

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.04.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.10.16 Bulletin 16/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SOITEC Société anonyme — FR.

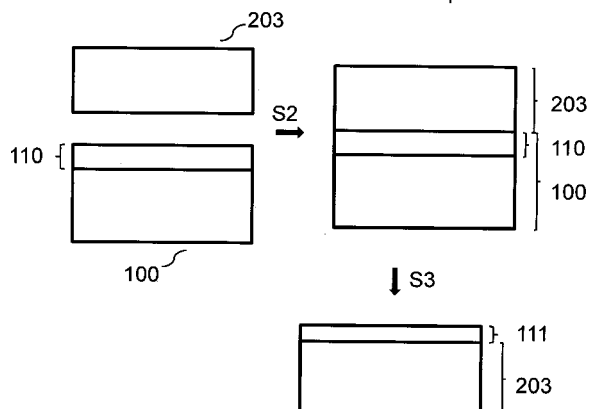
⑦② Inventeur(s) : GHYSELEN BRUNO.

⑦③ Titulaire(s) : SOITEC Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : WOLFGANG NEUBECK - GRUNEC-
KER.

⑤④ ELECTROLYTE SOLIDE AVANCE ET SA METHODE DE FABRICATION.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'un dispositif comprenant une couche d'électrolyte
solide, caractérisé en ce qu'il comprend l'obtention d'un
substrat hôte comportant une couche d'électrolyte solide
cristallin, et le transfert de ladite couche d'électrolyte solide
cristallin du substrat hôte à un substrat récepteur.



Domaine de l'invention

De façon générale, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche de matériau électrolytique solide qui est particulièrement
5 intéressant pour des applications comme des dispositifs ou capteurs à conversion électrochimique par exemple, en particulier une pile à combustible à oxyde solide et des sondes à oxygène.

Contexte de l'invention

10

Les préoccupations générales sur le réchauffement global ont initié de nombreuses études afin de trouver des solutions alternatives à l'utilisation de combustibles fossiles, dont une a été le développement de la pile à combustible dite à oxyde solide (SOFC). La production à l'échelle industrielle
15 de piles à combustible de forte puissance reste incertaine essentiellement en raison des coûts de production élevés et de la durée de vie limitée de ces dispositifs. Les coûts de production élevés sont dus à des techniques de fabrication chronophages, tandis que la durée de vie limitée est liée à la haute température de fonctionnement des piles. Ces hautes températures
20 de fonctionnement sont nécessaires pour atteindre une conductivité ionique élevée du matériau utilisé comme électrolyte solide, car la conductivité ionique est un paramètre des matériaux dépendant de la température. Les principales tendances actuelles dans la recherche sont tournées vers le développement de couches d'électrolyte solide avec une conductivité
25 ionique supérieure et/ou une épaisseur inférieure afin de pouvoir réduire la température de fonctionnement des piles. Cependant, l'épaisseur de la couche d'électrolyte solide doit être choisie par rapport à la qualité du matériau, en particulier afin d'éviter des courts-circuits électriques (pour les applications pour lesquelles ce paramètre est important) et/ou maintenir
30 l'étanchéité aux gaz, qui sont des facteurs limitants, l'un comme l'autre en particulier pour les SOFC. En outre, pour une faible épaisseur, l'uniformité

de l'épaisseur est fortement affectée en raison de la morphologie polycristalline de certains matériaux couramment utilisés comme électrolyte pour les SOFC. La taille de grain représente une limite inférieure pour l'épaisseur au-dessous de laquelle les propriétés des matériaux pourraient
5 changer et ne peuvent plus être garanties.

Une récente étude publiée dans *Advances in Manufacturing*, Vol. 2, N° 3, pp. 212-221 décrit les récents efforts réalisés dans l'utilisation de techniques de pulvérisation thermique et de techniques de dépôt physique en phase
10 vapeur (PVD) pour la fabrication de couches d'électrolyte de SOFC.

En ce qui concerne la pulvérisation thermique, des progrès ont été réalisés en matière de paramètres de pulvérisation ainsi que de post-traitement des couches déposées, mais aucune de ces avancées n'a permis d'obtenir des
15 couches d'électrolyte solide avec une épaisseur inférieure à 10 μm ni n'a permis d'atteindre une conductivité ionique élevée par rapport à un matériau massif de haute qualité, comme la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) par exemple.

20 La PVD a normalement pour avantage que des films minces avec une qualité stoechiométrique assez élevée peuvent être produits, mais dans le contexte des SOFC, l'application de la PVD est difficile à cause de la forte porosité des matériaux d'électrode agissant comme substrats de croissance qui constitue une condition préalable de ces piles. Cet impact sur la qualité
25 du matériau influence la stabilité mécanique déjà assez faible de ces couches d'électrolyte solide de PVD. Des problèmes similaires sont rencontrés pour d'autres techniques de dépôt de films minces, comme le dépôt par laser pulsé par exemple ; voir par exemple *Journal of Physics: Conference Series*, 59, 2007, 140-143. Des dépôts de grande surface de
30 films d'YSZ avec une épaisseur dans la gamme de 300 nm à 1200 nm ont été obtenus sur des surfaces atteignant 50-100 cm^2 , mais de tels résultats

sont possibles uniquement sur des substrats non poreux, par exemple Si dans le cas de couches d'YSZ déposées par dépôt pulsé de couches.

- Les problèmes susmentionnés touchent toutes les applications qui
- 5 impliqueraient un matériau électrolytique sous forme solide, et par conséquent la présente invention n'est pas limitée aux cas dépeints ci-dessus. Par exemple, la présente invention a également trait à des sondes à oxygène, en particulier comme ceux basés sur un principe de fonctionnement également appelé cellule de Nernst, où une couche
- 10 d'électrolyte solide est intercalée entre deux électrodes métalliques, en particulier constituées de platine. La présente invention pourrait également être applicable à d'autres domaines, comme les batteries Li-ion par exemple.
- 15 L'objectif de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'une couche de matériau électrolytique solide qui est particulièrement intéressant pour des applications comme des dispositifs ou capteurs à conversion électrochimique par exemple, en particulier une pile à combustible à oxyde solide et des sondes à oxygène, surmontant les problèmes susmentionnés.
- 20 Un autre objectif est de proposer un procédé de fabrication de dispositifs et des dispositifs comprenant une telle couche d'électrolyte solide. En particulier, des applications comme les batteries Li-ion ou Na-ion ou H-ion, les capteurs chimiques sans oxygène, les unités de séparation d'air, les cellules d'électrolyseur à oxyde solide (SOEC), par exemple, peuvent être
- 25 envisagées. Encore un autre objectif est de proposer un substrat donneur structuré qui permet de multiples transferts de matériau électrolytique solide.

Description de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide par une technique de transfert de couche à partir d'un substrat hôte.

- 5 En particulier, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif comprenant une couche d'électrolyte solide, caractérisé en ce qu'il comprend l'obtention d'un substrat hôte comportant une couche d'électrolyte solide cristallin, et le transfert de ladite couche d'électrolyte solide cristallin du substrat hôte à un substrat récepteur.

10

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide caractérisé en ce que le substrat hôte comprend un substrat massif de matériau électrolytique solide cristallin ou une couche donneuse d'électrolyte solide cristallin obtenue sur

15

un substrat de support.

- D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide caractérisé en ce que la couche donneuse d'électrolyte solide est obtenue sur le substrat de support
20 par une technique de dépôt, en particulier un dépôt chimique en phase vapeur, ou indépendamment par une deuxième technique de transfert de couche similaire à celle déjà exposée à partir d'un autre substrat donneur.

- D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé
25 d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel la technique de transfert de couche comprend une étape d'assemblage du substrat hôte à un substrat récepteur, la couche d'électrolyte solide se situant entre lesdits substrats, et une étape d'amincissement du substrat hôte.

30

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel l'étape

d'amincissement comprend une étape de formation d'une zone de faiblesse dans le substrat hôte de manière à définir une portion du substrat hôte comprenant la couche à transférer et une étape de détachement au niveau de la zone de faiblesse de manière à transférer ladite portion au substrat 5 récepteur.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel l'étape de formation d'une zone de faiblesse est réalisée par implantation d'espèces 10 atomiques et/ou ioniques.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel l'étape de formation d'une zone de faiblesse comprend la formation d'une couche 15 détachable dans le substrat hôte, ladite couche détachable étant activée pendant l'étape de détachement de façon à ce qu'un détachement se produise.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé 20 d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel l'étape de détachement est réalisée par au moins une technique parmi : le recuit, l'application de contraintes thermiques, l'application de contraintes mécaniques, l'application de moyens d'irradiation, en particulier d'un faisceau laser, et la gravure.

25

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel le matériau électrolytique solide a une conductivité ionique, en particulier pour les ions hydrogène, oxygène, lithium ou sodium, supérieure à 0,01 S/cm.

30

Ceci est particulièrement avantageux afin d'être en mesure d'abaisser la température de fonctionnement de certaines applications de dispositifs comme les SOFC par exemple, car la conductivité ionique est un paramètre dépendant de la température. La présente invention permet d'adapter les propriétés des matériaux de la couche d'électrolyte afin de pouvoir ajuster de tels paramètres, par exemple la conductivité ionique atteignant une certaine valeur prédéterminée à n'importe quelle température souhaitée. Ainsi, même à une température de fonctionnement inférieure à 600 °C, de préférence inférieure à 450 °C, nous sommes capables d'obtenir une conductivité ionique élevée, supérieure à 0,01 S/cm.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel la couche d'électrolyte solide a une épaisseur dans la gamme de 10 nm à 100 µm avec une variation d'épaisseur inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 1 %.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel la couche d'électrolyte solide a une densité de défauts inférieure à un niveau prédéterminé, en particulier inférieure à 5/cm².

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel la couche d'électrolyte solide est une couche monocristalline.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel le matériau de la couche d'électrolyte solide est un matériau pérovskite et/ou est choisi dans le groupe comprenant la zircone, l'oxyde de cérium, les gallates, l'alumine.

D'autres modes de réalisation avantageux concernent un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide dans lequel, après transfert de la couche d'électrolyte solide sur le substrat récepteur, il reste une portion du substrat hôte qui est encore utilisable comme substrat hôte pour un transfert ultérieur d'une couche d'électrolyte solide.

5

En outre, la présente invention concerne aussi un dispositif, en particulier un capteur chimique, une pile à combustible, un électrolyseur, une unité de séparation de gaz, ou une batterie, comprenant une couche d'électrolyte solide obtenue par un transfert selon la présente invention.

10

En outre, la présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide comprenant une anode, une cathode, une couche d'électrolyte solide entre ladite anode et ladite cathode, et des électrodes sur le côté de l'anode et de la cathode à l'opposé de la couche d'électrolyte solide, comprenant la réalisation du procédé selon la présente invention pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.

15

En outre, la présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une sonde à oxygène comprenant deux électrodes et une couche d'électrolyte solide entre lesdites deux électrodes comprenant la réalisation du procédé selon la présente invention pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.

20

25

En outre, la présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une batterie comprenant une anode, une cathode, une couche d'électrolyte solide entre ladite anode et ladite cathode, et des électrodes sur le côté de l'anode et de la cathode à l'opposé de la couche d'électrolyte solide, comprenant la réalisation du procédé selon la présente invention

30

pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.

En outre, la présente invention concerne aussi un procédé de fabrication
5 d'une structure donneuse comprenant un substrat donneur ayant une surface principale et une pluralité de portions de couche d'électrolyte solide cristallin sur ladite surface principale, chacune de la pluralité de portions de couche d'électrolyte cristallin étant obtenue par le procédé selon la présente invention pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur la
10 surface principale du substrat donneur.

Ce procédé de fabrication a pour avantage qu'il ouvre la voie à la possibilité d'obtenir des couches de matériau électrolytique solide de haute qualité avec des propriétés bien définies comme une très bonne uniformité
15 d'épaisseur, une conductivité ionique élevée, et de très bonnes propriétés d'isolation électrique, par exemple, et ce jusqu'à une épaisseur très faible de la couche.

Le procédé offre aussi plus de flexibilité par rapport aux procédés de
20 fabrication existants, car les propriétés des matériaux de la couche transférée peuvent être ajustées indépendamment, et en particulier ces propriétés ne dépendraient pas des propriétés des matériaux d'électrode (morphologie, porosité, densité de défauts ou de dislocations), car l'électrolyte n'est pas directement élaboré sur l'électrode.

25

Les propriétés de l'interface, en particulier déjà améliorées pour un collage moléculaire ou directe, sont rendues encore meilleures en raison de la possibilité de traitements de surface adaptés à la fois sur l'électrode et la couche d'électrolyte, en particulier en ce qui concerne la rugosité, mais aussi
30 la terminaison de surface chimique de ces couches.

L'invention va être décrite dans de plus amples détails à titre d'exemple ci-après en utilisant des modes de réalisation avantageux et par renvoi aux dessins. Les modes de réalisation décrits ne sont que des configurations possibles dans lesquelles les caractéristiques individuelles peuvent
5 cependant être mises en œuvre indépendamment les unes des autres ou peuvent être omises. Les éléments similaires illustrés dans les dessins sont pourvus du même signe de référence. Pour les étapes, un S supplémentaire est ajouté au début. Les parties de la description concernant des éléments ou étapes identiques illustrés dans les différents dessins peuvent être
10 omises.

La figure 1A illustre schématiquement un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide par une technique de transfert de couche selon des modes de réalisation de la présente invention.

15 Les figures 1B, 1C et 1D illustrent schématiquement un substrat hôte pour un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide par une technique de transfert de couche selon des modes de réalisation de la présente invention.

La figure 2 illustre schématiquement un procédé d'obtention d'une couche
20 d'électrolyte solide par une technique de transfert de couche selon des modes de réalisation de la présente invention.

Les figures 3A, 3B et 4 illustrent schématiquement la formation d'une zone de faiblesse pour un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide par une technique de transfert de couche selon des modes de réalisation de
25 la présente invention.

La figure 5 illustre schématiquement un dispositif à conversion électrochimique selon des modes de réalisation de la présente invention.

La figure 6 illustre schématiquement un capteur à conversion électrochimique selon des modes de réalisation de la présente invention.

La figure 7 illustre schématiquement une structure donneuse ou également appelée substrat donneur structuré selon des modes de réalisation de la présente invention.

- 5 La présente invention va maintenant être décrite par renvoi à des modes de réalisation spécifiques. L'homme du métier comprendra parfaitement que des caractéristiques et alternatives de n'importe lequel des modes de réalisation peuvent être combinées, indépendamment les unes des autres, avec des caractéristiques et alternatives de n'importe quel autre mode de
- 10 réalisation conformément à la portée des revendications.

La figure 1A montre schématiquement un procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide 111 par une technique de transfert de couche S11 selon des modes de réalisation de la présente invention. Il est schématiquement

15 indiqué que la couche d'électrolyte solide 111 est séparée d'un substrat hôte 100, laissant ainsi derrière un substrat hôte restant 100'. La discussion ci-dessous concernant divers modes de réalisation de la présente invention fera clairement apparaître la façon dont la couche d'électrolyte solide 111 peut être incorporée dans le substrat hôte 100 et la façon dont la couche

20 d'électrolyte solide 111 est séparée.

La figure 1B montre schématiquement un substrat hôte 100 qui est entièrement formé par un substrat massif 101. Il est également indiqué schématiquement une couche donneuse d'électrolyte solide 110 qui est

25 présente près d'une face du substrat hôte 100. La description ci-dessous fera clairement apparaître la façon dont une telle couche donneuse d'électrolyte solide 110 peut être définie dans le substrat hôte 100.

La figure 1C montre schématiquement un substrat hôte 100 qui comprend

30 un substrat de support 102 sur lequel est disposée une couche donneuse d'électrolyte solide 110. Une telle couche donneuse d'électrolyte solide 110

pourrait être obtenue par plusieurs techniques, par exemple, mais sans s'y limiter, le dépôt par laser pulsé, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur, le revêtement par pulvérisation, l'évaporation, la pulvérisation cathodique, ou le dépôt de couches atomiques. Les choix du

5 substrat de support 102, mais aussi de la technique de croissance, influencent directement les propriétés des matériaux de la couche donneuse d'électrolyte solide 110, et ces propriétés peuvent être correctement ajustées en fonction de l'application envisagée.

10 La figure 1D montre schématiquement un substrat hôte 100 qui comprend un substrat de support 202 sur lequel est disposée une couche donneuse d'électrolyte solide 210 par une technique de transfert de couche S11 à partir d'un substrat donneur 200 selon la présente invention. Cela offre l'opportunité et la flexibilité de prendre en compte la préparation des deux

15 faces de la couche d'électrolyte solide 111 obtenue par une technique de transfert de couche conformément à la présente invention à partir de la couche donneuse d'électrolyte solide respective 210, par des traitements de surface ou des traitements thermiques pour lesquels le substrat donneur initial n'aurait pas été approprié avant l'intégration de la couche d'électrolyte

20 solide 111 dans son empilement final de couches ou un dispositif.

Les matériaux de choix pour l'électrolyte solide sont des matériaux à base de zircone dopés (dopant X) ($\text{ZrO}_2\text{-X}$). Comme dopants, on peut sélectionner un grand nombre d'oxydes métalliques divalents ou trivalents

25 (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO , etc.). Dans un mode de réalisation avantageux, on préfère la phase monocristalline de tels matériaux en raison d'une qualité cristalline supérieure et d'une moindre densité de défauts par rapport à la phase polycristalline. Les grains de cette dernière stabilisent à leur tour la phase quadratique ou cubique à haute température jusqu'à la

30 température ambiante. En particulier, dans le système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, 2,5 % en moles d' Y_2O_3 stabilise la phase tétragonale (t) et 8,5 % en moles d' Y_2O_3 la

phase cubique (c) à 1000 °C. La phase tétragonale se présente généralement sous la forme d'un matériau à grains fins (0,5 µm) avec une résistance mécanique, une ténacité et une résistance aux chocs thermiques élevées, et une conductivité ionique de 0,055 Scm⁻¹ à 1000 °C. En
5 comparaison, la phase cubique à gros grains a une résistance inférieure (à TA), mais une conductivité d'environ 0,15 Scm⁻¹ à 1000 °C. Dans le cas d'un matériau polycristallin, on notera qu'un mode de réalisation avantageux pourrait consister à texturer le matériau, c'est-à-dire aligner l'orientation des grains par rapport à la surface, ce qui est avantageux en raison d'une
10 meilleure homogénéité du matériau, d'un meilleur contrôle de l'uniformité d'épaisseur et de la rugosité, ainsi que d'une meilleure reproductibilité dans une perspective de fabrication. Cependant, on utilise de préférence un matériau monocristallin. Dans les matériaux polycristallins, l'épaisseur devrait de préférence être choisie plus grande que la taille de grain moyenne
15 afin de garantir un matériau globalement dense.

Cependant, la présente invention n'est pas limitée à ces types de matériaux, et on pourrait envisager d'autres matériaux, par exemple BaY_{0,2}Zr_{0,8}O_{3-δ} ou des matériaux à base d'oxyde de cérium dopés (CaO, Y₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃),
20 en particulier l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium, ou par exemple le gallate de lanthane à base de pérovskite connu dopé avec du strontium et du magnésium (LSGM). On notera que les matériaux à base d'oxyde de cérium souffriraient d'une perte d'oxygène et devraient être protégés sur le côté de l'anode. En outre, on notera que le LSGM par
25 exemple est incompatible avec certains matériaux d'anode susceptibles d'être utilisés pour les SOFC, comme NiO par exemple. Ces insuffisances et incompatibilités de matériaux indiquent qu'on a besoin d'un procédé de fabrication alternatif qui est capable de résoudre une telle problématique. Pour la présente invention, il s'agit de l'obtention d'un revêtement protecteur
30 approprié situé entre l'anode et les matériaux à base d'oxyde de cérium ou le LSGM et certains matériaux d'anode.

La possibilité d'employer des substrats massifs 101 ou d'obtenir une couche donneuse d'électrolyte solide 110 sur un substrat de support 102 indépendamment des contraintes directement imposées par une croissance sur des matériaux utilisés dans le dispositif final offre une flexibilité extraordinaire dans la conception et la qualité de la couche d'électrolyte solide 111 intégrée dans le dispositif final. Il est ainsi possible de maintenir la densité de défauts dans une telle couche d'électrolyte solide 111 au-dessous de $5/\text{cm}^2$, l'épaisseur au-dessous de $2\text{ }\mu\text{m}$ tout en atteignant une uniformité de surface meilleure que 5 %, et ce même dans le cas de matériaux polycristallins, et, des valeurs de conductivité ionique atteignant 0,01 S/cm, en particulier tout en conservant un bon comportement isolant pour les électrons et une étanchéité aux gaz élevée pour les espèces gazeuses impliquées.

La figure 2 illustre schématiquement l'étape d'assemblage S2 d'un substrat hôte 100 comprenant une couche donneuse d'électrolyte solide 110 avec un substrat récepteur 203 et une étape d'amincissement S3 de la structure assemblée conduisant à une couche d'électrolyte solide 111 restant sur le substrat récepteur 203. L'étape d'assemblage S2 peut être réalisée par n'importe quelle technique de collage, par exemple le collage directe, le collage par thermocompression, le collage eutectique, le collage par l'intermédiaire d'une céramique, ou toute autre technique appropriée connue. On préfère un collage directe, car elle apporte une stabilité à long terme de la liaison et une interface de collage sans défauts présentant un bon comportement électrochimique, en particulier une conductivité ionique élevée et une faible conductivité électrique. Avant l'étape d'assemblage S2, la surface du substrat récepteur 203 ainsi que de la couche donneuse d'électrolyte solide 110 peut être préparée, par exemple par une étape ou une combinaison d'étapes de gravure, meulage, polissage, en particulier un polissage mécano-chimique, ou toute autre technique de traitement de

surface, ou même un traitement thermique, afin de réduire la rugosité de la surface et/ou le nombre de défauts présents à la surface. L'étape d'amincissement S3 présentée schématiquement sur la figure 2 pourrait être réalisée par plusieurs techniques dont certaines vont être décrites dans de plus amples détails ci-dessous. Par exemple, l'étape d'amincissement S3 pourrait être réalisée par une combinaison de meulage et de gravure consécutive du substrat hôte 100, ce qui pourrait être intéressant si le matériau du substrat hôte 100 était assez bon marché et facilement disponible de telle sorte qu'une étape sacrificielle serait rentable en terme d'industrialisation. D'autres possibilités de l'étape d'amincissement S3 pourraient être la fracture le long d'une zone de faiblesse 320, obtenue par exemple par implantation d'espèces ioniques et/ou atomiques ou obtenue par exemple par l'introduction d'une couche de décollement enterrée 330 sélectivement sensible à la gravure, définissant ainsi une couche donneuse d'électrolyte solide 110 qui peut être transférée au substrat récepteur 203. D'autres possibilités de l'étape d'assemblage S2 pourraient être l'obtention du substrat récepteur 203 par une séquence de dépôt dans laquelle n'importe quelle technique de dépôt pourrait être utilisée, par exemple le dépôt en phase vapeur ou en phase liquide, la pulvérisation cathodique, l'évaporation, le dépôt par projection, le dépôt à la tournette.

La figure 3A renvoie schématiquement au cas présenté sur la figure 1B d'un substrat hôte 100 entièrement formé par un substrat massif 101, et montre l'étape de formation S4 d'une zone de faiblesse 320 par implantation d'espèces ioniques et/ou atomiques, en particulier H ou He ou une combinaison de ceux-ci, par une face du substrat hôte 100, définissant ainsi la couche donneuse d'électrolyte solide 110. Sur la figure 3B, des aspects techniques similaires sont présentés schématiquement, lesquels font cependant référence aux cas présentés sur les figures 1C et 1D où une couche donneuse d'électrolyte solide 110 ou 210 est disposée sur un substrat hôte 102 ou 202, respectivement. Comme une telle couche

donneuse d'électrolyte solide 110 pourrait ne pas être du même matériau que le substrat de support 102 ou 202, la zone de faiblesse 320 peut être formée dans la couche donneuse d'électrolyte solide 110 ou 210 ou dans le substrat de support 102 ou 202, ou entre les deux dans une couche
5 intermédiaire.

Habituellement, une implantation est réalisée dans une gamme d'énergies d'implantation de 50 keV à 1 MeV avec une dose d'implantation allant habituellement de 2×10^{16} à 12×10^{17} H^+/cm^2 dans le cas d'ions H^+ (et/ou
10 d'ions He), ce qui permet de définir une zone de faiblesse 320 à une profondeur d'environ 0,2 à 10 μm au-dessous de la surface implantée.

La figure 4 montre schématiquement un autre mode de réalisation avantageux relativement à l'étape d'amincissement S3 présentée sur la
15 figure 2. La figure 4 montre un substrat hôte 100 comprenant un substrat de support 102 ou 202 et une couche donneuse d'électrolyte solide 110 ou 210, entre lesquels est formée une couche détachable, souvent appelée aussi couche de décollement 330, laquelle agit comme une zone de faiblesse 320 pour l'étape d'amincissement S3. Une telle couche de décollement 330
20 pourrait être introduite pendant la croissance de la couche donneuse d'électrolyte solide 110 sur le substrat de support comme décrit relativement au mode de réalisation montré schématiquement sur la figure 1C, ou pendant la technique de transfert de couche S11 telle que montrée schématiquement sur la figure 1D, la couche de décollement 330 étant
25 obtenue sur le substrat de support ou la couche à transférer avant le transfert, ou une combinaison de ceux-ci.

Après l'assemblage du substrat hôte 100 (de la figure 3A, 3B ou 4) avec le substrat récepteur 203 comme montré sur la figure 2, l'étape
30 d'amincissement S3 relative à la zone de faiblesse formée 320 peut être effectuée par recuit ou par application de contraintes thermiques et/ou

mécaniques ; par exemple, un traitement thermique réalisé dans la gamme de 200 °C à 900 °C sur une durée allant de plusieurs secondes à plusieurs heures pourrait induire une fracture au niveau de la zone de faiblesse 320, permettant ainsi à une étape de détachement S5 de se produire. L'insertion d'une lame peut agir comme une application de contraintes mécaniques. D'autres possibilités pourraient être une étape de détachement S5 par application de moyens d'irradiation, en particulier un faisceau laser. On pourrait y parvenir par une modification de l'absorption se produisant par la présence des espèces implantées au niveau de la zone de faiblesse et l'application d'un faisceau laser ajusté sur ce pic sélectif en absorption. Une autre possibilité pourrait être une absorption sélective dans la couche de décollement 330 qui se dissocierait sous cette irradiation sélectionnée. De préférence, le reste du substrat hôte 100 est sensiblement transparent à une telle irradiation, et mieux encore, le reste du substrat hôte 100 ainsi que la couche d'électrolyte solide sont protégés de la dissipation thermique se produisant éventuellement dans la région de la couche de décollement 330 pendant cette irradiation, par exemple en présence de couches de barrière à la diffusion thermique entre la couche de décollement 330 et les couches adjacentes. Une autre possibilité pour l'étape de détachement S5 est l'application d'une solution de gravure sélective à la zone de faiblesse, facilement réalisable par un choix approprié du matériau pour la couche de décollement 330 par exemple.

Le principal avantage de la technique de transfert de couche S11 impliquant une étape S4 de formation d'une zone de faiblesse et une étape de détachement S5 est la possibilité de réutiliser le substrat hôte restant 100' pour une autre fabrication. Ceci est particulièrement important chaque fois que le coût de tels substrats est plutôt élevé. Après un traitement de surface assez simple, par exemple, mais sans s'y limiter, un polissage mécano-chimique du substrat hôte restant 100', ce dernier peut être réutilisé comme substrat hôte 100 ou substrat de support 102 selon la présente

invention. Cependant, on peut aussi imaginer un scénario dans lequel le matériau du substrat hôte 100 est assez bon marché, et une réutilisation n'a pas de véritable intérêt économique. Dans une telle configuration, l'étape d'amincissement S3 peut être équivalente au retrait du substrat hôte par
5 n'importe quelle technique d'amincissement conventionnelle (gravure, meulage, ou polissage).

D'autres modes de réalisation avantageux pourraient comprendre de multiples transferts.

10

Un mode de réalisation est de ce fait associé à un transfert de couche effectué ultérieurement à partir du même substrat hôte 100. Ceci est particulièrement avantageux chaque fois qu'une couche donneuse d'électrolyte solide 110 peut être obtenue sous la forme d'une couche assez
15 épaisse tout en maintenant la qualité élevée appropriée. Des traitements de surface après un transfert de couche sur le substrat hôte restant 100' pourraient s'avérer essentiels afin d'optimiser le substrat hôte restant 100' pour le transfert effectué ultérieurement d'une autre couche d'électrolyte solide selon la présente invention.

20

Un autre mode de réalisation concerne l'utilisation d'un substrat de manipulation intermédiaire. À partir du substrat hôte 100, la couche d'électrolyte solide 111 est transférée à un substrat de manipulation intermédiaire qui peut lui-même agir ensuite comme nouveau substrat hôte.
25 Ceci est indiqué schématiquement sur la figure 1D. C'est par exemple avantageux chaque fois que la terminaison cristallographique de la couche d'électrolyte solide 111 est différente des deux côtés de ladite couche, ce qui pourrait jouer un rôle. Un transfert du substrat de manipulation intermédiaire au substrat récepteur 203 ne modifie ainsi pas cette
30 terminaison ou orientation, ce qui permet une optimisation supplémentaire et ce qui offre plus de flexibilité dans le choix des matériaux. D'autres raisons

peuvent justifier l'utilisation d'un substrat de manipulation intermédiaire. Par exemple, comme il permet de décorrélérer l'étape de détachement de la couche d'électrolyte de son substrat hôte initial et l'étape d'assemblage de celle-ci sur le substrat de support final, des fenêtres de traitement plus flexibles peuvent être obtenues. Une autre raison serait de permettre une plus grande flexibilité concernant les traitements de surface de la couche d'électrolyte, et ce pour chacune de ses deux faces.

La figure 5 illustre schématiquement un dispositif à conversion électrochimique 510 comprenant des structures de contact 503, une anode 501, une cathode 502, et une couche d'électrolyte solide 111 disposée entre ladite anode 501 et ladite cathode 502. Comme mentionné précédemment, le dispositif à conversion électrochimique 510 n'est pas limité à l'application des SOFC dans lesquelles une couche d'électrolyte solide 111 est utilisée, mais peut aussi être associé à des systèmes similaires comme les batteries Li-ion par exemple. Dans le cas des SOFC, les structures de contact 503 assurent non seulement une conduction électronique, mais comprennent également des moyens de transport des gaz du combustible, alors que dans les batteries Li-ion, une conduction essentiellement électronique est nécessaire, car les ions sont transportés de l'anode à la cathode et intercalés dans celle-ci et vice versa en raison de la différence de potentiel électrochimique, mais il ne se produit aucun processus de réduction ou d'oxydation conduisant à ou utilisant des espèces volatiles comme l'oxygène ou l'hydrogène.

Selon l'application, les matériaux impliqués sont adéquatement choisis. Dans le cas des SOFC, les matériaux d'anode pourraient être choisis parmi un cermet Ni-YSZ poreux, un cermet Cu-YSZ, le titanate de strontium ou d'autres matériaux bien connus, alors que les matériaux de cathode pourraient être choisis parmi LaMnO_3 à base de pérovskite accompagné d'une couche intercalaire à base d'oxyde de cérium pour assurer la stabilité

chimique par rapport au matériau électrolytique YSZ. On peut choisir d'autres matériaux pour la cathode, par exemple $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) ou $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ ou $\text{Ln}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, où $\text{Ln} = \text{La, Sm, Nd, Gd, Dy}$) ou $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF).

5

Dans le cas des batteries à base de Li, le matériau électrolytique de choix est LiPON ou Li_3PO_4 , les matériaux d'anode et de cathode pourraient être choisis parmi ceux bien connus dans la technique, par exemple LiCO_2 , Li, TiOS.

10

Une autre illustration est donnée d'une manière exemplaire pour les modes de réalisation relatifs à la figure 5. Cependant, la présente invention n'est pas limitée à cet exemple, et les aspects techniques sont intéressants pour d'autres applications. En ce qui concerne la figure 5, une architecture classique bien connue pour les SOFC est présentée, avec une anode 501 constituée de NiO-YSZ, une cathode 502 constituée de LSM, et une couche d'électrolyte solide 111 constituée d'YSZ monocristalline. Des électrodes normales sont utilisées comme structures de contact 503.

15

20

Le procédé commence par l'obtention de l'anode 501 par des techniques bien connues, par exemple le frittage. Éventuellement, l'anode est obtenue avec son électrode déjà formée, ou bien l'électrode correspondante peut être formée ultérieurement dans le procédé. Avantageusement, une étape de planarisation est effectuée sur l'anode 501 afin d'obtenir une surface ayant une faible rugosité, en particulier inférieure à 0,6 nm rms comme mesuré par microscopie de force atomique (AFM), ce qui est bien plus approprié pour l'étape d'assemblage par des techniques de liaison. Cependant, on pourrait prévoir en variante une couche de planarisation et/ou des couches de collage comme étudié ailleurs dans la spécification.

25

30

Le substrat hôte 100 à partir duquel la couche d'électrolyte solide 111 est obtenue est constitué d'YSZ dans une phase monocristalline, par exemple de forme carrée avec des dimensions de 20 x 20 mm. Une implantation d'hydrogène H^+ est effectuée sur l'YSZ monocristalline afin d'obtenir la zone de faiblesse 320 nécessaire à un transfert ultérieur par séparation. Habituellement, une telle implantation est effectuée en utilisant des énergies d'implantation allant de 50 keV à 1 MeV, des doses d'implantation allant de $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ à $1,2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, ce qui conduit à une zone de faiblesse 320 séparant la couche donneuse d'électrolyte solide 110 ayant une épaisseur, qui dépend ainsi des paramètres exacts de l'implantation, allant de 0,2 à 10 μm .

Après l'assemblage de la couche donneuse d'électrolyte solide 110 à l'anode 501, la séparation au niveau de la zone de faiblesse 320 est réalisée par un traitement thermique avec des températures allant de 300 °C à 1000 °C sur une durée allant de plusieurs secondes à plusieurs heures en fonction de la température du recuit. Après le transfert obtenu par cette séparation, une étape de planarisation facultative sur la couche transférée pourrait être appropriée pour l'obtention ultérieure de la cathode 502. Le matériau de cathode LSM pourrait être directement déposé sur la couche transférée par n'importe quel moyen de dépôt connu, comme le coulage en bande, le frittage, le dépôt en phase vapeur ou en phase liquide, la pulvérisation cathodique, l'évaporation, le dépôt par projection, la technique sol-gel, la sérigraphie, etc., ou bien on pourrait l'assembler avec une cathode obtenue séparément par les techniques de collage et/ou de transfert susmentionnées appliquées à la cathode. Par exemple, l'assemblage pourrait être réalisé par laminage ou collage directe d'un substrat de LSM sur la couche d'YSZ planarisée susmentionnée qui a été transférée sur l'anode selon des modes de réalisation de la présente invention. Un traitement thermique avec des températures allant de 500 °C à 1400 °C avec une durée allant de plusieurs secondes à plusieurs heures en

fonction de la température du recuit peut éventuellement être effectué afin d'augmenter la stabilité mécanique globale de la structure assemblée. Enfin, des électrodes métalliques sont obtenues sur le côté à la fois de l'anode (si elle n'est pas déjà formée) et de la cathode par des techniques bien connues.

Le procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide 111 selon des modes de réalisation de la présente invention a pour avantage que ledit procédé peut être utilisé pour éviter les incompatibilités entre le matériau choisi pour la couche d'électrolyte solide 111 et les matériaux choisis pour l'anode 501 ou la cathode 502.

Un type d'incompatibilité pourrait être basé sur le fait que ladite anode 501 et ladite cathode 502 ont un certain type de matériau et de morphologie, par exemple une forte porosité, pour permettre des performances optimisées dans l'application choisie. Par exemple, une forte porosité est choisie dans le cas de SOFC afin de permettre la pénétration d'oxygène ou d'hydrogène dans la couche de matériau respective, mais aussi d'augmenter la conductivité ionique des ions respectifs jusqu'à la couche de matériau électrolytique. Cependant, cette morphologie assez inhomogène a une influence négative sur les couches qui auraient été élaborées sur un tel matériau d'anode ou de cathode, et ne permet donc pas une qualité élevée, par exemple un caractère monocristallin et de faibles densités de défauts tels que revendiqués par la présente invention.

D'autres incompatibilités concernent le budget thermique appliqué pendant la croissance ou le dépôt de certaines couches qui peuvent avoir des effets préjudiciables comme une diffusion ou des changements de phase dans la structure sous-jacente.

De plus, la flexibilité dans le procédé de fabrication de tels dispositifs à conversion électrochimique 510 est accrue, car la couche d'électrolyte solide 111 peut être obtenue sur l'anode 501 ou la cathode 502. Avant un tel assemblage, la couche d'électrolyte solide 111 et l'autre structure peuvent
5 subir des traitements afin d'améliorer l'interface après assemblage, par exemple un polissage afin de diminuer la rugosité, les rendant mieux adaptés à un procédé de liaison par exemple, en particulier une liaison directe. En outre, il est également possible de prévoir des couches de liaison et/ou des couches de planarisation avant l'assemblage sur la couche
10 d'électrolyte solide 111 et/ou l'autre structure afin d'obtenir une meilleure qualité de liaison.

Par exemple, la couche d'électrolyte solide 111 peut être obtenue sur l'anode 501, mais un raisonnement similaire s'appliquerait à une obtention
15 sur la cathode 502. Des traitements thermiques après ou pendant l'assemblage pourraient s'avérer nécessaires afin de garantir l'intégrité mécanique de la structure assemblée, avec une température allant de 500 °C à 1400 °C et une durée de traitement allant de plusieurs secondes à plusieurs heures en fonction de la température du recuit. Ensuite, nous
20 avons le choix d'assembler une structure comprenant la cathode 502 et sa structure de contact 503 à la face libre de la couche d'électrolyte solide 111. Sinon, nous avons le choix de faire croître la cathode respective 502 et sa structure de contact 503 sur la face libre de la couche d'électrolyte solide 111 s'il n'existe aucune incompatibilité avec la technique de croissance ou
25 de dépôt, par exemple un budget thermique trop important appliqué pendant cette croissance pour l'autre partie. Cette flexibilité se traduit également par le fait que chacune des parties constitutives du dispositif à conversion électrochimique 510 peut être soumise à son propre traitement individuel, par exemple un recuit thermique, un traitement chimique, un dopage par
30 diffusion, avant l'assemblage avec les autres parties constitutives du dispositif à conversion électrochimique 510. L'anode 501 et la cathode 502

par exemple peuvent ainsi être optimisées en terme d'activité catalytique pour des réactions de dissociation et d'incorporation d'oxygène dans la cathode 502 et pour une oxydation électrochimique de H_2 ou CO et d'autres traitements du combustible dans l'anode 501. En outre, la conductivité

5 électronique de l'anode 501 et de la cathode 502 peut être réduite en raison de la flexibilité dans les traitements ; il en va de même pour la stabilité chimique et mécanique par rapport aux autres constituants. Par exemple, un alignement du CDT (coefficient de dilatation thermique) dans l'ensemble du

10 dispositif à conversion électrochimique 510 pourrait être intéressant afin d'augmenter la stabilité mécanique et ainsi la durée de vie du dispositif à la température élevée de fonctionnement. Cette syntonie du CDT pourrait être obtenue par le choix du matériau. On obtient ainsi un dispositif global optimisé.

15 Comme décrit ci-dessus, la présente invention concerne des applications impliquant une couche d'électrolyte solide, par exemple une SOFC qui est associée à la production d'électricité (et de chaleur) par l'apport de combustibles ou de carburants comme l'hydrogène et l'oxygène par

20 exemple. Il devient tout de suite évident que la fonctionnalité inverse, c'est-à-dire la production de combustibles par l'utilisation de l'électricité et de l'électrolyse, est possible en utilisant la même configuration, et tous les éléments descriptifs de la spécification s'appliquent donc, comme le montre schématiquement la figure 5. Ainsi, l'application concerne également les

25 cellules d'électrolyseur à oxyde solide (SOEC).

Pour le mode pile à combustible ainsi que le mode électrolyseur inversé, on sait bien que la conduction protonique (ions H^+) peut être utilisée à la place de la conduction des ions oxygène. Ceux-ci sont connus sous la terminologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons

30 (PEMFC). La présente invention peut aussi être appliquée à de tels systèmes protoniques, où la membrane protonique est obtenue par une

technique de transfert de couche à partir d'un substrat hôte, plutôt que l'utilisation d'une membrane polymère déjà formée par exemple.

- Les membranes d'électrolyte à oxyde solide peuvent aussi être utilisées
- 5 pour la séparation de gaz, comme la séparation d'oxygène gazeux ou la séparation d'hydrogène gazeux. Dans ces cas, il peut s'avérer nécessaire que l'électrolyte permette non seulement la conduction ionique à travers la membrane, mais aussi la conduction de porteurs de charges opposées comme des électrons ou des trous. Le choix des matériaux pour la
- 10 membrane dépend des espèces gazeuses ciblées. Dans le cas de l'oxygène par exemple, on emploie fréquemment des pérovskites, comme $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Comme autre exemple, on peut aussi employer des pérovskites dans le cas de l'hydrogène (protons), comme LaScO_3 et plus généralement des oxydes
- 15 sous la forme $\text{ACe}_{1-x-y}\text{X}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ où $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; X et $\text{Y} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Zr}, \text{Tm}$. D'autres matériaux comme SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 , SrZrO_3 peuvent également être utilisés. Dans ces applications aussi, l'un des principaux défis est d'augmenter d'une manière contrôlée la conductivité de la
- 20 membrane, plaidant en faveur de couches plus minces et plus uniformes et plus denses. Parmi les applications, de telles membranes peuvent se trouver dans des unités de séparation d'air pour l'extraction d'oxygène gazeux pur à partir de l'air ambiant, dans le raffinage du gaz naturel où le CO_2 est retiré après extraction de l'hydrogène, et dans de nombreux autres domaines.
- 25 La figure 6 montre schématiquement la façon dont un électrolyte solide peut être utilisé dans un capteur chimique, comme une sonde à oxygène. Dans le monde automobile, ces sondes à oxygène peuvent servir par exemple à définir précisément le rapport air/carburant afin d'optimiser le contrôle du rendement de combustion du moteur. Elles peuvent être placées dans le
- 30 système d'échappement ou plus tôt dans la chaîne avant la chambre de combustion. Sur la base de l'utilisation de matériaux conducteurs d'ions,

plusieurs principes différents existent quant aux mécanismes de fonctionnement de tels capteurs. L'un d'entre eux est basé sur l'effet Nernst où un potentiel électrique est créé à travers le capteur quand il existe un gradient de pression d'oxygène (pO_2). Comme le montre schématiquement la figure 6, une couche d'électrolyte solide 111 sépare deux côtés A et B d'un capteur à conversion électrochimique 610. Sur les deux côtés de la couche d'électrolyte solide 111, on trouve des structures de contact 603 obtenues en utilisant par exemple des techniques et des matériaux bien connus convenant pour ce type d'application. En particulier, l'étanchéité à l'air de la couche d'électrolyte 111 est importante et pourrait être ajustée par la technique de transfert de couche de notre présente invention, car ladite couche pourrait être préparée dans une qualité élevée sur des substrats tout sauf constitués du matériau des structures de contact 603. Cependant, ces derniers nécessitent une certaine porosité pour les gaz afin de permettre un contact avec la couche d'électrolyte solide 111. Une chambre de référence avec une teneur et une pression en oxygène connues peut être utilisée sur un côté du capteur. Un deuxième type de sonde à oxygène mesure la variation de la conductivité de la céramique en fonction de la pression d'oxygène (pO_2). Quel que soit le principe sur lequel repose le capteur, sa précision et sa sensibilité dépendent de façon critique du contrôle des propriétés et des dimensions de la membrane conductrice d'ions, ce qui fait de l'invention un réel avantage. Sur les mêmes principes, d'autres gaz que l'oxygène peuvent aussi être détectés en utilisant des capteurs de gaz et des membranes conductrices d'ions.

25

La figure 7 illustre schématiquement un mode de réalisation avantageux, un substrat donneur structuré avancé, c'est-à-dire une structure donneuse 701 comprenant de multiples couches donneuses d'électrolyte solide 110 assemblées à la surface principale d'un substrat donneur à grande échelle 700 avec une taille suffisamment importante pour accueillir de multiples couches donneuses d'électrolyte solide 110. Les dimensions et les formes

des couches et substrats respectifs représentés sur la figure 7 sont non limitatives et uniquement choisies à des fins d'illustration. Une telle structure donneuse, ou substrat donneur structuré, 701 est avantageuse pour des applications à grande échelle en tant que connexion en série de multiples SOFC dans un module de SOFC final. Une forte densité de couches donneuses d'électrolyte solide 110 peut être facilement obtenue ; l'obtention des couches donneuses d'électrolyte solide 110 sur le substrat donneur 700 peut de ce fait être réalisée par une des techniques expliquées relativement à la présente invention, ou par l'application d'une colle céramique ou d'autres matériaux adhésifs appropriés, comme des matériaux à base de polymère par exemple. Un transfert multiple de couches d'électrolyte solide 111 à partir d'un seul substrat donneur structuré 701 comme le montre la figure 7 sur un substrat récepteur 203 au moins de la même taille offre la possibilité d'intégrer facilement la fabrication de SOFC dans un environnement viable à l'échelle industrielle, avec la possibilité de traiter en parallèle de grandes surfaces de membranes électrolytiques.

Dans la plupart des exemples traités jusqu'ici, l'YSZ, en particulier l'YSZ monocristalline, a été choisie pour le matériau électrolytique solide. Un autre matériau électrolytique solide peut être considéré en fonction de l'application et des espèces à transporter sélectivement à travers l'électrolyte. En particulier pour les applications de batteries électrochimiques, la conductivité des ions Li ou des ions Na peut aussi être exploitée. Pour ces derniers, les batteries au NaS utilisent généralement de l'alumine β pour le matériau électrolytique solide. Une alternative à la préparation d'un tel matériau par dépôt consiste à utiliser des techniques de transfert de couche décrites dans la présente invention, sur la base de l'hypothèse que des matériaux donneurs monocristallins ou polycristallins de haute qualité sont également développés séparément. Il en va de même pour les batteries Li-ion, avec des matériaux électrolytiques solides comme LiPON ou Li_3PO_4 . D'autres

matériaux électrolytiques bien connus, intéressants ici, sont $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON), Na_2CO_3 et AgI.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111), caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5 - l'obtention d'un substrat hôte (100) comportant une couche d'électrolyte solide cristallin,
- le transfert de ladite couche d'électrolyte solide cristallin du substrat hôte (100) à un substrat récepteur (203).
- 10 2. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon la revendication 1 caractérisé en ce que le substrat hôte (100) comprend un substrat massif (101) de matériau électrolytique solide cristallin ou une couche donneuse d'électrolyte solide cristallin (110) obtenue sur un substrat de support (102).
- 15 3. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon la revendication 2 caractérisé en ce que la couche donneuse d'électrolyte solide (110) est obtenue sur le substrat de support (102) par une technique de dépôt, en particulier un dépôt chimique en phase vapeur.
- 20 4. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications 1 à 3 précédentes dans lequel la technique de transfert de couche (S11) comprend une étape d'assemblage (S2) du substrat hôte (100) à un substrat récepteur (203), la couche d'électrolyte solide se situant
- 25 entre lesdits substrats, et une étape d'amincissement (S3) du substrat hôte (100).
- 30 5. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon la revendication 4 précédente dans lequel l'étape d'amincissement (S3) comprend une étape de formation (S4) d'une zone de faiblesse (320) dans le substrat hôte de manière à définir une portion du substrat hôte

comprenant la couche à transférer et une étape de détachement (S5) au niveau de la zone de faiblesse (320) de manière à transférer ladite portion au substrat récepteur.

- 5 6. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon la revendication 5 dans lequel l'étape de formation (S4) d'une zone de faiblesse (320) est réalisée par implantation d'espèces atomiques et/ou ioniques.
- 10 7. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon la revendication 5 dans lequel la zone de faiblesse (320) comprend une couche détachable (330) dans le substrat hôte (100), ladite couche détachable étant activée pendant l'étape de détachement (S5) de façon à ce qu'un détachement se produise.
- 15 8. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide selon les revendications 6 à 7 dans lequel l'étape de détachement (S5) est réalisée par au moins une technique parmi : le recuit, l'application de contraintes thermiques, l'application de contraintes mécaniques, l'application de moyens
20 d'irradiation, en particulier d'un faisceau laser, et la gravure.
9. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel le matériau électrolytique solide a une conductivité ionique, en particulier pour les ions hydrogène, oxygène,
25 lithium ou sodium, supérieure à 0,01 S/cm.
10. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel la couche d'électrolyte solide (111) a une épaisseur dans la gamme de 10 nm à 100 µm avec une
30 variation d'épaisseur inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 1 %.

11. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel la couche d'électrolyte solide (111) a une densité de défauts inférieure à un niveau prédéterminé, en particulier inférieure à $5/\text{cm}^2$.
- 5
12. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel la couche d'électrolyte solide (111) est une couche monocristalline.
- 10
13. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel le matériau de la couche d'électrolyte solide (111) est un matériau pérovskite et/ou est choisi dans le groupe comprenant la zircone, l'oxyde de cérium, les gallates, l'alumine.
- 15
14. Procédé d'obtention d'une couche d'électrolyte solide (111) selon une des revendications précédentes dans lequel, après transfert de la couche d'électrolyte solide sur le substrat récepteur, il reste une portion du substrat hôte qui est encore utilisable comme substrat hôte pour un transfert ultérieur d'une couche d'électrolyte solide.
- 20
15. Dispositif, en particulier capteur chimique, pile à combustible, électrolyseur, unité de séparation de gaz, ou batterie, comprenant une couche d'électrolyte solide (111) obtenue par une des revendications 1 à 14 précédentes.
- 25
16. Procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide comprenant une anode, une cathode, une couche d'électrolyte solide entre ladite anode et ladite cathode, et des électrodes sur le côté de l'anode et de la cathode à l'opposé de la couche d'électrolyte solide, comprenant la
- 30
- réalisation du procédé selon une des revendications 1 à 14 pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.

17. Procédé de fabrication d'une sonde à oxygène comprenant deux électrodes et une couche d'électrolyte solide entre lesdites deux électrodes comprenant la réalisation du procédé selon une des revendications 1 à 14
- 5 pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.
18. Procédé de fabrication d'une batterie comprenant une anode, une cathode, une couche d'électrolyte solide entre ladite anode et ladite cathode,
- 10 et des électrodes sur le côté de l'anode et de la cathode à l'opposé de la couche d'électrolyte solide, comprenant la réalisation du procédé selon une des revendications 1 à 14 pour transférer une couche d'électrolyte solide cristallin sur l'anode et/ou la cathode.
- 15 19. Procédé de fabrication d'une structure donneuse (701) comprenant un substrat donneur (700) ayant une surface principale et une pluralité de portions de couche d'électrolyte solide cristallin sur ladite surface principale, chacune de la pluralité de portions de couche d'électrolyte cristallin étant obtenue par le procédé selon une des revendications 1 à 14.

1/4

Fig. 1A

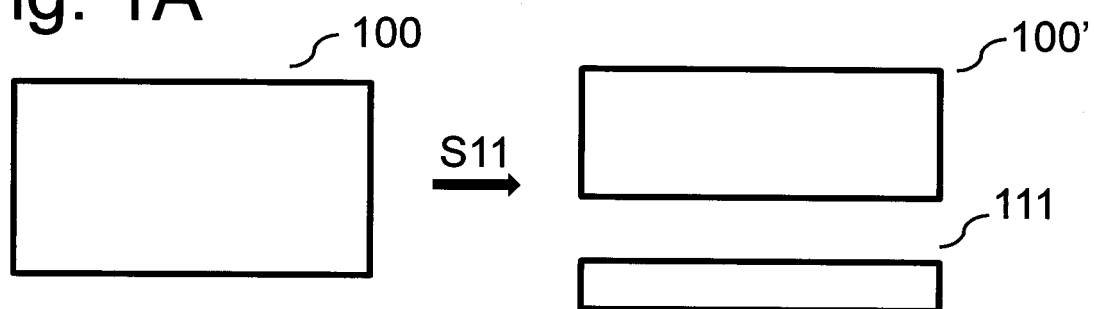


Fig. 1B

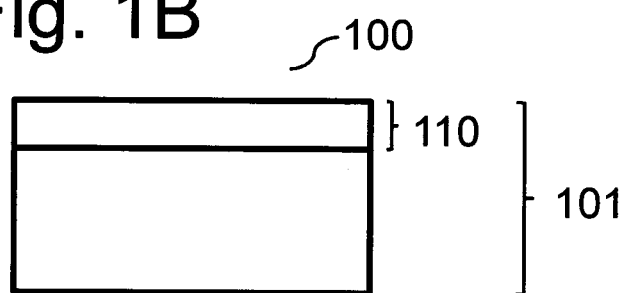
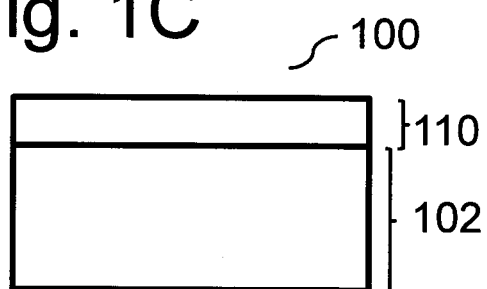


Fig. 1C



2/4

Fig. 1D

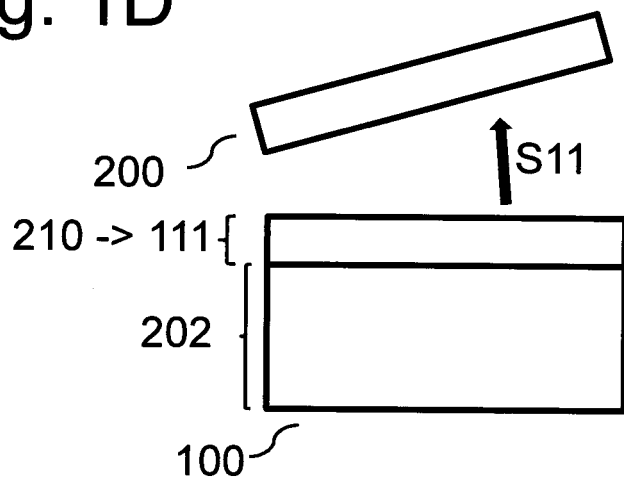
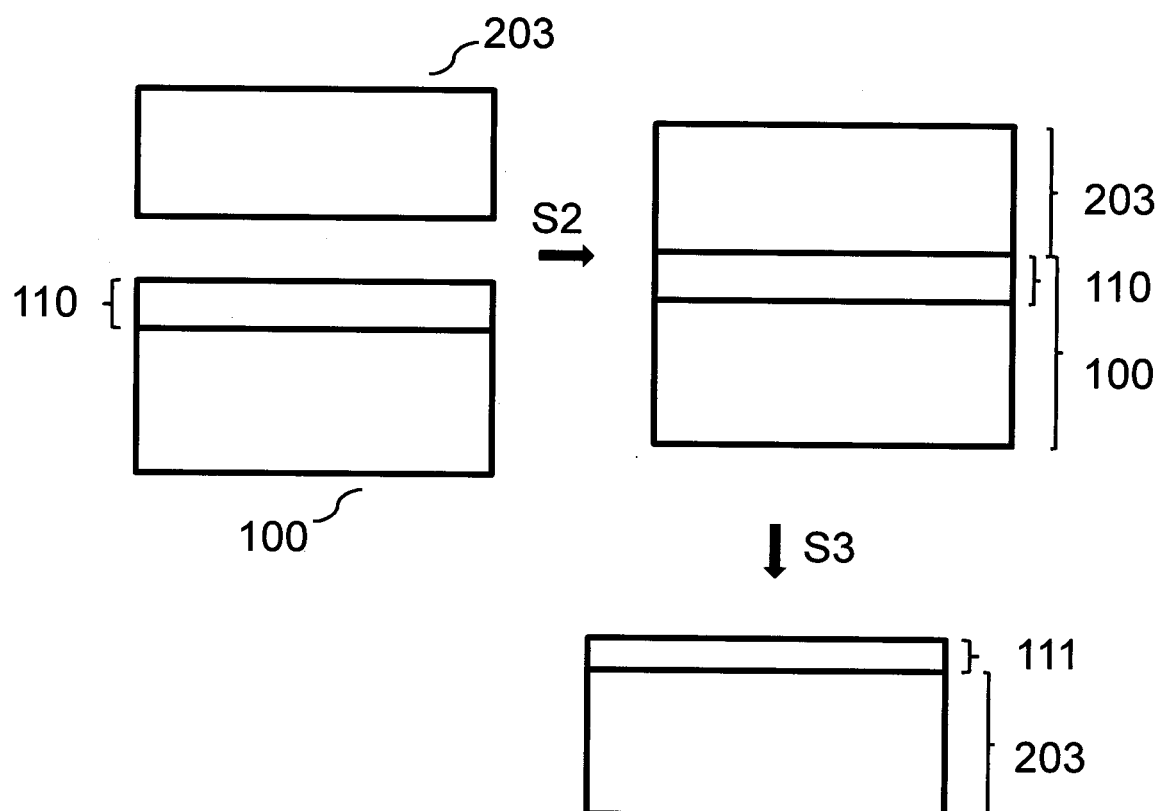


Fig. 2



3/4

Fig. 3A

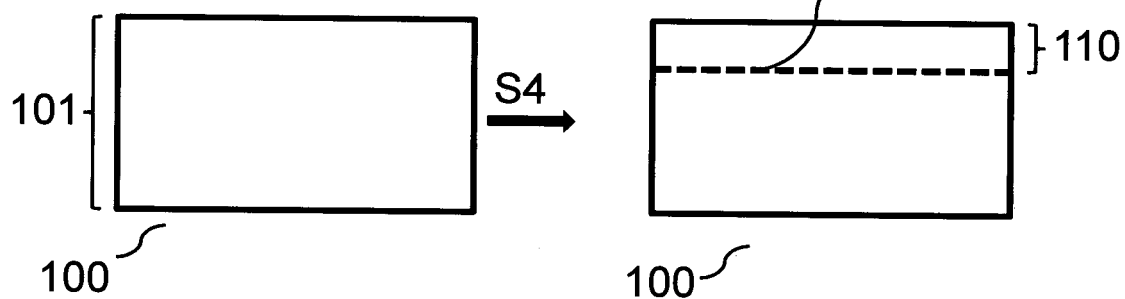


Fig. 3B

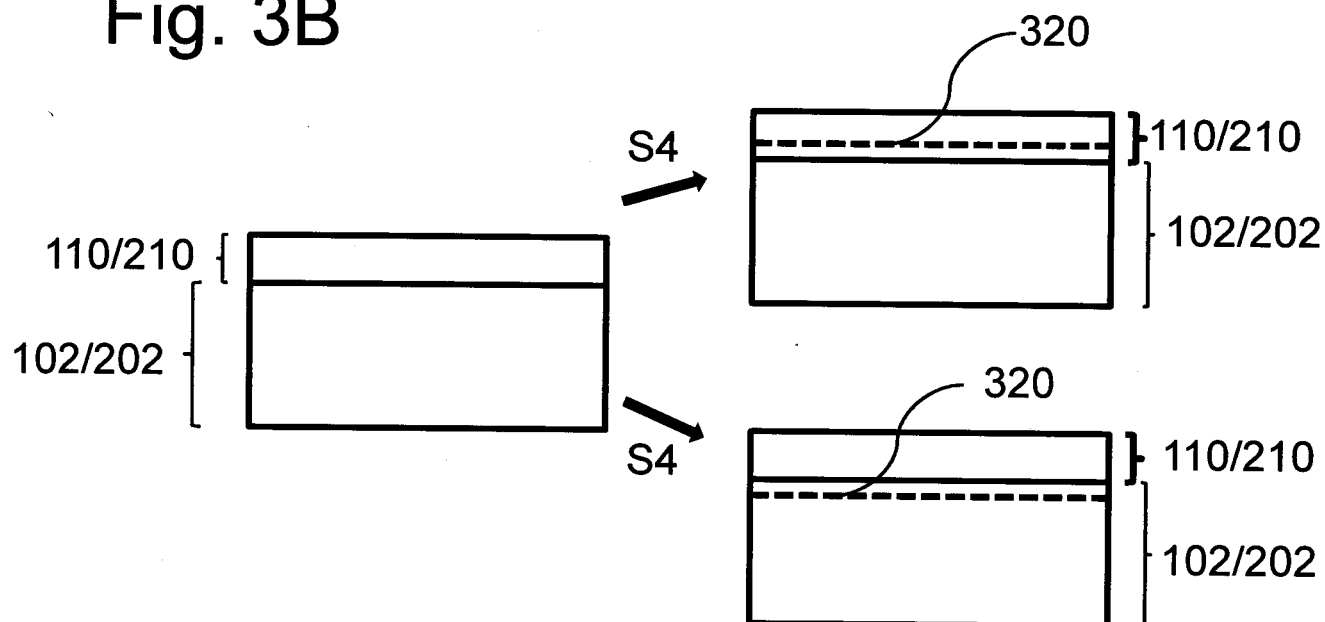
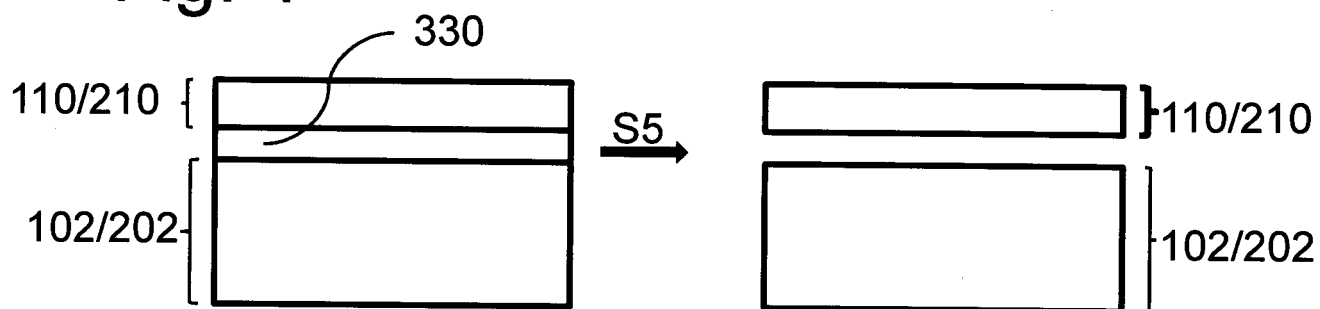


Fig. 4



4/4

Fig. 5

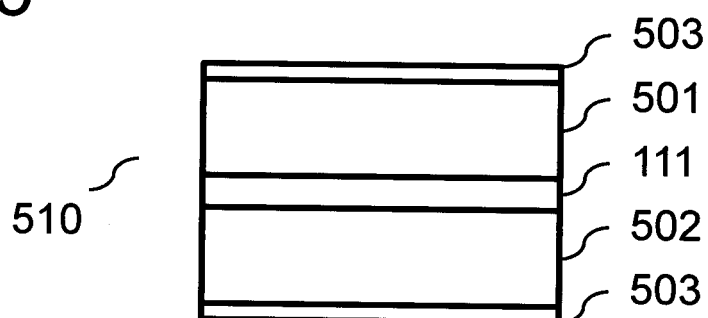


Fig. 6

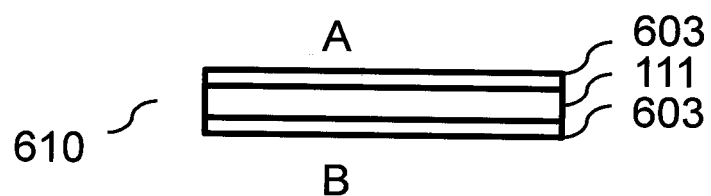
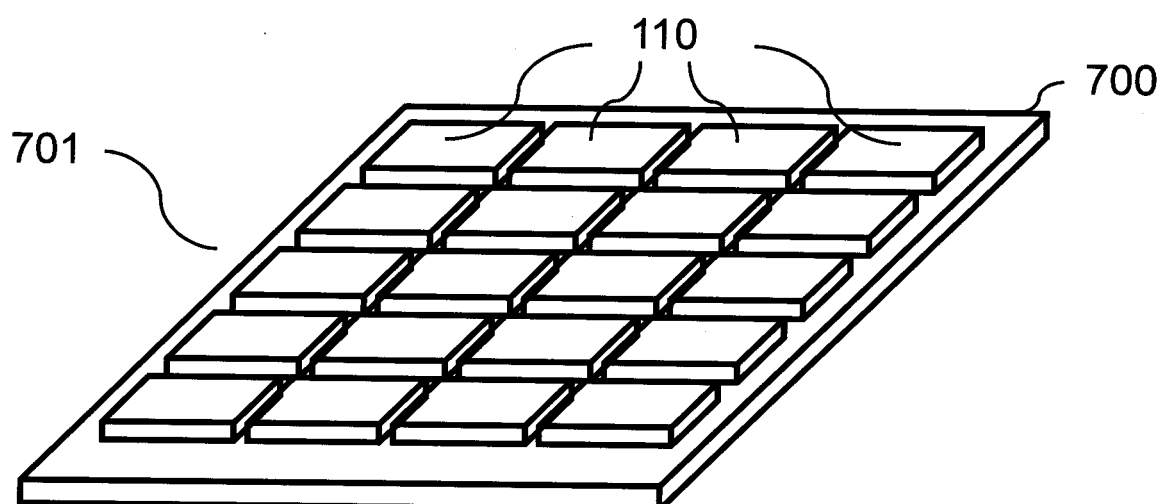


Fig. 7





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 811793
FR 1500671

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	US 2015/147659 A1 (KATO KAZUHITO [JP]) 28 mai 2015 (2015-05-28) * US '659 taken as appropriate translation of WO'043 published in time; figure 3 * * alinéas [0055] - [0057], [0077] * * exemples 1-3 *	1-4, 9-11,14, 15,18	H01M8/10 H01M8/00
X	& WO 2014/010043 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; KATO KAZUHITO [JP]) 16 janvier 2014 (2014-01-16) -----	1-4, 9-11,14, 15,18	
X	WO 2014/111791 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; OSE NORIHIRO [JP]; HAGA KENGO [JP]; SASAKA) 24 juillet 2014 (2014-07-24) * alinéas [0036], [0043], [0044], [0057], [0067] * -----	1-4, 9-11, 13-15,18	
E	EP 2 894 705 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]) 15 juillet 2015 (2015-07-15) * figure 1 * * alinéas [0038], [0058], [0065] - [0068] * -----	1-4, 9-11, 13-15,18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M G01N
A	FR 2 774 214 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 juillet 1999 (1999-07-30) * page 4, lignes 1-27 * * page 6, lignes 1-20 * * page 10, lignes 12-21 * * page 11, lignes 8-24 * * page 12, lignes 1-14 * -----	5-8, 10-12	
A	US 2014/374886 A1 (KONONCHUK OLEG [FR]) 25 décembre 2014 (2014-12-25) * figures 1-3 * * alinéa [0044] * ----- -/-	5-8, 10-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2016		Jacquinot, Patrick	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 811793
FR 1500671

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 234 722 A (ITO SHIGENORI [JP] ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10) * colonne 1, lignes 11-14 * * colonne 4, lignes 37-47 * -----	15-17	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</div>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2016		Jacquinot, Patrick	
<div> CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant </div>			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1500671 FA 811793

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-01-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015147659	A1	28-05-2015	CN 104412440 A	11-03-2015
			KR 20150018559 A	23-02-2015
			US 2015147659 A1	28-05-2015
			WO 2014010043 A1	16-01-2014

WO 2014111791	A1	24-07-2014	CN 104919627 A	16-09-2015
			JP 5765349 B2	19-08-2015
			JP 2014137869 A	28-07-2014
			TW 201448337 A	16-12-2014
			US 2015349378 A1	03-12-2015
			WO 2014111791 A1	24-07-2014

EP 2894705	A1	15-07-2015	CN 104752774 A	01-07-2015
			EP 2894705 A1	15-07-2015
			JP 2015125872 A	06-07-2015
			KR 20150076103 A	06-07-2015
			US 2015188195 A1	02-07-2015

FR 2774214	A1	30-07-1999	DE 69906491 D1	08-05-2003
			DE 69906491 T2	08-04-2004
			EP 1051737 A2	15-11-2000
			FR 2774214 A1	30-07-1999
			JP 4860036 B2	25-01-2012
			JP 2002502119 A	22-01-2002
			US 6391799 B1	21-05-2002
			WO 9939371 A2	05-08-1999

US 2014374886	A1	25-12-2014	CN 104025281 A	03-09-2014
			FR 2985601 A1	12-07-2013
			US 2014374886 A1	25-12-2014
			WO 2013102788 A1	11-07-2013

US 5234722	A	10-08-1993	DE 69117845 D1	18-04-1996
			DE 69117845 T2	05-09-1996
			EP 0476808 A1	25-03-1992
			JP 2572883 B2	16-01-1997
			JP H04115469 A	16-04-1992
			US 5234722 A	10-08-1993
