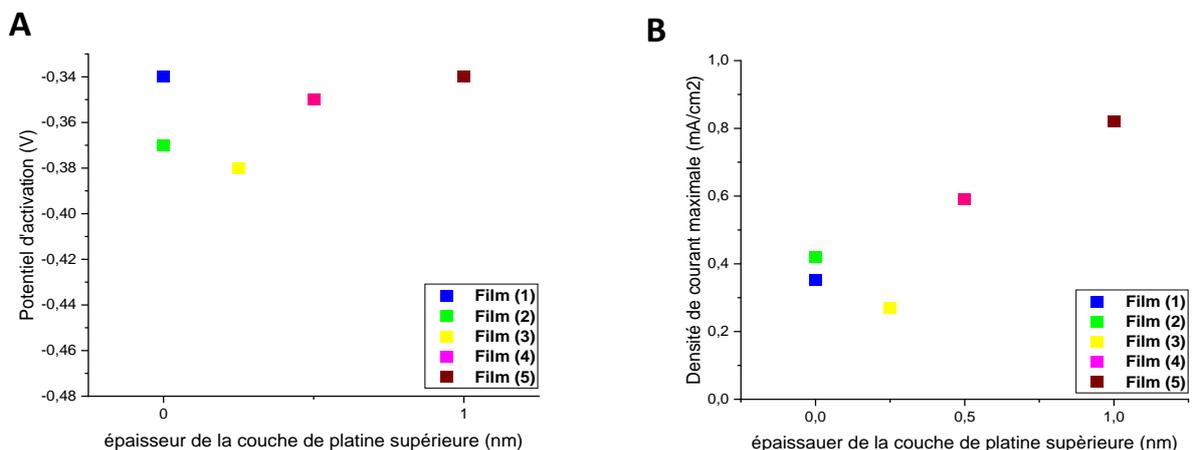
(A) VC des films sandwichs de Pt/Ir/Pt obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C. (B) VC de ces films dans 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub> à 25°C. Le déplacement du pic d’adsorption/déprotonation de l’ammoniaque et du potentiel d’activation de la réaction d’électro-oxydation de l’ammoniaque ainsi que la variation de la densité du courant maximale de cette réaction sont indiqués dans la Figure (B). La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond au : Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm), et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement.

Afin d’étudier la structure cristalline de la surface des échantillons, des mesures VC dans un électrolyte composé de 0.1M de NaOH ont été effectuées (voir Figure 6.3-A).

On peut voir à partir de ces VC que les films (1), (3), (4) et (5) montrent quatre pics distincts. Ceux localisés à -0.577V, -0.458V, et -0.140V vs Hg/HgO sont attribués à la désorption de l'hydrogène des marches (100), des larges terrasses (100) et des sites orientés (711) du platine, respectivement. [29] Le quatrième pic situé à -0.262V vs Hg/HgO correspond à l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> sur la surface du platine. [29] De plus, aucun des films (3), (4) et (5) ne montre des pics supplémentaires situés à des potentiels plus négatifs typiques à ceux de l'iridium, ce qui indique que la surface de ces films se termine par du platine ou par un alliage binaire Pt-Ir. En revanche, à part le film (4), aucun des autres films ne montre un déplacement des pics vers les potentiels négatifs ce qui signifie que le niveau énergétique de la sous-couche "d" des atomes de platine n'a pas été modifiée ni par la présence de la couche d'iridium ni par la possible formation de l'alliage binaire Pt-Ir. Par ailleurs, on se basant sur la méthode de quantification utilisée par Nicolas Sacré et *al.*, [29] on peut constater également que les films (3), (4) et (5) ont une contribution de 37% ± 1 de marches (100) et de 63% ± 1 de larges terrasses (100), contrairement au film(1) qui a une contribution de 46 et 54% de ces sites, respectivement.

Pour ce qui est du film (2), ce dernier possède un seul large pic situé entre -0.76V et -0.40V vs Hg/HgO correspondant à la désorption de l'hydrogène des différents sites et défauts de surface. [29] Cependant, tout ce qu'on peut dire avec un tel résultat c'est qu'il est fortement probable que ces pics appartiennent aux sites (100) de l'iridium, du platine et peut-être même à l'alliage binaire Pt-Ir. Pour plus de détails, une déconvolution de pics bien précise accompagnée par des mesures XPS sont requises pour aller au-delà de ces seules hypothèses. [65] Ceci ne pouvait se faire dû à la contrainte de la durée du programme de maîtrise. De fait, tous les courants reportés dans ce chapitre sont normalisés par la surface géométrique et non pas par l'ECSA. En effet, sans savoir les éléments couvrant la surface de nos films (platine, iridium ou alliage binaire Pt-Ir), on risque d'errer l'estimation de l'ECSA et donc la densité de courant mesurée.

- **Électro-oxydation de l'ammoniaque :**



**Figure 6.4 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films sandwichs de Pt/Ir/Pt orientés (100) déposés par PLD sur des substrats de MgO(100) à 600°C**

(A) Potentiels d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque des films sandwichs Pt/Ir/Pt orientés (100) obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C, (B) densités de courant maximales de ces films dans 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub> à 25°C. La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond au : Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm), et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement.

Maintenant qu'on a une idée plus claire sur nos films, il est intéressant d'étudier leur activité catalytique envers la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Pour cela, on présente dans la Figure 6.3-B les mesures VC de ces films obtenus dans une solution de 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub>.

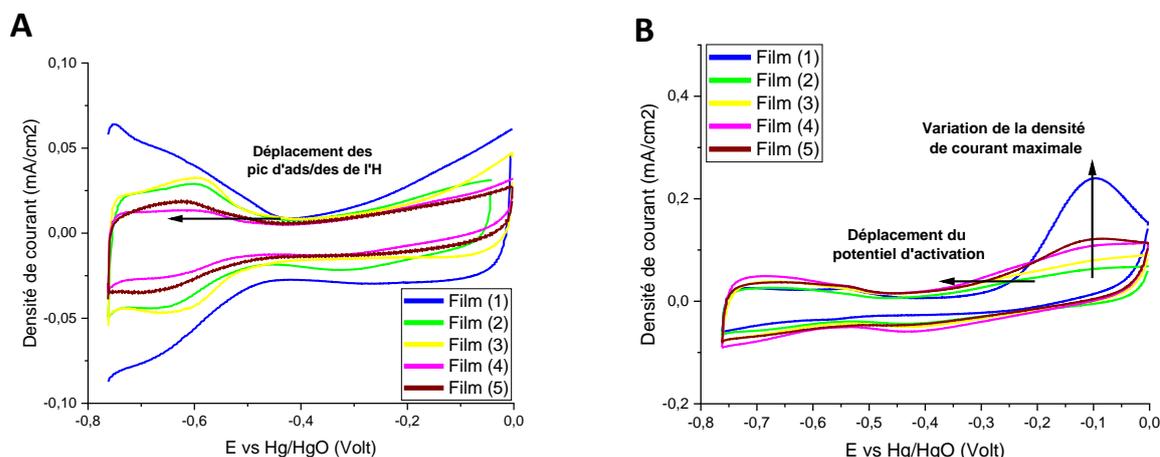
On peut voir qu'en rajoutant la couche de l'iridium et qu'en variant l'épaisseur de la couche supérieure du platine, le potentiel d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque se déplace vers des potentiels négatifs et la densité de courant maximale augmente. Afin de faciliter la visualisation de cela, on présente dans les Figures 6.4-A et 6.4-B les valeurs de ces deux grandeurs, respectivement. On peut constater que ces deux grandeurs varient avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de platine supérieure de sorte qu'un potentiel minimal de -0.380V vs Hg/HgO et une densité de courant maximale de 0.850 mA/cm<sup>2</sup> sont atteints pour les films (3) et (5), respectivement. Cependant, on tient à noter qu'avec seulement ces résultats on ne peut pas présenter d'interprétations conclusives. En effet, d'après les paramètres de maille des films qu'on a présentés dans la Figure 6.1-C, le film (4) est sous une contrainte élastique hors plan de traction maximale et sa VC est la seule qui montre un faible déplacement des pics d'adsorption/désorption d'hydrogène, mais bien que cela son potentiel d'activation n'est pas le plus faible. Contrairement au film (3) qui a eu une déformation élastique hors plan légèrement plus faible à celle du film (4) avec aucun déplacement des pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène de sa VC n'est observé, bien que son potentiel d'activation soit le plus faible. Par ailleurs, pour ce qui est du film (5), bien que sa densité de courant soit remarquable (deux fois celle du film (1)), on tient à rappeler que : (i) il est moins déformé que les films (3) et (4), (ii) les densités de courant reportées dans ce chapitre sont normalisées par la surface géométrique et non pas par l'ECSA, et (iii) la contribution relatifs des marches et terrasses orientées (100) sont similaires à ceux des films (3) et (4). Donc aucun commentaire ne peut se faire à ce stade.

Kai Yan *et al.* ont montré que le potentiel d'activation ainsi que la densité de courant maximale de la réaction d'évolution d'hydrogène varient linéairement avec la déformation élastique des films minces de Pt, Ni et Cu. [104] Bien que la réaction qu'ils ont étudiée soit différente de la nôtre, on pensait qu'un effet similaire devrait être observé. Or on vient de voir que ce n'est pas le cas. Par

conséquent, d'autres techniques de caractérisation sont requises pour pouvoir comprendre et interpréter ces résultats. Cela n'a pu se faire dû à la contrainte de temps du programme de Maîtrise.

### 6.3.2 Films de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat p-Si(100):

- **Caractérisation électrochimique de la surface des électrodes :**

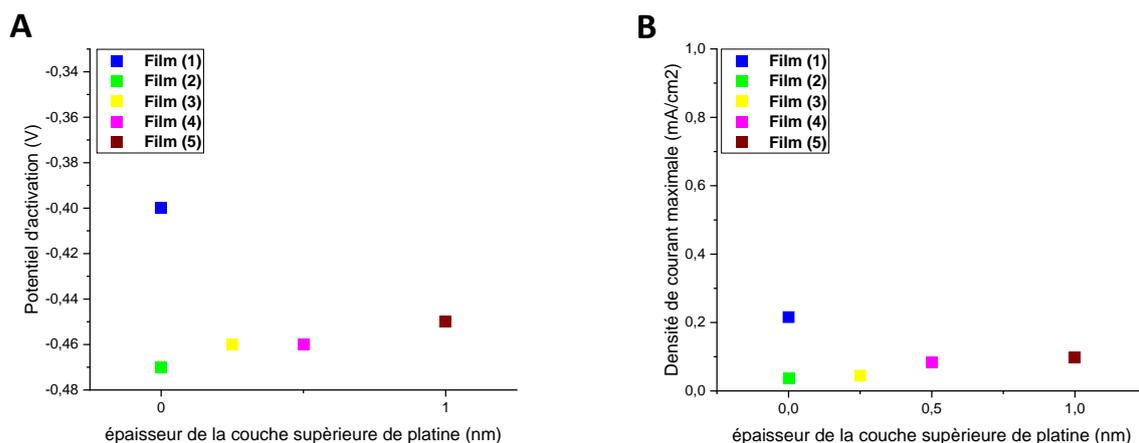


**Figure 6.5 : Voltammogrammes cycliques des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés par PLD sur des substrats de p-Si(100) à 600°C**

(A) VC des films sandwichs de Pt/Ir/Pt obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C. (B) VC de ces films dans 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub> à 25°C. Le déplacement du pic d'adsorption/désorption de l'hydrogène et du potentiel d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque ainsi que la variation de la densité du courant maximale de cette réaction sont indiqués dans ces Figures. La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond au : Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm), et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement.

On voit sur la Figure (6.5-A) que les VC des films sandwichs de Pt/Ir/Pt obtenus dans un électrolyte de 0.1M de NaOH sont similaires à ceux des films à base de Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> déposés sur le substrat de p-Si(100) à 600°C (Figure 5.12). Ceci est en accord avec les résultats de GIXRD (Figure 6.2), qui nous ont indiqué qu'on a formé une nouvelle fois des siliciures. Par conséquent, le large pic apparent dans la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène (entre -0.8V et -0.4V vs Hg/HgO) on peut l'attribuer à la présence de marches et de terrasses orientées (100) sur la surface de ces films. En revanche, contrairement aux diffractogrammes de la Figure 6.2 qui n'ont pas montré de déplacement des pics de diffraction, les VC nous montrent bien qu'il y a un déplacement des pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène. Ceci signifie qu'il y a probablement un enrichissement d'atomes de Ir, Si, et/ou Ni à la surface causant une plus grande modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine. Pour confirmer une telle hypothèse, des mesures de surface plus détaillées sont requises. Par ailleurs, à cause de cette incertitude, tous les courants sont normalisés par la surface géométrique.

- **Électro-oxydation de l'ammoniaque :**



**Figure 6.6 : Potentiels d'activation et densités de courant maximales de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque obtenus par les films sandwichs Pt/Ir/Pt polycristallins déposés par PLD sur les substrats p-Si(100) à 600°C**

**(A) Potentiels d'activation de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque des films sandwichs Pt/Ir/Pt polycristallins obtenus dans 0.1M NaOH à 25°C. (B) densités de courant maximales de ces films dans 0.2M NaOH + 0.1M NH<sub>3</sub> à 25°C. La notation des films par ordre croissant de 1 à 5 correspond à Pt(10nm), Pt(10nm)+Ir(1nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.25nm), Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(0.5nm), et Pt(10nm)+Ir(1nm)+Pt(1nm), respectivement.**

Afin d'étudier l'activité catalytique des films sandwichs de Pt/Ir/Pt déposés sur le substrat de p-Si(100) à 600°C pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, on a effectué des mesures VC dans 0.2M de NaOH + 0.1M de NH<sub>3</sub> (voir Figure 6.5-B). On voit qu'il y'a un déplacement net du potentiel d'activation de cette réaction ainsi qu'un changement de la densité de courant d'oxydation maximale. Pour rendre cela plus lisible, on représente dans les Figures 6.6-A et 6.6-B ces deux grandeurs, respectivement.

On peut constater à travers la Figure 6.6-A que l'ajout d'une couche d'iridium ayant une épaisseur de 1nm cause une diminution du potentiel d'activation de -0.400V à -0.470V vs Hg/HgO. Puis, en rajoutant une couche de platine à différentes épaisseurs, ce potentiel augmente légèrement jusqu'à -0.440V vs Hg/HgO. Un tel comportement est probablement dû à la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine dans ces films à base de siliciures causée par la présence de l'iridium à différentes concentrations dû à la variation de la couche supérieure de platine qui cause une diminution de la teneur des films en iridium relativement à la teneur du platine. Cependant, ceci contredit les résultats de GIXRD de la Figure 6.2. En effet, ces derniers ne montrent aucun déplacement des pics de diffraction. Pour répondre à cet état de fait, des mesures plus détaillées sont requises, telles que l'XPS qui peut nous informer s'il y a un enrichissement de Ir, Si et/ou Ni à la surface de ces siliciures. Pour ce qui est des densités de courant maximales, on peut voir à travers la Figure 6.6-B que le film (1) semble le plus actif (0.240 mA/cm<sup>2</sup>), c'est-à-dire que l'ajout de la couche d'iridium semble avoir un effet négatif sur la densité de courant mesurée. En

revanche, en augmentant l'épaisseur de la couche supérieure de platine, cette densité de courant augmente légèrement. Mais là encore, il faut rappeler que les courants reportés sont normalisés par la surface géométrique et non pas par l'ECSA. Par conséquent, rien n'est conclusif.

## 6.4 CONCLUSION DU CHAPITRE :

À travers ce chapitre on a pu aboutir aux conclusions suivantes :

- a- Des films sandwichs de type Pt/Ir/Pt ont pu être déposés épitaxialement sur le substrat de MgO(100) par PLD à 600°C. De plus, l'ajout des couches d'iridium et de platine a permis de modifier le paramètre de maille hors plan des films avec un maximum atteint pour le film (4). Cependant, on ne sait pas actuellement si l'interface platine-iridium est abrupte ou pas. Pour ce qui est des dépositions similaires faites sur le substrat p-Si(100), elles ont conduit à la formation de siliciures mais contrairement aux films du chapitre précédent, aucun déplacement des pics de diffraction des rayons X en incidence rasante n'a pu être observé.
- b- Des mesures VC faites dans 0.1M NaOH ont bien confirmé l'orientation des films déposés sur du MgO(100) mais n'ont pas permis de voir un déplacement des pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène. Ceci est en désaccord avec les paramètres de maille calculés. Pour ce qui est des siliciures, on a bien pu observer la présence des sites (100) ainsi que des déplacements des pics qui leurs sont associés. Ceci contredit les mesures GIXRD qui ne montrent pas de déplacement des pics diffractés.
- c- L'électro-oxydation de l'ammoniaque sur ces films n'a pas conduit à des résultats compréhensifs/conclusifs. Cependant, en se basant sur les présentes données et pour l'application de ces films comme anodes pour piles à combustibles de l'ammoniaque, on suggère: (i) pour des performances accrues, il est préférable d'utiliser les films (3) et (5) déposés sur du MgO(100) car ils ont le potentiel d'activation le plus faible (-0.380V vs Hg/HgO) et la densité de courant maximale la plus élevée (0.850 mA/cm<sup>2</sup>), respectivement. (ii) Pour un rapport rendement/coût, l'utilisation des siliciures où les films (2) et (1) ont respectivement le potentiel d'activation le plus faible (-0.470 V vs Hg/HgO) et la densité de courant maximale la plus élevée (0.240 mA/cm<sup>2</sup>).
- d- Pour terminer cette conclusion, ces résultats sont incomplets et donc d'autres dépositions et/ou techniques de caractérisation sont requises, entre autres, l'étude de la stabilité de ces films à travers des mesures chrono-ampérométriques. Cela ne pouvait se faire dû à la contrainte de la durée du programme de Maîtrise.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

## 7 CONTENU DU CHAPITRE :

Tel qu'on l'a vu à travers ce mémoire, le travail effectué lors du présent programme de Maîtrise est à la fois riche en information, chargé de techniques de caractérisation et plein de défis expérimentaux. En surmontant ces obstacles, on a pu aboutir à des résultats originaux qui semblent prometteurs pour diverses applications, principalement dans le domaine des piles à combustibles à l'ammoniaque. Malheureusement, la contrainte de la durée de ce programme nous a empêchées d'approfondir un peu plus et d'exploiter de nouvelles pistes.

Ce dernier chapitre est réparti en deux sections : (i) conclusion générale, dans laquelle on résume nos résultats, et (ii) perspectives, où on va proposer des idées prometteuses pour l'avenir des piles à combustibles à l'ammoniaque.

### 7.1 CONCLUSION GÉNÉRALE:

Ci-dessous on récapitule les points principaux auxquels on a abouti au cours de ces deux dernières années:

- a- Afin d'améliorer l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque, l'idée de déposer des films à base de platine épitaxiellement sur un substrat de MgO(100) ayant des surfaces vicinales est extrêmement intéressante. [27-28] D'ailleurs, c'était l'idée de base de ce projet de Maîtrise. Cependant, en suivant la procédure proposée par Azza Hadj Yousef *et al.*, [31] on a pu faire apparaître de telles terrasses d'épaisseurs monoatomiques recouvrant la surface des substrats de MgO(100), mais avec une forte contribution d'autres morphologies. Bien qu'on a essayé de minimiser ces dernières, la déposition des films de platine et d'or sur de telles surfaces nous a indiqué que la croissance épitaxiale et la formation des terrasses ne peuvent avoir lieu. Ces résultats contredisent nos attentes, ce qui nous a obligés à abandonner cette piste. Par conséquent, on a décidé de réorienter notre travail vers l'utilisation des substrats de MgO(100) non traités thermiquement.
- b- En se basant sur différents travaux, [27-30, 85-86] on a voulu étudier l'effet de l'alliage ternaire à base de  $Pt_{1-x-y}Ir_xRh_y$ , avec  $x+y \leq 15at.\%$ , sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Pour ce fait, en utilisant la PLD comme technique de déposition, on s'est intéressé à deux substrats, soit le MgO(100) et le p-Si(100), et à deux températures de déposition, soit 500 et 600°C.
- Nos résultats montrent que les films déposés sur du MgO(100) à 600°C sont caractérisés par : (i) une croissance épitaxiale, (ii) une solution solide monophasée, (iii) une interface film-substrat abrupte, et

(iv) une continuité des films accompagnée par une faible rugosité et la présence de terrasses. En revanche, une diminution de la température de déposition de 100°C a rendu ces films résistifs.

- Pour ce qui est des films déposés sur le substrat p-Si(100), la déposition à 600°C a conduit à : (i) la formation de siliciures complexes polycristallins à base de platine, d'iridium, de rhodium et de nickel, (ii) une morphologie plus ou moins cubique. Cependant, à 500°C les films ont montré une structure cristalline similaire à celle du platine polycristallin et donc une interface abrupte. De plus, quelle que soit la température de déposition, plusieurs de nos films étaient résistifs.
  - L'utilisation de ces films comme anodes pour la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque nous a montré que, quelle que soit la composition choisie, un potentiel d'activation et une densité de courant maximale meilleurs que ceux du Pt<sub>100</sub> sont atteints. Toutefois, les siliciures ont un potentiel d'activation beaucoup plus faible (~0.150V plus négatif que le Pt<sub>100</sub>(100)), contrairement aux films Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> orientés (100) qui sont caractérisés (en moyenne) par une densité de courant maximale deux fois plus élevée que celle du Pt<sub>100</sub>(100).
- c- Dans une seconde étude, à partir des travaux de M. Weinert *et al.* [85] ainsi que ceux de Kai Yan *et al.* [104], on a suivi une autre approche qui consiste d'étudier l'effet des films sandwichs sur l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Pour ce faire, une série de couches sandwichs de type Pt/Ir/Pt ont été déposées par PLD sur les substrats de MgO(100) et p-Si(100) à 600°C. Les résultats obtenus sont les suivants :
- Les films déposés sur les substrats de MgO(100) sont épitaxiés. Ceux déposés à la même température sur les substrats p-Si(100) forment des siliciures polycristallins.
  - Des mesures électrochimiques nous indiquent qu'en termes de potentiel d'activation et de densité de courant maximale, des résultats similaires à ceux des films Pt<sub>1-x-y</sub>Ir<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> ont été obtenus.
- d- Comme on l'a déjà mentionné, il est certain que nos résultats sont intéressants, mais il est important de faire d'autres mesures, entre autres, des mesures chrono-ampérométriques permettant d'évaluer la stabilité électrochimique de ces films à long terme. En effet, à ce niveau, ces films ne peuvent être appliqués aux piles à combustible à l'ammoniaque et encore moins de les produire à grande échelle.

## 7.2 PERSPECTIVES :

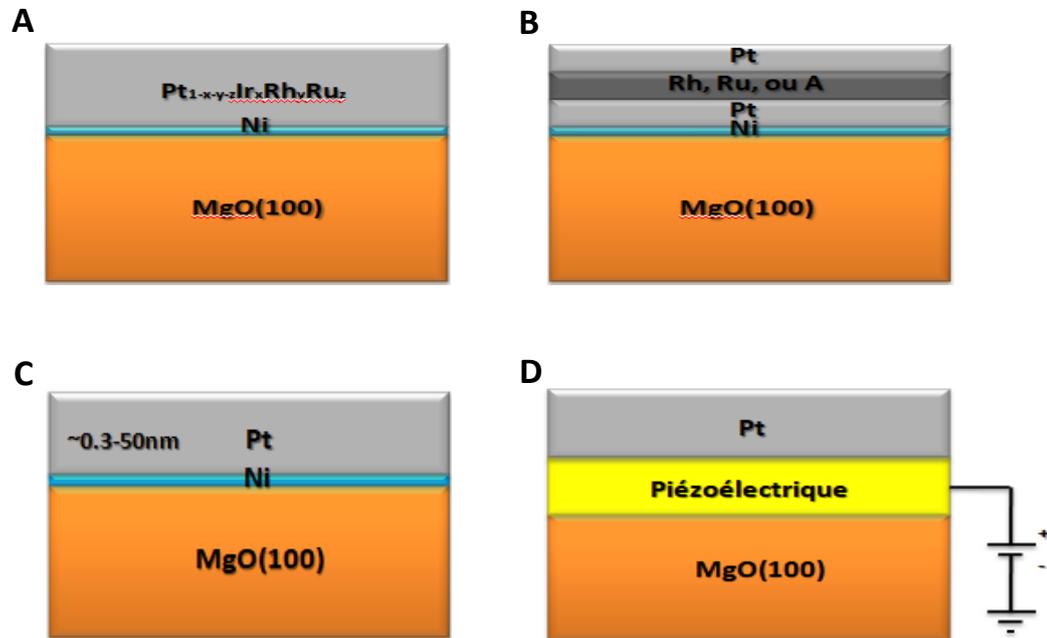


Figure 7 : Schémas illustratifs des films qu'on suggère à déposer

Les couleurs en gris clair/gris foncé/jaune, bleu et orange utilisées dans ces trois figures représentent les films qu'on propose à déposer, la couche tampon du nickel et le substrat de MgO(100), respectivement.

Ci-dessous on propose quelques projets qui nous semblent vraiment intéressants et prometteurs pour l'avenir des piles à combustibles à l'ammoniaque :

- 1- D'après les travaux de Nicolas Sacré *et al.*, [29] le ruthénium a un effet similaire que celui de l'iridium et du rhodium en termes d'amélioration de l'activité catalytique de la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Par conséquent, il serait intéressant d'exploiter :
  - Les alliages ternaires de type  $Pt_{1-x-y}Ir_xRu_y$  et  $Pt_{1-x-y}Ru_xRh_y$ , ainsi que l'alliage quaternaire de type  $Pt_{1-x-y-z}Ir_xRh_yRu_z$  (voir Figure 7-A).
  - Les films sandwichs de type Pt/Rh/Pt, Pt/Ru/Pt et Pt/A/Pt, où A est un alliage binaire ou ternaire à base d'iridium, de rhodium et/ou de ruthénium (voir Figure 7-B).
- 2- Les travaux de Kai Yan *et al.*[104] montrent que la déformation élastique des films de nickel, de platine et de cuivre a un impact direct sur l'activité catalytique de la réaction d'évolution de l'hydrogène. De fait, il serait intéressant d'étudier l'effet d'une telle déformation du film de platine orienté (100) sur la réaction d'électro-oxydation de l'ammoniaque. Afin de réaliser cette étude, on propose :

- De déposer des films de platine avec différentes épaisseurs variant d'une couche monoatomique (déformation maximale) à plusieurs nanomètres (film relaxé) sur des substrats de MgO(100) (voir Figure 7-C).
  - Toutefois, l'approche précédente peut nous causer un problème de résistivité, due à la possible formation d'îlots non connectés causée par la faible quantité de matière déposée. De fait, on suggère : (i) de déposer un film piézoélectrique épitaxiellement sur le substrat de MgO(100), et (ii) de déposer une couche de Pt(100) assez épaisse (~10-20nm) pour couvrir l'intégralité du film piézoélectrique (voir Figure 7-D). En faisant cela, l'application d'une tension externe sur le film piézoélectrique nous permettra de contrôler la déformation élastique du film de platine et d'étudier sa réponse électrochimique.
- 3- Dans le domaine de l'électronique, il est connu que la déposition d'un métal sur un semi-conducteur crée un contact de type Schottky au niveau de leur interface. Ce type de contact est caractérisé par une barrière de potentiel due à la force Schottky.

Par conséquent, à la suite de notre présente étude, deux questions qu'on doit se poser: (i) est-ce que la modification du niveau énergétique de la sous-couche "d" du platine est dominée par les éléments de l'alliage composant le film ou bien par le contact Schottky? et (ii) cette dominance prend place à partir de quelle épaisseur ? Pour répondre à ces deux questions, on propose :

- Pour l'étude de l'effet du substrat, on suggère de déposer des films à base d'un alliage de platine sur différents substrats, de type semi-conducteur, de sorte que la composition chimique et l'épaisseur soient identiques dans tous les films. Puis, procéder aux mesures électrochimiques.
- Pour l'étude de l'effet de l'épaisseur du film de platine, on suggère de varier l'épaisseur de ces films, tout en gardant la composition chimique identique, et de refaire les mêmes mesures électrochimiques.
- Afin de confirmer les résultats expérimentaux observés, des simulations par DFT sont requises.

# RÉFÉRENCES

- [1] Georgina Jeerhet *al.*, Recent Progress in Ammonia Fuel Cells and Their Potential Applications, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 727–752
- [2] Jordi AbadalColomina et Giulia Zane, Could access to electricity contribute to happiness in the interior of Suriname?, [blogs.iadb.org](https://blogs.iadb.org), June 2021
- [3] Center for Global Development, Electricity Consumption and Development Indicators, [www.cgdev.org](http://www.cgdev.org), March 2016
- [4] United Nations, Population, [www.un.org](http://www.un.org), 2021
- [5] MET Group, When Will Fossil Fuels Run Out?, [group.met.com](http://group.met.com), 2022
- [6] Ministère de la Transition Ecologique, Observations du changement climatique, [www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr), 2021
- [7] Fédération Canadienne de la Faune, Les Changements Climatiques, [www.hww.ca](http://www.hww.ca), Février 2022
- [8] Centre National de la Recherche Scientifique, Changement climatique et perte de biodiversité interagissent pour modifier le fonctionnement des écosystèmes, [www.inee.cnrs.fr](http://www.inee.cnrs.fr), Septembre 2021
- [9] Middle East Economic Digest, Algeria plans to build \$3bn solar project, [www.power-technology.com](http://www.power-technology.com), June 2020
- [10] Hugo Lara, La plus puissante centrale solaire du monde bientôt en construction, *Evolution Energétique*, Janvier 2021
- [11] Gabriel Porrometro, La plus grande centrale photovoltaïque du monde est indienne, [www.numerama.com](http://www.numerama.com), Décembre 2016
- [12] E.W. Humphryset *al.*, Hydroélectricité au Canada, [www.thecanadianencyclopedia.ca](http://www.thecanadianencyclopedia.ca), Septembre 2020
- [13] Antonia Zimmermann, Germany's green-on-green wind power battle, [www.politico.eu](http://www.politico.eu), January 2022
- [14] Ahmer. A. B. Baloch *et al.*, In-field characterization of key performance parameters for bifacial photovoltaic installation in a desert climate, *Renewable Energy* 159 (2020) 50-63
- [15] Nations Unies sur le Changements Climatiques, Accord de Paris, [www.unfccc.int](http://www.unfccc.int), Décembre 2015
- [16] The Green Age, Why Is Intermittency a Problem for Renewable Energy?, [www.thegreenage.co.uk](http://www.thegreenage.co.uk), August 2019

- [17] André Gonçalves, Switching to renewables isn't enough: we need to decentralise and consume less energy, [www.youmatter.world](http://www.youmatter.world), December 2021
- [18] Greenly, What is the ecological impact of a battery?, [en.greenly.earth](http://en.greenly.earth), February 2022
- [19] Michaël Torregrossa, Voiture électrique : quels ont été les modèles les plus vendus en septembre ?, [www.automobile-propre.com](http://www.automobile-propre.com), Octobre 2021
- [20] Lexy, Hamilton-Smith, Hydrogen fuel breakthrough in Queensland could fire up massive new export market, [www.abc.net.au](http://www.abc.net.au), August 2018
- [21] Nadia Mohd Adli *et al.*, Review—Ammonia Oxidation Electrocatalysis for Hydrogen Generation and Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (15) J3130-J3147 (2018)
- [22] O. T. Denmeadet *al.*, Emissions of the indirect greenhouse gases NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> from Australian beef cattle feedlots, *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 2008, 48, 213–218
- [23] Stephen H. Crolius, CSIRO Demonstrates Ammonia-to-Hydrogen Fueling System, [www.ammoniaenergy.org](http://www.ammoniaenergy.org), August 2018
- [24] Valerie Medleva, Platinum price forecast 2020 and beyond: will the metal ever shine again?, [www.capital.com](http://www.capital.com), June 2020
- [25] Ellie Saklatvala , PGM prices hitting new record highs , [www.argusmedia.com](http://www.argusmedia.com), February 2021
- [26] A. C. A de Vooyset *al.*, The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 506 (2001) 127–137
- [27] F.J. Vidal-Iglesias *et al.*, Selective electrocatalysis of ammonia oxidation on Pt(100) sites in alkaline medium, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 22–26
- [28] F.J. Vidal-Iglesias *et al.*, Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 12914-12919
- [29] Nicolas Sacrés, Étude des Dépôts Préférentiellement Orientés (100) à Base d'Alliage de Platine pour l'Electro-oxydation de l'Ammonique, Institut National de la Recherche Scientifique – Energie, Matériaux et Télécommunications, 2017
- [30] Egilda P. Bonnin *et al.*, Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 284–290
- [31] Azza Hadj Youssef, Ingénierie de la Symétrie Cristalline et de l'Ordre Polaire dans le Titanate de Strontium sous Contrainte, Institut National de La Recherche Scientifique – Energie, Matériaux et Télécommunications, Juin 2020
- [32] Lili Zhu *et al.*, A rhodium/silicon co-electrocatalyst design concept to surpass platinum hydrogen evolution activity at high overpotentials, *Nature Communications* | 7:12272 | DOI: 10.1038/ncomms12272

- [33] Oualdine Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf – Facultés des Sciences – Département Physique, Juillet 2010
- [34] E.G. Fu *et al.*, Interface structure of Nb films on single crystal MgO(100) and MgO(111) substrates, *Acta Materialia* 64 (2014) 100–112
- [35] David J. Smith *et al.*, Growth and structural characterization of highly oriented sputter-deposited (111), (110), and (100) Co/Cu superlattices, *Applied Physics Letters* 71, 1480 (1997)
- [36] Lucian Trupina *et al.*, Texture and interface characterization of iridium thin films grown on MgO substrates with different orientations, *Journal of Materials Science* 55, 1753–1764 (2020)
- [37] M. Jacob *et al.*, Platinum Diffusion at Low Temperatures, *Simulation of Semiconductor Devices and Processes* 6, 472 - 475 (1995)
- [38] J. Lindroos *et al.*, Nickel: A Very Fast Diffuser in Silicon, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 204906 (2013)
- [39] A. Rodriguez *et al.*, RBS Characterization of the Iridium Diffusion in Silicon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163 (2000) 663-667
- [40] Somayeh Gholami *et al.*, Characterization of Electrical Parameters of a PtSi/p-Si Schottky Barrier Detector, *IEICE Electronics Express* 6, 18, 1325-1331 (2009)
- [41] S. Zhu *et al.*, A BEEM Study of the Temperature Dependence of the Barrier Height Distribution in PtSi/n-Si Schottky Diodes, *Solid State Communications* 112 (1999) 611–615
- [42] L. Marot *et al.*, Rhodium and silicon system: II. Rhodium silicide formation, *Nanotechnology* 21 (2010) 365707 (6pp)
- [43] R. E. Smallman and A. H. W. Nagan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials* (Seventh Edition), Elsevier, 2007
- [44] Johnson Matthey, *Platinum Alloys: A Selective Review of the Available Literature*, *Platinum Metals Rev.*, 2013, 57, (3), 202–213
- [45] Robert Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Applications-Led Growth of Functional Materials)*, Wiley Inter-science, 2007
- [46] Kyuho Lee *et al.*, Epitaxial Stabilization and Oxygen Evolution Reaction Activity of Metastable Columbite Iridium Oxide, *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 4, 3074–3082
- [47] Aparna Saksena *et al.*, Metastable Phase Formation of Pt-X (X = Ir, Au) Thin Films, *SciENTific REPOrTS* | (2018) 8:10198
- [48] Andrew J. Francis and Paul A. Salvador, Crystal orientation and surface morphology of face-centered-cubic metal thin films deposited upon single-crystal ceramic substrates using pulsed laser deposition, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 1, Jan 2007

- [49] Yefan Chen *et al.*, Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of ZnO on C-Plane Sapphire: Growth and Characterization, *J. Appl. Phys.* 84, 3912 (1998)
- [50] Takeo Sasaki *et al.*, Atomic and Electronic Structures of Cu/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 575–584
- [51] Takeo Sasaki *et al.*, Atomic Electronic Structures of Ni/YSZ(111) Interfaces, *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 7 (2004) pp. 2137 to 2143
- [52] Shu-Sheng Liu *et al.*, Observation of the Ni/YSZ Interface in a Conventional SOFC, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (7) F750-F754 (2015)
- [53] G. Beck *et al.*, Epitaxial Pt(111) Thin Film Electrodes on YSZ(111) and YSZ(100) – Preparation and Characterization, *Solid State Ionics* 178 (2007) 327–337
- [54] Trevor E. James *et al.*, Calorimetric Measurement of Adsorption and Adhesion Energies of Cu on Pt(111), *Surface Science* 657 : 56-62 (2016)
- [55] Gabriel M. Feeley *et al.*, Energetics of Au Adsorption and Film growth on Pt(111) by Single-Crystal Adsorption Calorimetry, *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 9, 5557–5561
- [56] J. Narayan *et al.*, Defects and Interfaces in Epitaxial ZnO/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN/ZnO/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures, *Journal of Applied Physics* 84, 2597 (1998)
- [57] Naci Kurgan, Effect of Porosity and Density on the Mechanical and Microstructural Properties of Sintered 316L Stainless Steel Implant Materials, *Materials and Design* 55 (2014) 235–241
- [58] Nicola A. Pfiester *et al.*, Effect of Microstructure on the Optical Properties of Sputtered Iridium Thin Films, *Optical Materials Express* 1121, Vol. 10, No. 4 (2020)
- [59] Opentextbc, University Physics Volume 3 – X-ray Diffraction, [www.opentextbc.ca](http://www.opentextbc.ca)
- [60] Noémie Elgrishi *et al.*, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 2018, 95, 197 – 206
- [61] E. Bertin *et al.*, Effect of the nature of (100) surface sites on the electroactivity of macroscopic Pt electrodes for the electrooxidation of ammonia, *Electrochemistry Communications* 22 (2012) 197–199
- [62] F.J. Vidal-Iglesias *et al.*, Electrochemical characterization of shape-controlled Pt nanoparticles in different supporting electrolytes, *ACS Catalysis*. 2012, 2(5): 901-910
- [63] P. Rodriguez *et al.*, Electrochemical characterization of irreversibly adsorbed germanium on platinum stepped surfaces vicinal to Pt(1 0 0), *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3111–3121
- [64] P. Daubinger *et al.*, Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 8392-8399

- [65] Erwan Bertin *et al.*, Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation: Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation, *Journal of Power Sources* 225 (2013) 323-329
- [66] T. Binninger *et al.*, Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (3) H121-H128 (2014)
- [67] P. Rodriguez *et al.*, Electrochemical characterization of irreversibly adsorbed germanium on platinum stepped surfaces vicinal to Pt(1 0 0), *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3111–3121
- [68] Gregory Jerkiewicz, An Overview of Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption, *Conférence at Queen's University – Canada*, January 2021
- [69] Jules Galipaud *et al.*, Electrooxidation of Ammonia at Tuned (100)Pt Surfaces by Using Epitaxial Thin Films, *ChemElectroChem* 2015, 2, 1187 – 1198
- [70] Institut National de Recherche et de Sécurité, Fiche Toxicologique - Ammoniac et solutions aqueuses, 2007
- [71] John Humphreys *et al.*, Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process, *Adv. Energy Sustainability Res.* 2021, 2, 2000043
- [72] Chemical Safety Facts, Ammonia, [www.chemicalsafetyfacts.org](http://www.chemicalsafetyfacts.org)
- [73] Bussapakoran Udomsap *et al.*, Effects of Temperature and Ammonia on Coral Health Status: A Case Study of Disc Coral (*Turbinariapeltata*), *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies*. Volume 9 No.1 ISSN 2228-9860 eISSN 1906-9642 (2018)
- [74] Stuart M. Levit, A Literature Review of Effects of Ammonia on Fish, *The Nature Conservancy*, November 2010
- [75] Nexant ECA, Global Ammonia Market Snapshot, [www.nexanteca.com](http://www.nexanteca.com), April 2021
- [76] Fritz Haber, The synthesis of ammonia from its elements, Nobel Lecture, June 1920
- [77] H. Gerischer, A. Mauerer, Untersuchungen Zuranodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 25, Issue 3, Pages 421-433 (1970)
- [78] K. Yao *et al.*, Electrodeposited Ni–Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 96–101
- [79] Liang Song *et al.*, Temperature-Dependent Kinetics and Reaction Mechanism of Ammonia Oxidation on Pt, Ir, and PtIr Alloy Catalysts, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (15) J3095-J3100 (2018)
- [80] E. Moran *et al.*, Ammonia oxidation on electrodeposited Pt–Ir alloys, *J Solid State Electrochem* (2008) 12 : 583–589

- [81] Kazuki Endo *et al.*, Pt–Ir and Pt–Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1635–1638
- [82] Régis Imblaut *et al.*, Kinetically stable Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of NH<sub>3</sub> and poisoning resistance, *Electrochimica Acta* 142 (2014) 289–298
- [83] Kazuki Endo *et al.*, Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2503–2509
- [84] Francisco J. Vidal-Iglesias *et al.*, Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 448–456
- [85] M. Weinert and R. E. Waston, Core-Level Shifts in Bulk Alloys and Surface Adlayers, *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 51, NUMBER 23*, 17168-17180 (1995)
- [86] C. Goyhenex *et G. Tréglia*, Unified Picture of d-band and Core-Level Shifts in Transition Metal Alloys, *PHYSICAL REVIEW B* 83, 075101 (2011)
- [87] Francisco J. Vidal-Iglesias *et al.*, Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1080–1084
- [88] S. Garbarino *et al.*, Synthesis and characterization of preferentially oriented (1 0 0) Pt nanowires, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1924–1927
- [89] J. F. E. Gootzen *et al.*, A DEMS and cyclic voltammetry study of NH<sub>3</sub> oxidation on platinized platinum, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Nos 12-13, pp. 1851-1861, 1998
- [90] David A. Finkelstein *et al.*, Mechanistic Similarity in Catalytic N<sub>2</sub> Production from NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> at Pt(100) Thin Films: Toward a Universal Catalytic Pathway for Simple N-Containing Species, and Its Application to in Situ Removal of NH<sub>3</sub> Poisons, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 18, 9860–9878
- [91] Alexandre Panrouch *et al.*, Highly Porous and Preferentially Oriented {100} Platinum Nanowires and Thin Films, *Advanced Functional Materials* Volume 22, Issue 19, 2012, Pages 4172-4181
- [92] New Age Metals, PGM-Based Fuel Cells: Applications for Industry, [www.newagemetals.com](http://www.newagemetals.com), November 2020
- [93] Chan Ngai Yui, Study of Barium Strontium Zirconate Titanate Thin Films and Their Microwave Device Applications, The Hong Kong Polytechnic University Department of Applied Physics, August 2010
- [94] René Guinebretière, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, ISTE, 2007
- [95] Miho Yasaka, X-Ray Film Measurement Techniques – X-Ray Reflectivity, *The Rigaku Journal* 26(2), 2010
- [96] Berkeley Lab, The Atomic Scattering Factor Files, [www.henke.lbl.gov/optical\\_constants/asf.html](http://www.henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html)

- [97] Donne Coentín et Conte Ophélie, Microscope à Force Atomique, [www.physique.unice.fr](http://www.physique.unice.fr), 2017
- [98] Peter Eaton, Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, 2010
- [99] O. Nakamura et al., High Tc Thin Films with Roughness Smaller than One Unit Cell, *Appl. Phys. Lett.* 60, 120 (1992)
- [100] David P. Norton *et al.*, Formation of Artificially-Layered High-Temperature Superconductors: Using Pulsed-Laser Deposition, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 672-678
- [101] Jacques Tosques *et al.*, Hydrogen Solubility of BCC PdCu and PdCuAu Alloys Prepared by Mechanical Alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 725-730
- [102] Shivakumar I. Ranganathan *et al.*, Universal Elastic Anisotropy Index, *Physical Review Letters*, PRL 101, 055504 (2008)
- [103] Ehab N. El Sawy *et al.*, Methanol Oxidation at Porous Co Electrodeposited Pt-Ir Thin Films, *Electrochimica Acta* Volume 117, 20 January 2014, Pages 202-210
- [104] Kai Yan *et al.*, The Influence of Elastic Strain on Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 6175–6181