UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Sciences des Matériaux

par

Alex BELLANGER

Etude et caractérisation de la microstructure et de la texture cristallographique de films barrières à hydrogène élaborés par PVD

Soutenue publiquement le 06 octobre 2025, à Metz,

devant le jury composé de :

Ghislaine BERTRAND	Professeure, Université de Toulouse, CIRIMAT	Présidente
Grégory ABADIAS	Professeur, Université de Poitiers, Institut Pprime	Rapporteur
Juan CREUS	Professeur, Université de La Rochelle, LaSIE	Rapporteur
Jean-François PIERSON	Professeur, Université de Lorraine, IJL	Examinateur
Thierry GROSDIDIER	Professeur, Université de Lorraine, LEM3	Directeur
Julien CAPELLE	MCF, Université de Lorraine, ENIM	Co-directeur
Akram ALHUSSEIN	MCF, HDR, Université Technologique de Troyes	Invité
Alain HAZOTTE	Professeur émérite, Université de Lorraine, LEM3	Invité

Ecole doctorale C2MP

Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers Institute of Technology, LEM3, F-57000 Metz, France

"*L'ignorance engendre plus souvent la confiance que la connaissance*."

Charles Darwin (1809-1882)

"*The more I learn, the more I realize how much I don't know*."

Albert Einstein (1879-1955)

"*Il faut savoir s'instruire dans la gaieté. Le savoir triste est un savoir mort. L'intelligence est joie.*"

Voltaire (1694-1778)

Résumé

Pour faire face à la fragilisation assistée par hydrogène (FAH) et les défis associés, des solutions basées sur l'application de films protecteurs ont été explorées. Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation de films barrières à hydrogène développés par pulvérisation cathodique magnétron. Deux chimies matériaux ont été analysées : le $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et le $(Ti_{0,4},Al_{0,1})N_{0,5}$ dont les propriétés microstructurales et cristallographiques ont été étudiées sur des substrats de différente nature : verre SiO_2, Si monocristallin <100> et acier ferritique bas carbone API 5L X65.

L'étude des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ dans la machine PVD à configuration colinéaire a permis de mettre en évidence une structure composée de l'alternance périodique de bicouches nanométriques, l'une étant riche en W et semi-cristalline, l'autre étant riche en Ti et Al et cristallisant en Ti_3Al hexagonal (hcp). En revanche, des limitations en termes d'adhérence sur les substrats en acier API 5L X65 ont été identifiées, qui sont associés à des contraintes internes élevées, et ont conduit à réorienter la recherche vers l'obtention de films (Ti,Al)N.

La croissance des films (Ti,Al)N a été réalisée en utilisant deux machines PVD à géométrie distinctes : à configuration colinéaire (CC) et orthogonale (CO). Les paramètres procédés des deux machines favorisent une croissance colonnaire avec une texture <111>//DN, et dont le type de texture est influencé par la géométrie des machines, laissant apparaître une « symétrie d'échantillon ». La configuration CC favorise une texture de fibre <111>//DN tandis que la rotation particulière dans la configuration CO provoque une texture d'orientation unique à dispersion anisotrope. Pour des échantillons « hors-axe », la symétrie particulière en configuration CO provoque une symétrie de miroir – le plan miroir est (DR, DN) – imposant une croissance compétitive sélectionnant les grains qui maximisent la surface d'adsorption. Pour des échantillons « dans l'axe », les deux orientations uniques coexistent, et cette texture diffère de la texture de fibre obtenue en configuration CC. La machine PVD-CO a montré des effets d'anisotropie marqués, avec une relation entre l'angle d'inclinaison des colonnes (β) et l'angle géométrique (δ) décrite par la loi tangente généralisée, en considérant un coefficient spécifique au matériau E = 0,26. Ce résultat, bien que peu documenté dans la littérature, enrichit les connaissances sur la croissance des films de (Ti,Al)N.

L'analyse des défauts de croissance a mis en évidence des irrégularités structurelles pouvant compromettre les propriétés barrières des films. Les défauts de protrusion nodules résultent d'impuretés localisées sur le substrat, altérant la croissance des colonnes s'y développant, plus particulièrement sur la périphérie. Ces observations ont permis d'identifier des mécanismes de germination et croissance, tout en soulignant la nécessité d'améliorer la préparation des substrats et de maîtriser les paramètres expérimentaux pour limiter l'occurrence de tels défauts.

En combinant des analyses par DRX, MEB, EDX et TKD, cette thèse est dédiée à établir des liens entre les paramètres de dépôt, la microstructure et la texture cristallographique des films PVD. Ces analyses mettent en évidence les effets des conditions expérimentales et la géométrie du procédé sur la croissance du film au cours du dépôt.

Mots clés : films minces, pulvérisation cathodique magnétron, PVD, texture cristallographique, TiAlW, (Ti,Al)N, anisotropie.

Abstract

To address the challenges associated with hydrogen embrittlement (HE), this research explores protective coatings as a potential solution. The study focuses on the development and characterization of hydrogen permeation barrier (HPB) films deposited via magnetron sputtering. Two chemical composition were selected: $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ and $(Ti_{0.4},Al_{0.1})N_{0.5}$. Their microstructural and crystallographic properties were analysed on substrates of different nature: amorphous SiO_2, monocrystalline <100> Si and low carbon ferritic API 5L X65 grade steel.

Initial investigations of $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ films deposited using a PVD system with a colinear configuration revealed a structure composed of the periodic alternance of nanometric bilayers, one being rich in W and partially cristalline, the other one being rich in Ti and Al and crystallizes in Ti_3Al hcp system. However, limitations such as poor adhesion to API 5L X65 steel substrates and high internal stresses were identified. These challenges necessitated a shift towards the deposition of (Ti,Al)N films.

The growth of (Ti,Al)N films was conducted using two PVD systems with distinct geometries: colinear (CC) and orthogonal (OC) configurations. The sputtering parameters induced a columnar growth pattern characterized by a <111>//ND texture, and whose texture type is influenced by the geometry of the machines, giving rise to a "sample symmetry". The CC promoted a <111>//ND fibre texture, while the rotational symmetry of the OC induced a unique orientation marked by an anisotropic dispersion. For "off-axis" specimens, the peculiar rotation in OC caused a mirror symmetry – the mirror plane is (RD, ND) – inducing a competitive growth marked by the selection of grains having the highest adsorption surface. For "on-axis" specimens, both unique orientations coexist, and such texture differ from the one observed for "on-axis" specimens in the CC. The OC configuration also exhibited significant anisotropic effects, attributed to the incidence angle of sputtered particles and rotational symmetry. The relationship between the column inclination angle (β) and the geometric angle (δ) was successfully described using the generalized tangent rule, with a material-specific coefficient $E = 0.26$. This observation, though scarcely reported in the literature, provides new insights in the growth mechanisms governing (Ti,Al)N thin films.

The investigation of growth defects revealed structural irregularities that may compromise the barrier properties of the films. Specifically, nodular protrusion defects were linked to localized impurities on the substrate, which disrupted the growth of adjacent columns, particularly near the periphery. These findings underscore the importance of improving substrate preparation techniques and optimizing deposition parameters to mitigate defect formation.

By combining advanced analytical techniques, including XRD, SEM, EDX, and TKD, this work establishes correlations between deposition parameters, microstructure, and crystallographic texture of PVD films. These analyses emphasize the critical role of experimental conditions and process geometry in driving competitive growth mechanisms, thereby dictating the evolution of thin-film morphology and texture during deposition.

Keywords: thin films, magnetron sputtering, PVD, crystallographic texture, TiAlW, (Ti,Al)N, anisotropy.

Glossaire

Abréviations :

API : American Petroleum Institute

CC : configuration colinéaire

CO : configuration orthogonale

$d_{c\text{-}s}$: distance cible-substrat

$d_{c\text{-}pe}$: distance cible-porte échantillon

DN : direction normale

DR : direction de rotation

DRX : Diffraction des Rayons-X

DT : direction transverse

EBSD : Electron Backscatter Diffraction

FEM : force électro-motrice

FIB : Focused Ion Beam

FP : figure de pôles

FPI : figure de pôle inverse

FSD : Forescatter Diod

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

MS : Magnetron Sputtering

ODF : Orientation Distribution Function

PVD : Physical Vapor Deposition

PVD-CC : machine PVD à configuration colinéaire

PVD-CO : machine PVD à configuration orthogonale

PVD-MS : procédé PVD par pulvérisation cathodique magnétron

SZD : Structure Zone Diagram

SZM : Structure Zone Model

TKD : Transmission Kikuchi Diffraction

UA: unité arbitraire

Lettres grecques :

α : angle défini entre la normale à la cible et la direction normale de l'échantillon DN, variant continuellement durant la rotation dans la chambre PVD à configuration orthogonale.

β : angle des grains colonnaires de (Ti,Al)N défini par rapport à la direction normale DN.

γ : angle défini entre la direction <111> des cristallites et la direction normale DN.

δ : angle défini entre la normale au centre de la cible et la direction normale DN de l'échantillon.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été réalisé principalement dans les locaux du Laboratoire d'Etudes des Microstructures et de Mécaniques des Matériaux (LEM3) rattaché à l'Université de Lorraine. Je tiens à remercier El Mostafa Daya et Hamid Zahrouni, directeurs successifs du laboratoire, pour cela.

Je tiens à remercier vivement Grégory Abadias et Juan Creus pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs de cette thèse. Ce fut un plaisir de lire vos rapports respectifs et de pouvoir échanger à ce sujet le jour de la soutenance. J'exprime de vifs remerciements à Jean-François Pierson d'avoir pris le temps de lire le manuscrit en sa qualité d'examinateur, ainsi que Ghislaine Bertrand en tant que présidente du jury et pour les questions enrichissantes.

Je souhaite remercier Akram Alhussein du LASMIS pour m'avoir épaulé tout au long de la thèse et notamment pour la formation et discussions sur les machines PVD. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans lui. J'en profite pour remercier les personnes qui m'ont accompagnées au LASMIS, merci à Fabrice Parent pour son aide constante sur les machines PVD, ainsi qu'à Soufyane Achache pour les précieux conseils, discussions et manipulations en nano-indentation. Merci également à Abdelhakim Bouissil et Ahlam Belgroune, ainsi que les autres membres du LASMIS pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité.

J'exprime des remerciements particuliers à l'intention de Julien Capelle, co-directeur. Je remercie énormément Thierry Grosdidier, directeur de thèse, pour ces nombreux échanges, souvent houleux mais toujours riches et pour le temps, parfois précieux, consacré à suivre cette thèse qui a abouti sur des thématiques et expertises loin du sujet initial. Je ne saurais comment remercier Alain Hazotte, qui a toujours été à l'écoute et a su trouver les mots justes, surtout dans les moments difficiles, constamment à apporter du positif quand les résultats en décident autrement. Merci Alain pour les nombreux échanges et discussions qui m'ont permis d'aller de l'avant. Un grand merci à Francis Wagner pour les discussions enrichissantes sur la texture, mais pas que, toujours avec une pointe d'humour ! Les anecdotes sur le camembert et l'œuf parfait resteront mes préférées.

Une partie des manipulations ont été effectuées à l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Metz (ENIM), et je tiens à remercier Frederic Schwab pour son aide précieuse et son enthousiasme constant malgré les difficultés face aux manipulations liées à l'hydrogène. Je remercie aussi Djamel Meziani pour son aide et pour l'usinage des pièces à la découpe jet d'eau. Merci également à Serge Mennuni, Mateo Barbosa, Andrea Capella et Julien Vincent pour leur aide constante et leur patience. J'exprime de vifs remerciements à François Rimbert pour m'avoir apporté son aide quant à la préparation des TP de thermodynamique à l'ENIM. Je tiens aussi à remercier les autres personnes qui, de près ou de loin, ont apporté leur pierre à l'édifice.

Je prends ces quelques lignes pour remercier Michel Vilasi en sa qualité de membre CSI, qui a toujours été à l'écoute et qui a grandement contribué aux chargements d'hydrogène par voie électrolytique. Merci également à Joseph Gilgert tant pour son statut de membre CSI que pour les discussions encourageantes.

Je souhaite remercier chaleureusement les membres de la plateforme MicroMat. Merci à Julien Guyon pour les discussions enrichissantes et les précieux conseils sur la microscopie électronique, la formation sur ces machines ainsi que les nombreuses heures passées au MEB pour la découpe

FIB de lames minces. Je remercie vivement Olivier Perroud pour les nombreux conseils et discussions constantes en lien avec les mesures de texture par DRX, ainsi que pour la formation des machines et son expertise. Je remercie également Auriane Mandrelli pour la formation aux diverses machines de la plateforme expérimentale et les précieux conseils de préparation d'échantillons. Je remercie Albert Tidu pour les nombreux échanges enrichissants sur les pics satellites DRX des superstructures. J'en profite également pour remercier Eric Fleury, Laurent Weiss, Benoit Beausir et Yudong Zhang pour les discussions et échanges de grande qualité. Merci également à Marc Novelli pour les discussions sur l'hyperdéformation et l'usinage de quelques pièces, ainsi qu'à Julien Oury pour avoir fréquemment formaté les clés USB et toutes ces petites discussions ! J'en profite également pour remercier chaleureusement Laura Litscher ainsi que Aurore Hanson, pour leur enthousiasme et bienveillance permanente, et dont les efforts font en sorte que le laboratoire est tel qu'il est. Merci également aux autres personnes du LEM3 qui, de près ou de loin, ont apporté une contribution pour m'aider dans ces travaux de thèse.

J'adresse mes prochains remerciements à tous les amis de l'équipe oof et les personnes rattachées, Amandine, Lucas, Gabin, Baptiste, Anthony, Paula, Nicolas, etc. Remerciements spécifiques à Rémy, au nom de toutes ces discussions conceptuelles et délirantes. Les Molécules ! Antoine, en vertu de tous ces moments incroyables et inoubliables, heures de jeu et partages de galère, merci mon ami. J'en profite également pour remercier Kter, Loïc, Valentin, Ronan, Raphaël et Clara, la dream team de Lille, sans qui cette ville perdrait de son éclat.

Evidemment, ces remerciements sont consacrés aux personnes qui donnent de la vie au laboratoire, les stagiaires, doctorants et post-doctorants, sans qui la présente thèse aurait été abandonnée plus d'une fois. Merci à Paul pour ton soutien indéfectible et tous ces fous rires et moments de joie aux Paraiges, au laboratoire et autres. Un réel merci à Martin pour tous ces moments de folies et discussions des plus saugrenues sur les sujets les plus inhabituels et tours endiablés de vélo, le fromage c'est la vie ! Merci à Mohamed pour les débats toujours aussi captivants sur les mangas et les conseils de workout, never give up ! Merci également à Boris, Renaud, Mélaine, Chloé, Laís, Joé, Elodie, Aymeric, Mickael, Flora, Caio, Adrien, Yann, Daniel, Claire, Rafaël, Adrien G, Morgane, Nenad et Nicolas pour tous ces bons fous rires, cross-ref du BdC, coups de mains et soutien mutuel. La rue Baudoche n'a jamais été aussi populaire. Un grand merci à Alizée, qui a apporté une bouffée d'air frais sans s'en rendre compte, ne change pas, tu es parfaite ! Dédicace aux stagiaires, notamment Lilliaaan, Crazy Intern, only stage et les autres. Mention honorable à RoyKebab. Julien, je n'aurais pu rêver meilleur co-bureau, my friendo. Au nom de toutes ces galères, soupçons de folie et ces heures travaillées jusqu'à la fermeture du laboratoire (même si certains en douteront éternellement), tu es au BdC ce qu'est le rire à l'Homme mon ami. Tatakaé.

Je prends ces lignes pour remercier et saluer Olivier, c'est cette persévérance forgée dans les entraînements acharnés de natation qui m'ont permis de ne rien lâcher. Demain viendra.

Enfin, mes derniers remerciements seront adressés aux membres de ma famille, particulièrement à mon frère Tom, qui a toujours été à l'écoute, même dans les moments tristes avec mon caractère de tête de pioche. Un grand merci à mes parents, que je porte au plus profond de mon cœur, et qui ont tenté de trouver les mots justes, sans qui tout ceci n'aurait pu être réalisé. Je suis profondément reconnaissant pour les valeurs qu'ils m'ont enseignées, parfois bafouées par les autres, qui m'ont permis de faire face aux difficultés et d'aller de l'avant pour (enfin) venir à bout de ces longues années de thèse.

Table des matières

Résumé v

Abstract vi

Glossaire vii

Remerciements ix

Introduction générale 1

Contexte de l'étude 1

Objectifs initiaux et réorientation de la thèse 2

Présentation du manuscrit 3

Chapitre I : Critères de sélection et croissance de films barrières à hydrogène par PVD – étude bibliographique 5

I.1 Critères de sélection des matériaux barrières et du procédé de fabrication 6

I.1.1 Critères de sélection des matériaux barrières 6

I.1.2 Films protecteurs candidats 8

I.1.3 Choix du procédé d'élaboration 11

I.2 Elaboration de films par PVD : pulvérisation, germination, croissance et paramètres d'influence 12

I.2.1 La pulvérisation cathodique 12

I.2.2 Croissance de films en pulvérisation cathodique 15

I.2.3 Pulvérisation en incidence normale et en incidence oblique : effet géométrique 24

I.2.4 Paramètres PVD influençant la croissance de films TiN 29

I.3 Défauts de croissance PVD lors de pulvérisation cathodique 32

I.3.1 Défauts liés au substrat : inclusion métallique et non-métallique 33

I.3.2 Défauts provoquant une élévation du niveau du film 34

I.3.3 Défauts cratère : provoquant une cavité en surface ou dans le film 34

Conclusions du chapitre I 35

Chapitre II : matériaux et méthodes expérimentales 36

II.1 Matériaux et procédure expérimentale 37

II.1.1 Machines de pulvérisation cathodique magnétron 37

II.1.2 Substrats utilisés et préparation 39

II.1.3 Réalisation des films PVD et paramètres expérimentaux 42

II.2 Caractérisation texturale par DRX 48
II.2.1 Notion d'orientation cristallographique et texture 48
II.2.2 La diffraction des Rayons X 50
II.2.3 Calcul de la fonction de densité des orientations (ODF) 52
II.2.4 Conditions expérimentales et calcul de l'ODF 53
II.3 Etude de la microstructure et texture par MEB et EBSD 55
II.3.1 Analyse de la microstructure au MEB 55
II.3.2 Analyse de la texture par EBSD 56
II.3.3 Analyse de la texture par TKD 57
II.3.4 La découpe FIB 59
Conclusions du chapitre II 59
Chapitre III : étude et caractérisation de films PVD $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ 61
III.1 Pics satellites et période de bicouche de films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ 62
III.1.1 Pics satellites et cristallinité des couches 63
III.1.2 Caractère semi-cristallin des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ 65
III.1.3 Calcul de la période de bicouche Λ 67
III.1.4 Discussion – architecture et cristallinité du film PVD 68
III.1.5 Etude pour divers substrats 70
III.1.6 Effet du flux atomique à chaque rotation 72
III.1.7 Discussion – taille des domaines cristallins et observations des pics satellites . 73
III.1.8 Conclusion partielle 74
III.2 Adhérence et morphologie des films TiAlW 75
III.2.1 Aspect macroscopique des films 75
III.2.2 Adhérence à l'échelle microscopique 76
III.2.3 Discussion – adhérence des films 83
III.2.4 Conclusion partielle 85
III.3 Conclusions du Chapitre III 85
Chapitre IV : Effet de la géométrie et des paramètres PVD sur le développement morphologique et cristallographique de films (Ti,Al)N 87
IV.1 Description morphologique des films (Ti,Al)N 88
IV.1.1 Morphologie : substrats plans 88

IV.1.2 Discussion 90
IV.1.3 Morphologie : substrat cylindrique 93
IV.1.4 Croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N 94
IV.1.5 Caractérisation et effets de la couche d'adhérence en Ti 96
IV.1.6 Discussion – croissance des grains colonnaires 98
IV.1.7 Conclusion partielle 99
IV.2 Texture cristallographique des films (Ti,Al)N 99
IV.2.1 Machine de pulvérisation à configuration colinéaire (PVD-CC) 99
IV.2.2 Machine de pulvérisation à configuration orthogonale (PVD-CO) 101
IV.2.3 Intensité de la texture et épaisseur des films de (Ti,Al)N 103
IV.2.4 Etude de la croissance compétitive 105
IV.2.5 Etat cristallographique de la couche de Ti 107
IV.2.6 Discussion 108
IV.2.7 Conclusion partielle 115
IV.3 Asymétrie du procédé et développement du (Ti,Al)N – influence de l'angle δ en configuration orthogonale 116
IV.3.1 Une question d'angles 116
IV.3.2 Influence de l'angle δ sur l'angle des colonnes β 117
IV.3.3 Aspects morphologiques et cristallographiques 119
IV.3.4 Etude de l'angle γ et limitations 122
IV.3.5 Influence de la position des aimants magnétrons 126
IV.3.6 Considérations statistiques 127
IV.4 Conclusions du Chapitre IV 129
Chapitre V : intégrité et qualité de fabrication de films de (Ti,Al)N comme barrière à hydrogène – étude des défauts de croissance 133
V.1 Défauts de croissance et origine 134
V.1.1 Défauts de croissance provoqués par l'état du substrat en acier API 5L X65 .. 134
V.1.2 Les défauts de croissance issus du processus PVD 141
V.1.3 Conclusion partielle 151
V.2 Germination et croissance de défauts nodules de protrusion dans des films de (Ti,Al)N 152
V.2.1 Architecture et cartographie d'un défaut nodule de protrusion 152

V.2.2 Aspects morphologiques et cristallographiques d'un défaut nodule 158
V.3 Conclusions du chapitre V 166
Conclusions et perspectives 168
Conclusions 168
Perspectives 172
Références bibliographiques 177
Annexe A : mécanismes d'endommagement par l'hydrogène des structures métalliques A-1
Annexe B : éprouvette et montage de fatigue B-1
Annexe C : porte échantillon PVD-CO C-1
Annexe D : mesure d'hydrogène par voie électrolytique D-1

Introduction générale

Contexte de l'étude

L'essor industriel sans précédent auquel le monde fait face depuis ces dernières décennies a principalement été possible en exploitant les ressources minières de la planète, et plus particulièrement les énergies fossiles. Cependant, l'utilisation répétée et croissante des énergies fossiles conduit à la dégradation des écosystèmes et contribue au réchauffement ou dérèglement climatique. Compte tenu de ces problématiques, et du fait que ces ressources fossiles polluantes sont limitées, de nombreux domaines de recherche se créent afin de trouver et pérenniser d'autres vecteurs énergétiques. Parmi ces alternatives, les filières de l'électrique ou bien de l'hydrogène sont actuellement au cœur des défis industriels.

La production, le transport et le stockage de ces deux vecteurs énergétiques deviennent alors des enjeux industriels majeurs à l'échelle mondiale. Dans ce contexte, on se penchera ici sur le transport de l'hydrogène, et plus particulièrement au niveau du réseau mondial de pipeline. Ce réseau, constitué de tubes cylindriques souvent en acier ferritique bas carbone, transporte différents gaz et produits pétrochimiques. Certains projets consistent à utiliser ce réseau déjà existant pour ajouter une partie d'hydrogène sous forme gazeuse. Ces pipelines sont parfois exposés à l'air, enterrés, voire en milieu subaquatique. De ce fait, ils sont constamment exposés à un milieu extérieur dont la sévérité est variable. En outre, l'hydrogène, qui est un gaz hautement inflammable, est fortement susceptible d'endommager les alliages et structures métalliques exposés. L'endommagement des pipelines conduit par conséquent à de forts coûts de maintenance et d'entretien, où certains cas d'explosions de conduites ont déjà été observés **[1]**.

Compte tenu de ces différents défis, diverses solutions sont actuellement étudiées. Parmi celles-ci, on peut citer la modification de la nuance de l'acier pour utiliser des alliages résistants à l'endommagement provoqué par l'hydrogène. Une autre branche se positionne sur l'emploi de procédés dédiés aux traitements de surface, où l'idée est d'ajouter une interface protégeant l'acier du milieu agressif. Dans le cadre de cette thèse, cette interface protectrice sera obtenue en élaborant des couches barrières à hydrogène par un procédé PVD (Physical Vapor Deposit).

Ce travail de thèse est financé par des fonds provenant d'une bourse du ministère et implique deux laboratoires de recherche. Le LASMIS (Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée) est chargé de la partie expérimentale relative à la fabrication des films PVD. Une partie de la caractérisation des films y est également effectuée, notamment les mesures d'épaisseur par profilométrie optique et les mesures de dureté mécanique par nano-indentation. Des essais de perméation d'hydrogène par voie électrolytique avaient été prévus au LASMIS, afin d'évaluer la performance des films protecteurs. Au LEM3 (Laboratoire d'Études des Microstructures et de Mécanique des Matériaux) sont effectuées les analyses de texture cristallographique par mesures de figures de pôles (FP) expérimentales par DRX (Diffraction des Rayons-X), qui sont couplées à des calculs de la fonction d'orientation (ODF) en utilisant le logiciel ATEX (Analysis Tool for Electron an X-ray diffraction **[2]**) développé au LEM3. Sont également effectuées au LEM3 les analyses de la microstructure des films, à l'aide de divers MEB (Microscope Electronique à Balayage), et d'autres techniques complémentaires telles que la découpe FIB (Focused Ion Beam) et la TKD (Transmission Kikuchi Diffraction). Les différentes pièces du montage de fatigue, ainsi que les éprouvettes de fatigue et échantillons plats en acier bas carbone API 5L X65 (initialement matériau d'étude) ont été usinées à l'ENIM (Ecole Nationale des Ingénieurs de Metz), où se situe la machine de fatigue en traction-compression. De plus, les essais de mesures de concentration d'hydrogène par processus de chargement et déchargement par voie électrolytique ont également été menés à l'ENIM.

Objectifs initiaux et réorientation de la thèse

L'objectif initial de la thèse s'articulait autour de la contribution à l'étude de films barrières à hydrogène déposés sur un acier de pipeline (nuance API 5L X65) afin de pouvoir estimer sa durée de vie en fatigue mécanique cyclique couplée à un chargement d'hydrogène in-situ par voie électrolytique, se rapprochant des conditions réelles de fonctionnement. Cela nécessitait premièrement la conception et fabrication des différentes pièces qui constituent le montage de fatigue, en se basant sur le dimensionnement de l'éprouvette de fatigue. Concernant les films protecteurs, deux chimies étaient envisagées : un verre métallique $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et un film de nitrure de titane aluminium $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$, tous deux obtenus par un procédé de dépôt par voie physique PVD.

Le déroulement du projet de thèse s'est heurté à différentes problématiques. Les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenus sont semi-cristallins, montrant des problèmes d'adhérence lorsqu'élaborés sur des substrats en acier API 5L X65. Ces aspects, détaillés dans le manuscrit, nous ont amenés à sélectionner une deuxième chimie de films barrières, à savoir le $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$, afin de pouvoir poursuivre les travaux sur l'hydrogène. De plus, des problèmes de précipitation d'un dépôt calco-magnésien durant le chargement d'hydrogène par voie électrolytique ont été mis en évidence, voir **Annexe D**, et sont suspectés de provoquer la délamination du film de (Ti,Al)N. En parallèle de ces travaux, la caractérisation des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$ a été effectuée. Compte tenu de difficultés liées à résoudre les problèmes exposés précédemment, les travaux de thèse se sont réorientés afin de se focaliser sur l'étude et caractérisation de la microstructure et texture cristallographique de ces deux chimies de films PVD. Le but est de pouvoir contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes déterminants le

développement de tels films, toujours dans une optique de conforter les connaissances sur ces films barrières à hydrogène.

Présentation du manuscrit

Les travaux de thèse sont menés sur la protection des structures métalliques par l'application d'un film protecteur et barrière à hydrogène obtenu par PVD. Ainsi, le **Chapitre I** présente un état de l'art visant à introduire des critères de choix de ces matériaux barrières à hydrogènes. Ensuite, sont présentés les fondamentaux théoriques liés à l'élaboration de films par PVD, en se focalisant sur le procédé de pulvérisation cathodique magnétron (PVD-MS). Les mécanismes de germination et croissance des films sont présentés, une attention particulière étant portée au cas du TiN, qui est bien connu et toujours étudié afin d'affiner notre compréhension des nombreux phénomènes physiques impliqués dans la PVD-MS. Ces mécanismes dépendent directement des conditions expérimentales, alors un bref aperçu de l'effet de certains de ces paramètres est présenté, qu'il s'agisse de paramètres procédés (pression, etc.) ou bien géométriques (angle entre le substrat et la cible). Enfin, une partie succincte sur les défauts de croissance PVD est présentée.

Le **Chapitre II** présente les équipements et techniques expérimentales utilisés pour mener à bien les travaux de thèse. Premièrement, les deux machines PVD de co-pulvérisation cathodique magnétron, qui se distinguent principalement par des géométries distinctes, sont présentées. Les différents substrats utilisés durant la thèse y sont également détaillés, avec une brève caractérisation de l'acier API 5L X65. Les paramètres expérimentaux propres à chaque expérience sont détaillés. Compte tenu des problèmes expérimentaux rencontrés, les avancées sur le montage ou les éprouvettes de fatigue ne sont pas détaillées dans ce chapitre, faute de résultats exploitables. Les mises en plan sont fournies en **Annexe B**. Dans un second temps sont détaillées les différentes techniques expérimentales utilisées dans les travaux de thèse pour caractériser la texture et la microstructure des films PVD. On y retrouve notamment les mesures de figures de pôles (FP) expérimentales par DRX, l'analyse des textures cristallographiques ainsi obtenues et les bases théoriques associées. Les micrographies décrivant les films sont réalisées à l'aide d'un MEB, dont le concept théorique est également brièvement présenté. Cet appareil permet d'associer d'autres techniques expérimentales qui ont été exploitées, telles que la découpe FIB ou encore la TKD.

Le **Chapitre III** constitue le premier chapitre lié aux résultats expérimentaux. Il est consacré à l'étude de la microstructure et état cristallographique des films protecteurs $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$. Ces films, obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron, présentent une architecture constituée d'un agencement périodique de bicouches. Dans ce chapitre, il est montré que cette modulation périodique suivant la direction de croissance est la source de pics de diffraction satellites. Entre autres, la période de bicouche Λ est estimée à partir de différents moyens, qui permettent de conclure qu'une bicouche est formée à chaque rotation, par le passage successif des substrats devant chaque cathode lors du procédé de co-pulvérisation. Enfin, une analyse des aspects microstructuraux de tels films est proposée en étudiant la surface et sections transverses afin d'identifier les mécanismes causant les pertes d'adhérences observées.

Dans le **Chapitre IV** est présentée toute la partie liée à l'étude de la microstructure et de la texture cristallographique des films de $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$. Ceci regroupe les travaux menés sur l'obtention de tels films sur deux machines PVD. Dans ce chapitre, un lien fort entre la géométrie du procédé et la texture cristallographique du film est montré, indiquant l'impact de l'anisotropie du procédé sur les mécanismes de croissance de tels films. Les films de (Ti,Al)N obtenus en incidence normale (configuration colinéaire) présentent une texture de fibre, tandis que pour ceux obtenus en configuration orthogonale, la texture de fibre obtenue à faible épaisseur est progressivement perdue au profit d'un alignement des cristaux dans le plan. De la même manière, l'aspect de surface des grains colonnaires diffère pour les deux machines. L'influence de divers paramètres expérimentaux sur le développement cristallographique et morphologique des films (Ti,Al)N est également étudiée. Ces paramètres testés sont l'épaisseur du film, la pression de travail et le type de substrat plan : verre SiO_2, Si monocristallin <100> et acier ferritique bas carbone API 5L X65. Ces résultats ont été présentés à ICOTOM20, conférence internationale sur la texture, et ont fait l'objet d'un article soumis pour publication dans le journal Materials Characterization.

Le **Chapitre V** est consacré à l'étude des défauts de croissance PVD, observés dans le cas de films $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$. Ces défauts sont des irrégularités qui perturbent la continuité et l'homogénéité du film, pouvant induire des dégradations importantes de ses propriétés, notamment dans le cas de films protecteurs contre un milieu agressif. Dans ce chapitre, des éléments complémentaires à la littérature sont apportés pour le matériau d'étude, en se basant sur des analyses fines de la microstructure de défauts. Entre autres, l'analyse de la cristallographie des défauts de croissance par protrusion permet de mieux saisir les mécanismes de formation de tels défauts, et donc d'approfondir les connaissances à ce sujet.

L'**Annexe A** présente un bref état de l'art de l'endommagement des aciers par l'hydrogène et des mécanismes associés. Sont présentées les situations de chargement d'hydrogène lors de sollicitations mécaniques cycliques et de traction uniaxiale, en se focalisant sur le cas des aciers bas carbone.

L'**Annexe B** présente la mise en plan de l'éprouvette de fatigue et des différentes pièces conçues durant la thèse afin de réaliser le montage de fatigue traction-compression. Sont également présentées les mises en plan des boitiers électrolytiques, conçus pour le chargement d'hydrogène par voie électrolytique in-situ.

L'**Annexe C** présente la mise en plan du porte-échantillon conçu afin de déposer simultanément un film PVD sur l'éprouvette de fatigue et sur des échantillons plans dans la machine PVD à configuration orthogonale.

L'**Annexe D** est consacrée à un bref état de l'art sur le chargement d'hydrogène par voie électrolytique, suivi des manipulations expérimentales et des problèmes de précipitation d'un dépôt calco-magnésien rencontrés durant la thèse.

Chapitre I : Critères de sélection et croissance de films barrières à hydrogène par PVD – étude bibliographique

Ce chapitre présente un état de l'art de l'application de films protecteurs comme potentielle solution pour lutter contre l'endommagement des aciers provoqués par le transport d'hydrogène. Il est composé de trois parties.

Une des méthodes de protection consiste à déposer une barrière protectrice, qui est obtenue par un procédé de dépôt par voie physique (PVD). Cependant, de nombreux matériaux connus sont de potentiels candidats et il est nécessaire d'établir des critères permettant de hiérarchiser et choisir ces matériaux.

Par conséquent, la première section présente différents critères scientifiques établis permettant de choisir des matériaux performants. Ensuite, en deuxième partie, la pulvérisation cathodique, qui constitue notre approche pour la protection des aciers, est détaillée. Cette partie regroupe différentes sous-sections consacrées aux mécanismes de germination et croissance de films en pulvérisation cathodique, en se focalisant sur l'exemple du TiN. Ces mécanismes dépendent de nombreux paramètres, notamment géométriques, mais aussi d'autres paramètres procédés tels que la pression, le débit de gaz réactif, etc. qui sont détaillés dans cette partie.

Enfin, une troisième section présente brièvement les défauts de croissance PVD susceptibles d'apparaître lors d'un dépôt en pulvérisation cathodique, qui peuvent être nocifs pour les propriétés barrières du film PVD.

Les mécanismes d'endommagement des structures métalliques exposées à l'hydrogène sous contraintes mécaniques sont détaillés en **Annexe A** en mettant en évidence les effets délétères, notamment dans le cas des aciers bas carbone. L'exposition à l'hydrogène entraîne une réduction significative de la ductilité, se traduisant par une diminution de l'allongement à la rupture et une réduction de la zone de striction des pièces **[3]**. Lors de sollicitations cycliques, la plasticité localisée en fond de fissure accélère la propagation des fissures de fatigue, pouvant considérablement réduire la durée de vie des composants **[4, 5]**.

Pour limiter ces effets, différentes stratégies existent, telles que la modification de la composition chimique de l'alliage afin d'améliorer sa résistance à l'hydrogène **[6]**. Une autre approche consiste à appliquer un film protecteur, permettant de créer une barrière physique entre le matériau et l'environnement agressif. Ce domaine fait actuellement l'objet d'un fort intérêt scientifique, avec le développement de revêtements innovants capables de limiter la diffusion de l'hydrogène **[7]**. Toutefois, le choix des matériaux pour ces films protecteurs ainsi que le procédé de fabrication doivent être rigoureusement étudiés afin d'assurer une efficacité optimale. Ainsi, la première section s'attachera à préciser les critères de sélection des matériaux barrières les plus adaptés pour cette application.

I.1 Critères de sélection des matériaux barrières et du procédé de fabrication

Dans cette section sont d'abord présentés les critères de sélection les plus pertinents, suivis d'une comparaison de l'efficacité de divers matériaux candidats. Cette comparaison montre l'importance de choisir correctement le procédé de fabrication pour l'obtention de couches de haute protection, car les films protecteurs performants sont souvent obtenus par des procédés énergétiques tels que le dépôt par voie physique (PVD).

I.1.1 Critères de sélection des matériaux barrières

Le procédé de fabrication ainsi que l'énergie impliquée lors du dépôt d'un film ont un effet crucial sur sa densité et sa microstructure, qui peuvent différer significativement de celles du matériau massif équivalent **[8, 9]**. Il devient alors important de déterminer l'efficacité réelle de la barrière obtenue. Pour cela, il existe différentes manipulations et mesures expérimentales qui permettent d'arriver à nos fins, dont les plus répandues et fiables sont présentées dans cette sous-section.

I.1.1.1 Mesure de concentration d'hydrogène

Ce concept peut regrouper de nombreuses manipulations expérimentales : introduction de l'hydrogène dans le matériau et méthode de mesure. De nombreux moyens de mesures existent actuellement, dépendamment des concentrations d'hydrogène et de la résolution souhaitée, voir **Figure I. 1 [10]**.

D'abord, on notera ici que parmi les techniques expérimentales présentées **Figure I. 1**, la microscopie à sonde de Kelvin (SKP – Scanning Kelvin Probe en anglais) est l'une des rares techniques permettant d'observer l'hydrogène dans le matériau. Les autres techniques servent

majoritairement à mesurer et estimer quantitativement l'hydrogène, avec toutefois des résolutions et plages de mesure différentes.

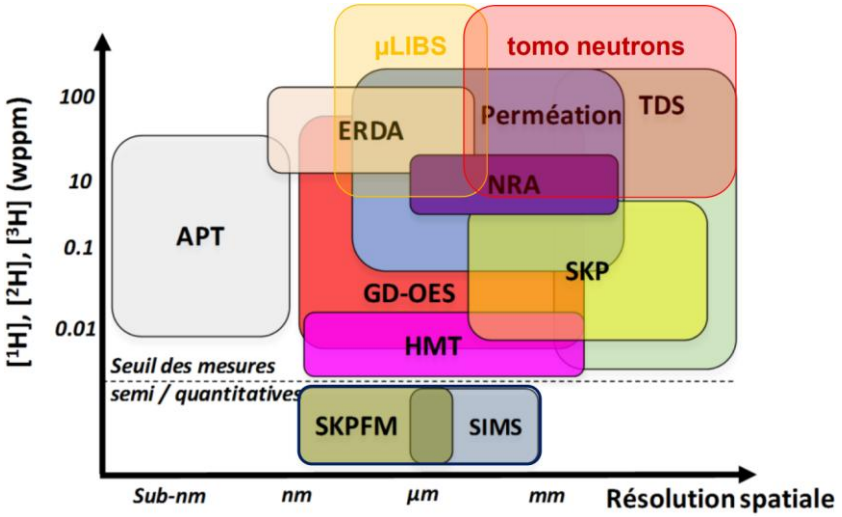


Figure I. 1 : représentation graphique des résolutions spatiales et chimiques de différentes techniques expérimentales de mesure et de caractérisation de l'hydrogène dans les matériaux métalliques. Par Martin **[10]**.

Dans notre cas d'étude se pose la question de ce que l'on souhaite mesurer : l'hydrogène dans le substrat, dans le film uniquement, dans la totalité film-substrat ? Dans le cas de chargement d'hydrogène sévère, où les concentrations en hydrogène peuvent être de l'ordre du ppm, les techniques macroscopiques comme la désorption thermique (TDS) sont intéressantes, bien que mesurant l'hydrogène dans la totalité film-substrat. Cela a par exemple été fait par Lakdhar et al. **[11]** pour un film amorphe $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$. La technique TDS a l'avantage d'être indépendante de la méthode de chargement utilisée (voie chimique, gazeuse, électrochimique, etc.), du moment qu'une attention particulière est portée à minimiser le temps écoulé entre la fin du chargement et le début du déchargement. Il est également possible d'effectuer des mesures de concentration d'hydrogène par déchargement électrolytique **[12]**, comme détaillé en **Annexe D**.

Toutefois, ces techniques sont limitées, car seule une information sur la quantité et la concentration d'hydrogène incorporé est obtenue. Ce qui nous amène au second point, car dans le cas de barrières à hydrogène, obtenir une information sur la mobilité de l'hydrogène, par des mesures de perméation, permet de déterminer le coefficient de diffusion et la perméabilité de l'hydrogène. Pour certaines utilisations, cela pourrait permettre de définir le temps de parcours de l'hydrogène dans le film afin d'en déterminer l'épaisseur adéquate.

I.1.1.2 Mesure de perméation et détermination du coefficient de diffusion

Ces mesures sont effectuées dans des cellules de perméation, qui peuvent se faire par deux voies : voie électrolytique, cellule de Devanathan-Stachurski **[13]** ou bien par voie gazeuse **[14]**. Dans les deux situations, le concept reste identique : obtenir le matériau à analyser au centre de deux cellules non communicantes, avec le film protecteur (lorsque présent) du côté de la cellule de chargement. L'hydrogène provient de la cellule de chargement, est adsorbé puis absorbé dans le matériau, et diffuse vers l'autre extrémité, jusqu'à être désorbé dans la cellule de mesure ou de déchargement. L'hydrogène y est alors mesuré, permettant de suivre en temps réel la diffusion. L'expérience est maintenue jusqu'à obtenir un plateau, indiquant le régime stationnaire de diffusion, puis le chargement est arrêté. Dans certains cas, la courbe « retour » pour le déchargement progressif est mesurée.

La différence entre les deux manipulations est le moyen de production de l'hydrogène, par voie gazeuse ou par voie électrolytique, pouvant mener à différentes sévérités de chargement. On notera ici que la perméation par voie gazeuse permet plus de liberté sur l'exploration des hautes températures **[15]**.

En outre, l'évolution du régime transitoire, avant obtention du régime stationnaire, permet de déterminer le coefficient de diffusion. Comme détaillé par Brass et al. **[16]**, le coefficient de diffusion peut être obtenu par différents moyens à partir d'une courbe de perméation, définie par l'évolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps. Différentes notations sont alors observées pour cette méthode. Par exemple, la méthode normalisée ASTM G148 consiste à mesurer expérimentalement le temps nécessaire pour obtenir une valeur du courant anodique $i/i_{max} = 0{,}63$, donnant alors **[17]** :

$$D_{eff} = \frac{d^2}{6\, t_{0,63}} \qquad \text{Eq. I. 1}$$

Avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif du matériau, $t_{0,63}$ le temps nécessaire pour observer $i/i_{max} = 0{,}63$ et d l'épaisseur de l'échantillon **[17]**.

L'expression précédente est communément employée pour des mesures de perméation de matériaux massifs. Comme repris dans l'article de Nemanic **[14]**, déterminer uniquement le coefficient de diffusion du film peut s'avérer plus complexe. Bien que cela soit possible en effectuant diverses hypothèses et simplifications quant aux régimes d'adsorption et de diffusion, estimer l'efficacité de la barrière à hydrogène peut être effectué de manière plus simple en comparant la perméation en régime stationnaire avec et sans le film protecteur. Cela permet alors d'introduire le facteur de réduction de perméation (PRF) **[14]** :

$$PRF = \frac{j_{\text{non revêtu}}}{j_{\text{revêtu}}} \qquad \text{Eq. I. 2}$$

Avec $j_{\text{non revêtu}}$ la mesure de perméation du substrat non revêtu, et $j_{\text{revêtu}}$ la mesure de perméation du substrat revêtu par le film protecteur.

Trois remarques seront effectuées ici. Premièrement, on constate que dans le cas des films barrières à hydrogène, la majorité des mesures expérimentales sont effectuées dans des configurations de perméation par voie gazeuse, comme par exemple **[15, 18, 19]**. Deuxièmement, on remarque que de manière générale, les auteurs indiquent des valeurs de PRF pour estimer l'efficacité de leur barrière à hydrogène, comme par exemple **[15, 18]**. Dans les différents articles de revue récents, notamment celui de Laadel et al. **[7]**, ce paramètre PRF semble être largement admis, et constitue une grandeur de référence permettant d'estimer l'efficacité de la barrière à hydrogène **[14]**.

Enfin, l'analyse des valeurs de PRF met en évidence une tendance suivant laquelle les films les plus performants sont ceux obtenus par des procédés de haute énergie, tels que les procédés PVD et principalement pour des films protecteurs céramiques : oxydes, nitrures, carbures, etc. **[7, 14]**.

I.1.2 Films protecteurs candidats

Les films céramiques se distinguent par leur capacité à former des liaisons atomiques fortes (O–H, N–H, C–H), limitant ainsi la diffusion de l'hydrogène, comme l'ont montré Laadel et al.

Figure I. 2 [7]. Cependant, la quantité d'hydrogène piégé dans les couches protectrices peut poser problème, notamment en présence de matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène, ce qui peut entraîner des fissurations liées à la formation d'hydrures **[20, 21]**. À cet égard, les céramiques restent privilégiées, les métaux n'offrant qu'une faible perméabilité à l'hydrogène **[7]**.

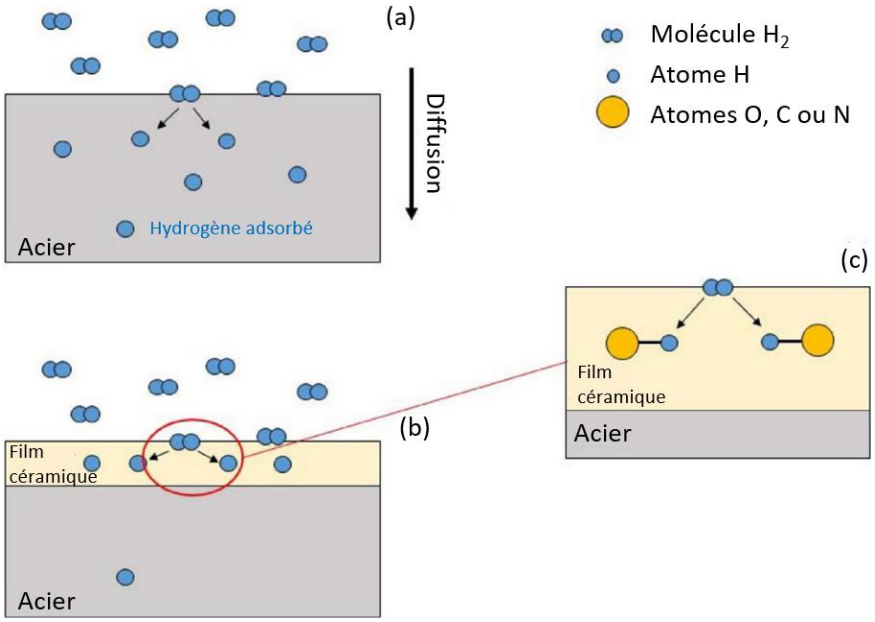


Figure I. 2 : représentation schématique du principe de films céramiques barrières à hydrogène avec **a)** diffusion d'hydrogène sans barrière ; **b)** absorption d'hydrogène et dissociation dans le film protecteur et **c)** création de liaisons atomiques fortes. Traduit de l'article de Laadel et al. **[7]**.

Les coefficients PRF varient selon les matériaux et les méthodes de dépôt. Les mesures de PRF regroupées par Nemanic **[14]** dans le **Tableau I. 1** montrent que les films céramiques offrent des performances supérieures aux films métalliques, bien que les conditions de chargement influencent ces valeurs, comme le soulignent McGuiness et al. **[15]**. Entre autres, Yamabe et al. **[19]** ont testé des configurations multicouches obtenues par immersion dans un bain fondu d'aluminium. Leur architecture optimale, comprenant une couche d'oxyde naturel, une couche d'Al et une couche de FeAl, réduit la concentration d'hydrogène de 101 ppm à 5 ppm après un chargement sous 100 MPa d'hydrogène à 270°C. D'autres études explorent les films phases MAX, tels que Ti_2AlC et Ti_2AlN. Tang et al. **[22]** étudient la diffusion d'hydrogène d'un Zircaloy-4 protégé par un film de phase MAX de Ti_2AlC et obtiennent des résultats intéressants. Gröner et al. **[23]** rapportent des PRFs atteignant 3700 en déposant un film Ti_2AlN suivi d'une étape de pré-oxydation avant chargement.

En outre, Lakdhar et al. **[11]** ont étudié des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron. Les auteurs démontrent l'efficacité de ce verre métallique après chargement d'hydrogène par voie chimique avec une réduction d'hydrogène absorbé d'environ 69%, mesurée par TDS.

Les performances des films PVD céramiques varient également avec les procédés de dépôt. Tamura et al. **[24]** ont obtenu un PRF de 100 pour des films TiN et BrN élaborés par EB-PVD, tandis que Man et al. **[25]** atteignent des PRFs de 1000 à 1100 pour des films $(Ti_{1-x}Al_x)N$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (PVD-MS), avec une meilleure barrière pour 0 at.% d'aluminium. En revanche, des PRFs beaucoup plus élevés ont été mesurés pour des films enrichis en aluminium : 6800 pour un film (Ti,Al)N par arc cathodique **[26]** et 20000 pour

un film de (Ti,Al)N obtenu par co-pulvérisation magnétron RF à 450°C **[15]**. La formation d'oxydes comme Al_2O_3 lors des expériences à haute température semble expliquer ces performances accrues **[15, 26]**.

Tableau I. 1 : présentation d'une liste de films barrières et leurs valeurs de PRF mesurées par différents auteurs **[14]**.

	PRF	d_s mm	d_f µm	P_s x10^{-11} molH$_2$/ s/m/Pa$^{0.5}$	P_f x10^{-18} molH$_2$/ s/m/Pa$^{0.5}$
Al_2O_3	1000	0.5	1	1.30	25.9
Cr_2O_3	1000	1.6	10*	0.017	0.72*
Cr_2O_3/Al_2O_3	3500	0.5	1	1.30	7.41
Er_2O_3	1000	0.5	1	1.30	25.9
Er_2O_3	1000	0.5	1.3	1.30	33.7
SiO_2	1	0.15	0.2	0.13	1711
BN	100	0.1	1.5	0.13	193
TiN	100	0.1	1.5	0.13	193
TiN	1100	0.35	1.7	0.13	5.7
TiN	1000	0.1	1.7	0.13	21.8
TiAlN	6800	0.35	1.7	0.13	0.92
TiAlN	20,000	0.5	5	1.30	6.5
SiN	2000	0.5	0.5	1.30	6.5
WN	38	0.5	2.3	1.30	1570
CrWN	100	0.5	4.4	1.30	1140
CrN	117	0.5	2.6	1.30	576
Cr_2N	236	0.5	2.2	1.30	241
AlCrN	350	0.5	4.5	1.30	333
ZrN	4600	0.5	1.4	1.30	7.9
TiC	10	0.1	1	0.27	2750
TiN + TiC	100	0.5	1 + 0.25	1.30	324

Entre autres, Bull et al. **[27]**, à travers des calculs ab initio, prédisent que l'énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène est plus élevée dans les structures h-BN et c-BN que dans le TiN. Toutefois, on remarque dans le **Tableau I. 1** des PRFs plus élevés pour TiN que pour BN. Cela souligne l'importance du procédé de fabrication et de la mobilité des adatomes en surface, qui influencent directement la densité **[8, 9]** et donc les propriétés de perméation des films protecteurs.

Enfin, les films amorphes, comme le $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, représentent une voie prometteuse grâce à leur structure dense et l'absence de diffusion préférentielle aux joints de grains. Ces matériaux, qui seront étudiés dans cette thèse, pourraient offrir une alternative innovante aux revêtements céramiques classiques, avec des solutions de repli possibles telles que le (Ti,Al)N, bien documentées pour leurs propriétés de perméation. Ces deux chimies de matériaux sont donc considérées dans les travaux de thèse.

Différents moyens existent pour estimer l'efficacité barrière à hydrogène d'un film protecteur. Parmi ces moyens, les expériences de perméation permettant de déterminer le facteur d'atténuation de la perméation (PRF) semblent être adéquates. De plus, les mesures de PRF sont déjà employées par de nombreux auteurs. En comparant les valeurs de PRF de différents matériaux, on constate que les films céramiques sont les plus performants, comparativement aux couches métalliques ou en polymère. D'autres auteurs étudient des arrangements multicouches, et également d'autres matériaux comme des phases MAX et verres métalliques.

A présent que les critères de sélections ont été établis, et que nous avons retenu deux chimies de matériaux, la question du procédé d'élaboration de la couche protectrice sera traitée.

I.1.3 Choix du procédé d'élaboration

Les films présentant les meilleures valeurs de PRF sont principalement produits par PVD, procédé consistant à arracher des atomes de la cible sous vide par des effets thermiques (ex. évaporation) ou physiques (ex. pulvérisation par plasma), ce qui donne des films de haute pureté et densité. Bien que la croissance par CVD soit intéressante, elle nécessite des températures élevées qui altèrent les propriétés mécaniques des substrats en acier, ce qui la rend inadaptée ici. Ainsi, les procédés PVD basse température seront privilégiés, car ils permettent de générer des particules éjectées à haute énergie. Certains de ces procédés sont illustrés **Figure I. 3 [28]**.

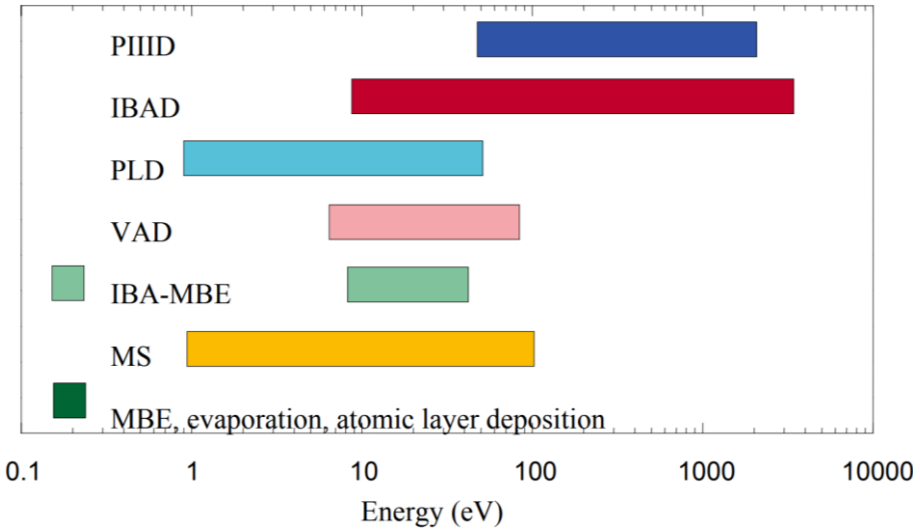


Figure I. 3 : représentation schématique des gammes énergétiques typiques de différents procédés PVD. D'après Manova et al. **[28]**. PIIID : implantation et dépôt par immersion plasma ionique ; IBAD : dépôt assisté par faisceau d'ions ; PLD : dépôt par laser pulsé ; VAD : dépôt par arc sous vide ; IBA-MBE : épitaxie par faisceau moléculaire assistée par faisceau d'ions ; MS : pulvérisation magnétron ; MBE : épitaxie par faisceau moléculaire.

Ces procédés varient selon les principes physiques utilisés, impliquant des niveaux énergétiques spécifiques. Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron PVD-MS apparaît comme une option particulièrement intéressante, en raison des avantages suivants **[29]** :

- Vitesses de croissance relativement élevées ;
- Bonne adhésion, ce qui est particulièrement utile pour des films sollicités mécaniquement ;
- Excellente couverture et recouvrement des aspérités et rugosités : films denses ;
- Possibilité d'obtenir des films de haute pureté avec un contrôle fin de la chimie et de la microstructure ;
- Grande variété dans le choix des matériaux : métaux et céramiques, par l'emploi de cibles ou bien en atmosphère réactive, même à température ambiante.

Les paragraphes de cette section ont permis de retenir deux chimies de films protecteurs, à savoir le verre métallique $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ ainsi que le nitrure de titane aluminium (Ti,Al)N. A présent que le choix du procédé d'élaboration a été choisi, à savoir la pulvérisation cathodique magnétron, la section suivante a pour objectif de détailler les phénomènes et principes physiques qui régissent ce procédé PVD.

I.2 Elaboration de films par PVD : pulvérisation, germination, croissance et paramètres d'influence

Cette section est dédiée à présenter les principes et mécanismes physiques qui sont impliqués dans la production de films par PVD, en se focalisant sur la pulvérisation cathodique magnétron (PVD-MS). Cela sera fait de manière succincte, en retraçant le parcours des particules, de leur éjection de la cible jusqu'à leur adsorption à la surface du substrat, favorisant progressivement la germination et croissance d'un film. Les valeurs énergétiques des espèces pulvérisées déterminent les propriétés des films élaborés, ce qui est traité à l'aide de diagrammes de zone. D'autres paramètres d'influence, tels que la géométrie du procédé et d'autres paramètres procédés sont cruciaux et sont décrits dans cette section. A noter que l'exemple du TiN sera privilégié, qui permet d'approfondir les modèles de prédiction de la croissance des films.

I.2.1 La pulvérisation cathodique

I.2.1.1 Plasma et pulvérisation

Les procédés PVD correspondent à une famille de techniques expérimentales permettant l'élaboration de film sous vide. Ces procédés permettent d'obtenir des couches métalliques de tout type, ou bien des céramiques, des oxydes, des nitrures, etc. De manière générale, la surface de la cible, ou cathode, est le matériau à déposer. Elle passe d'un état solide à un état de vapeur. Cette « vapeur », par effet de condensation, vient enrichir la surface du substrat, jusqu'à obtenir une couche mince ou bien un revêtement. Dans le cadre de la pulvérisation cathodique, cette vapeur est obtenue en provoquant une cascade de collisions, issue d'impacts d'ions appartenant à un plasma localisé en surface de la cible **[30-32]**. Ce plasma naît d'un effet combiné d'une faible pression de gaz (souvent d'argon, qui sera considéré comme tel dans la suite) dans l'enceinte, comprise entre 0,1 et 10 Pa, ainsi qu'une différence de potentiel entre la cathode (la cible) et l'anode (les parois du réacteur, placées au point de masse) **[30, 33]**. Les atomes de gaz sont ionisés et accélérés vers la cathode à l'aide d'un fort champ électrique, provoqué par la polarisation négative de la cible qui attire les ions positifs vers sa surface. Il se forme alors un plasma, composé d'électrons, d'ions et d'espèces neutres.

Pour des valeurs de tension suffisantes, les ions Ar^+ possèdent une énergie cinétique suffisante pour entraîner une cascade de collisions à la surface de la cible. Dépendamment de cette énergie, différents mécanismes peuvent se produire **[29-33]**, comme suit et schématisé **Figure I. 4**, par Ghekiere **[31]** :

- Ejection d'un atome de la cible. Ce transfert d'énergie se produit via un transfert de quantité de mouvement ;
- Implantation de l'ion incident dans le réseau cristallin de la cible ;
- Réflexion de l'ion incident, neutralisé via un transfert de charge ;
- Emission d'électrons secondaires, essentiels pour maintenir la décharge luminescente qui alimente le plasma.

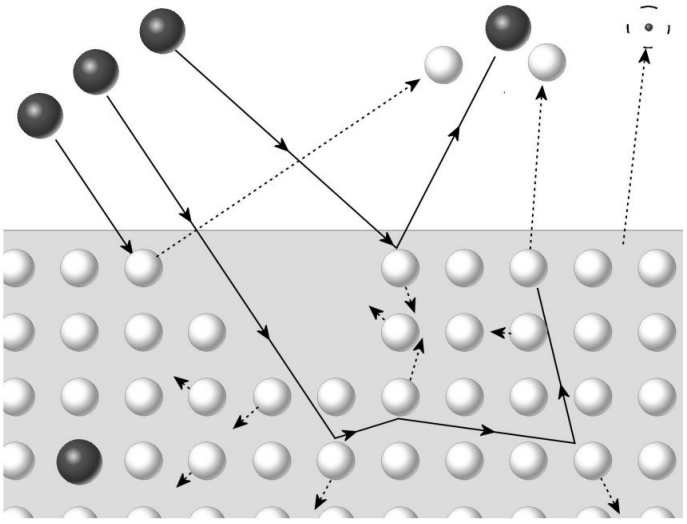


Figure I. 4 : représentation schématique des interactions solide-ion : les ions énergétiques Ar^+ (en noir) bombardent la surface de la cible, pouvant produire une cascade de collision. Par Ghekiere **[31]**.

I.2.1.2 Rendement de pulvérisation

Chaque ion incident bombarde la surface de la cible différemment en fonction de son énergie cinétique. On peut alors définir le taux ou rendement de pulvérisation, ici noté $S(E_i)$, qui détermine le nombre d'atomes éjectés hors de la cible par ion incident **[31]** :

$$S(E_i) = \frac{3}{4\pi^2}\,\alpha\,\frac{4M_iM_t}{(M_i+M_t)^2}\frac{E_i}{E_{bind}} \qquad \text{Eq. I. 3}$$

Avec E_i l'énergie de l'ion incident, E_{bind} l'énergie de liaison des atomes de la surface, comparable à la chaleur latente de sublimation **[31]**, M_i et M_t sont respectivement les masses de l'ion incident et d'un atome de la cible et α correspond à une variable, fonction de M_t/M_i. Cette formule est valable pour des ions ayant une valeur énergétique inférieure à 1 keV **[31]**, ce qui est raisonnable pour la croissance de films dans la thèse. A noter que d'après les travaux de Billard et Perry **[30]**, l'aluminium, le titane et le tungstène ont respectivement un rendement de pulvérisation égal à 1,05, 0,51 et 0,57.

I.2.1.3 Technologie magnétron et confinement du plasma

La technologie magnétron repose sur l'emploi de deux aimants concentriques aux polarités inverses, **Figure I. 5 [30]**. De ce fait, le champ magnétique est parallèle à la surface de la cible, ce qui contraint les électrons à rester à proximité de la cible, augmentant alors la probabilité de rencontrer un atome d'argon. Le plasma est donc plus dense, et plus particulièrement au niveau de l'entrefer des aimants, conduisant alors à un plasma localisé et donc à une érosion hétérogène de la cible **[30]**. Cette érosion hétérogène provoque ce qui est communément appelé un « magnetron racetrack », où seulement 30% de la cible est pulvérisée **[31]**. Cette particularité permet toutefois de maintenir la décharge luminescente à des tensions de fonctionnement et à des pressions de travail plus basses. Cette diminution de pression réduit le nombre de collisions des particules au cours de leur transport dans le plasma, qui atteignent plus directement le film en croissance **[31]**.

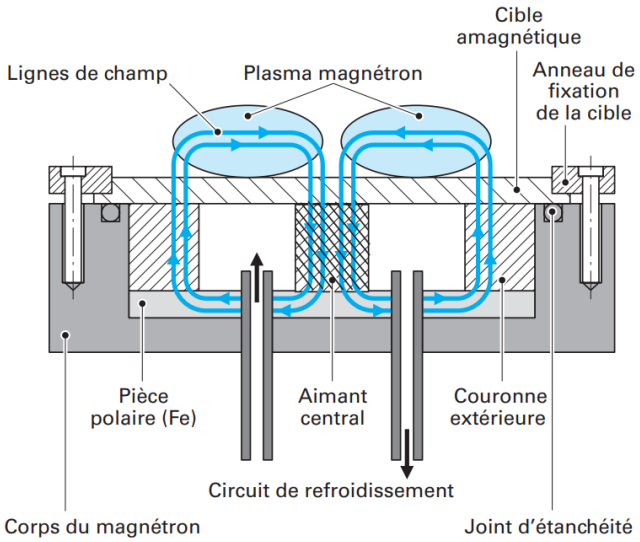


Figure I. 5 : représentation schématique du dispositif magnétron, par Billard et Perry **[30]**.

Dans les magnétrons conventionnels, la force magnétique des aimants est équilibrée, confinant le plasma près de la cible. Cependant, en déséquilibrant cette configuration, il est possible de générer un bombardement de particules énergétiques sur le substrat **[31, 34]**. La différence de force magnétique peut être obtenue en utilisant des aimants permanents avec une surface totale différente. Le rapport de surface des deux aimants correspond au rapport de force magnétique. A noter que dans le cadre de la thèse, les machines PVD possèdent toutes deux une configuration équilibrée des aimants.

Il est également possible de rajouter un potentiel externe, communément appelé la polarisation du substrat. Une polarisation positive du substrat permet d'attirer les électrons et de repousser les ions, tandis qu'une polarisation négative du substrat fait l'inverse. Ce paramètre permet d'optimiser les conditions de pulvérisations **[31, 32, 35]**.

I.2.1.4 Pulvérisation en atmosphère réactive

La pulvérisation en atmosphère réactive permet de déposer des films dont la composition chimique diffère de celle de la cible métallique, facilitant la synthèse de films céramiques. Utiliser une cible entièrement céramique pose en effet des défis techniques, car ces matériaux sont électriquement isolants. Cela nécessite l'usage de courants pulsés à haute fréquence pour éviter les surcharges et maintenir la décharge luminescente, bien qu'à des vitesses de croissance réduites en raison du rendement de pulvérisation faible d'une céramique **[31]**.

Une solution consiste à ajouter un gaz réactif (O_2, N_2, CH_4, etc.) dans la chambre, en plus de l'argon : c'est la pulvérisation en atmosphère réactive. Ce gaz réactif réagit avec les surfaces de la chambre, formant un composé par chimisorption, particulièrement au niveau de la cible, où le plasma est concentré. De plus, le gaz réactif peut s'ioniser et interagir avec la surface de la cible : pulvériser le matériau ou bien s'implanter **[31]**. Ces mécanismes sont décrits par Berg et Nyberg **[36]** et enrichis par Strijckmans et al. **[37]**.

Le composé ainsi formé possède un rendement de pulvérisation inférieur à celui de la cible métallique. Lorsque le débit de gaz réactif est faible, le composé formé à la surface de la cible est limité et est pulvérisé au même rythme que sa formation. Ce mode de pulvérisation est communément appelé le mode « métallique », caractérisé par des vitesses de croissance élevées et pouvant conduire à des films sous-stœchiométriques **[36]**. Toutefois, lorsque le débit de gaz

réactif devient suffisant, la formation du composé en surface de la cible est plus rapide et occupe une fraction plus importante de la surface totale de la cible, entraînant la diminution du rendement de pulvérisation. Ce qui augmente la quantité de gaz réactif pouvant se chimisorber : la surface de composé devient alors plus importante, diminuant encore le rendement de pulvérisation, etc. jusqu'à ce que la cible soit entièrement recouverte du composé réactif. Ce processus de formation de composé en surface de la cible prend le terme d' « empoisonnement » ou de contamination de la cible **[31, 36, 38]**. Ce terme est parfois également utilisé pour décrire le mode de pulvérisation contaminé, caractérisé par la pulvérisation en utilisant une cible dont la surface est entièrement recouverte du composé. Cela conduit à des films dans des proportions stœchiométriques **[36]**. En outre, ce mode est caractérisé par des vitesses de croissance faibles. A noter que pour le cas du TiN, Petrov et al. **[39]** détectent l'émission de particules TiN^+, indiquant le début de la contamination, pour une fraction N_2/Ar $f_{N2} = 0{,}035$. Cette quantité atteint un plateau à partir d'une fraction $f_{N2} = 0{,}06$, suggérant le recouvrement total de la cible par le composé.

Entre autres, ce processus de contamination est non-linéaire, caractérisé par une hystérésis liée à un phénomène de cascade. Cette hystérésis est observée à la fois lors de la modification de la pression partielle de gaz réactif, et aussi en influençant la tension de décharge **[30, 31, 36]**. Berg et Nyberg décrivent dans leur article un modèle permettant de prédire et modéliser ce phénomène d'hystérésis **[36]**, qui ne sera pas détaillé ici.

La technique de pulvérisation cathodique magnétron repose sur la formation d'un plasma issu d'une faible pression d'Ar et d'un fort champ électrique proche de la surface de la cible. Les espèces chargées heurtent la surface de la cible, qui peuvent provoquer sa pulvérisation. Ces espèces pulvérisées se déplacent dans le plasma jusqu'à atteindre le substrat, et s'y condensent. Il est possible d'ajouter un gaz réactif dans la chambre, qui réagit et forme un composé aux différentes surfaces de la chambre. Pour des débits faibles, ce composé est pulvérisé plus rapidement que sa formation, considéré comme un dépôt « métallique ». En revanche, pour des débits importants, la pulvérisation est dite « contaminée » car la surface de la cible est entièrement recouverte de ce composé.

Les paragraphes précédents ont permis d'introduire les notions fondamentales de la pulvérisation des atomes de la cible. A noter qu'il est possible de simuler les différents mécanismes se produisant en surface de la cible dans l'objectif de déterminer la distribution des énergies des atomes à l'issue de la phase de pulvérisation avec le code SRIM **[40, 41]**. De la même manière, il est possible de simuler la phase de transport des particules dans le plasma entre la cible et le substrat avec le code SIMTRA **[40, 42]**.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéressera directement aux phénomènes d'adsorption des particules en surface du substrat ou des couches de film, sans décrire les trajectoires des particules pulvérisées au cours de leur transport.

I.2.2 Croissance de films en pulvérisation cathodique

Une fois pulvérisés, les atomes ou particules traversent le plasma et se condensent en surface du substrat. Sont traités ici les mécanismes permettant de décrire les différentes étapes de la formation du film. Les valeurs énergétiques et la mobilité de surface des atomes adsorbés (adatomes) ou particules adsorbées (ad-particules) déterminent les conditions de croissance, qui

sont représentées telles des zones sur certains diagrammes. De tels modèles de croissance sont présentés, et plus particulièrement en abordant le cas de la phase TiN. Il s'agit d'un matériau d'intérêt pour la thèse, combiné au fait que les modèles de croissance se basent principalement sur le TiN car c'est un matériau traité dans la littérature depuis plusieurs décennies.

I.2.2.1 Adsorption des espèces pulvérisées

Lorsque les espèces pulvérisées arrivent près d'une surface quelconque (parois de la chambre ou substrat), ces dernières impactent ces surfaces. Ainsi, différentes interactions peuvent prendre place, comme illustré **Figure I. 6**, par Ghekiere **[31]**.

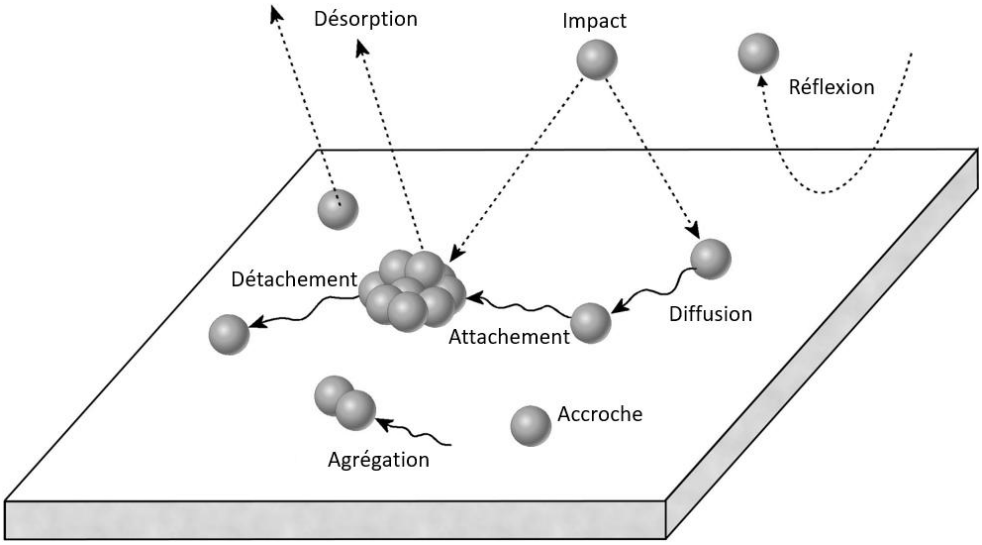


Figure I. 6 : représentation schématique des évènements possibles aux étapes initiales de la croissance du film. Traduit de la thèse de Ghekiere **[31]**.

Parmi les différents évènements possibles, les atomes ou particules peuvent être adsorbées en surface, par une interaction purement physique et de faible attraction de type Van der Waals **[31, 32]**. En raison de la faible interaction, l'adatome ou ad-particule peut facilement désorber voire diffuser. Une interaction plus énergétique peut également se produire : la chimisorption. Cela s'accompagne d'un réarrangement d'une orbitale électronique, ce qui provoque une orbitale moléculaire par transfert d'électron (liaison ionique) ou bien par partage d'électron (liaison covalente) **[31]**. La liaison ente la surface et l'adatome est plus énergétique, et à température ambiante, la désorption est par conséquent peu probable. A noter qu'il existe deux types de chimisorption : dissociative et non-dissociative **[31, 32]**.

La désorption correspond à l'évènement caractérisant un atome quittant la surface après une première étape d'adsorption. Pendant l'adsorption, l'atome doit transférer une partie de son énergie cinétique au substrat sous peine d'être immédiatement désorbé **[31]**. Une fois adsorbé, il existe une probabilité de désorption, suivant une loi d'Arrhenius proportionnelle à la barrière énergétique E_p ainsi qu'à la température. Il peut donc se produire des phénomènes de désorption activés thermiquement, tout comme par choc avec d'autres particules incidentes de grande énergie, ce qui est fréquent dans la pulvérisation cathodique magnétron. Enfin, la réflexion traduit le phénomène où l'atome ou la particule n'est pas adsorbé.

Les autres évènements, à savoir diffusion des adatomes pouvant conduire à leur agrégation et regroupement sont détaillés dans les paragraphes prochains.

I.2.2.2 Diffusion en extrême surface

La diffusion traduit la mobilité et le transport d'un atome d'un site atomique à un autre sur la surface considérée. Pour passer d'un site à un autre, une barrière énergétique doit être franchie. Elle est plus faible dans le cas d'interactions de Van der Waals (physisorption) que dans le cas d'une liaison chimique par chimisorption **[31, 32]**. Dans le cadre du TiN, Gall et al. ont calculé les énergies de liaison E_{chem} et la barrière énergétique $E_{d,chem}$, comme présenté **Tableau I. 2 [32]**.

Tableau I. 2 : valeurs des énergies de liaison E_{chem} et barrières énergétiques de diffusion $E_{d,chem}$ d'un adatome chimisorbé de Ti sur une surface TiN. Par Gall et al. obtenu dans la thèse de Mahieu **[32]**.

surface	E_{chem} (eV)	$E_{d,chem}$ (eV)
TiN[100]	3.3	0.35
TiN[111]	10.09	1.74

On constate **Tableau I. 2** que les barrières énergétiques diffèrent d'un plan cristallographique à un autre. Ces différences de barrières énergétiques traduisent ici une diffusion facilitée du Ti sur les plans (100) du TiN, car la diffusion peut être exprimée par les lois classiques de la diffusion (voir Eq. A.1 à Eq. A.3 en **Annexe A**).

Les barrières énergétiques de diffusion $E_{d,phys}$ ou $E_{d,chem}$ sont plus faibles que l'énergie de liaison E_{phys} et E_{chem}, respectivement, car certaines liaisons atomiques sont conservées dans une situation d'une diffusion le long d'une terrasse plane **[31]**. Il est possible que les adatomes rencontrent une marche cristallographique, modifiant alors le niveau de la barrière énergétique localement à fournir pour diffuser, dépendamment du nombre de liaisons à rompre et qui sont conservées. Lorsqu'un atome arrive à partir d'une terrasse/marche plus haute, une barrière énergétique supplémentaire, dite d'Ehrlich-Schwoebel (E-S) est à prendre en compte **[31]**. Toutefois, les détails concernant la diffusion à ces niveaux ne sont pas décrits ici. A noter que si la barrière E-S est négligeable devant E_d, alors la croissance couche par couche est plus prononcée **[31]**.

Au fur et à mesure que le procédé se déroule, de plus en plus d'adatomes diffusent en surface du substrat. Par conséquent, il est possible que certains adatomes forment des paires ou bien s'attachent pour former un agrégat plus large.

I.2.2.3 Germination et îlots

La germination peut être définie par le regroupement de différents atomes pulvérisés en un cluster stable d'adatomes à la surface du substrat. La stabilité d'un cluster, ou appelons le ici un germe, dépend de son rayon. Lors de sa croissance, le germe est défini par différentes surfaces, créant alors de nouvelles interfaces, ce qui provoque une augmentation de son énergie de surface. Dans le cadre de films obtenus par pulvérisation cathodique, la germination s'effectue directement depuis la phase vapeur. Les équilibres de tension des différentes surfaces peuvent être représentés **Figure I. 7 [32]**.

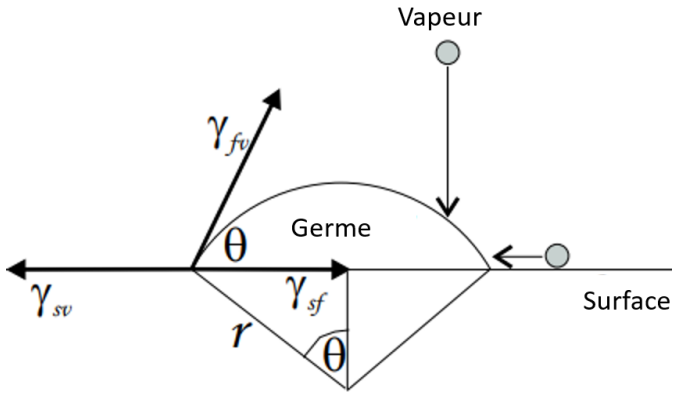


Figure I. 7 : représentation schématique d'un germe sphérique de rayon r en surface du substrat, les forces résultant des différentes énergies de surface γ qui agissent sur le germe sont indiquées, avec f, v et s décrivant respectivement le film, la vapeur et le substrat. Traduit de la thèse de Mahieu **[32]**.

Les conditions d'équilibre thermodynamique sont atteintes pour une valeur précise du rayon du germe, noté r*. Par conséquent, pour un germe de rayon $r < r^*$, ce dernier n'est pas stable et sera annihilé. En revanche, pour un germe de rayon $r > r^*$, ce dernier se développera spontanément suivant la théorie capillaire et de manière à diminuer son énergie de surface en capturant plus d'atomes. De fait, lorsque le germe est à l'équilibre, les composantes horizontales des forces s'équilibrent, ce qui conduit à l'équation suivante **[31, 32]** :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos\theta \qquad \text{Eq. I. 4}$$

Cette équation permet de comprendre trois différentes situations possibles, qui sont communément appelés « modes » de croissance, comme présentés **Figure I. 8**. par Ghekiere et décrit comme suit **[31-33, 43]** :

- Lorsque l'énergie de surface du film γ_f est supérieure à celle du substrat γ_s, des angles de contact $0° < \theta \leq 180°$ se forment, favorisant l'agglomération des adatomes entre eux, plutôt qu'avec ceux du substrat. Ce phénomène entraîne la formation de petits îlots sur la surface du substrat, un processus connu sous le nom de croissance par îlots, ou mode de croissance Volmer-Weber, voir **Figure I. 8 a)** ;
- Lorsque l'énergie de surface du film γ_f est inférieure à celle du substrat γ_s, le film tend vers un angle de contact nul afin de mouiller le substrat. Ce mode de croissance de Frank-Van der Merwe est communément appelé mode de couche par couche, voir **Figure I. 8 b)** ;
- Lorsque l'énergie de surface du film γ_f est initialement inférieure à celle du substrat γ_s, des îlots peuvent finir par se former sur les couches initiales en raison de différences prononcées de paramètre de maille entre le substrat et le film. Ce mode de croissance de Stranski-Krastanov est également nommé mode mixte, **Figure I. 8 c)**.

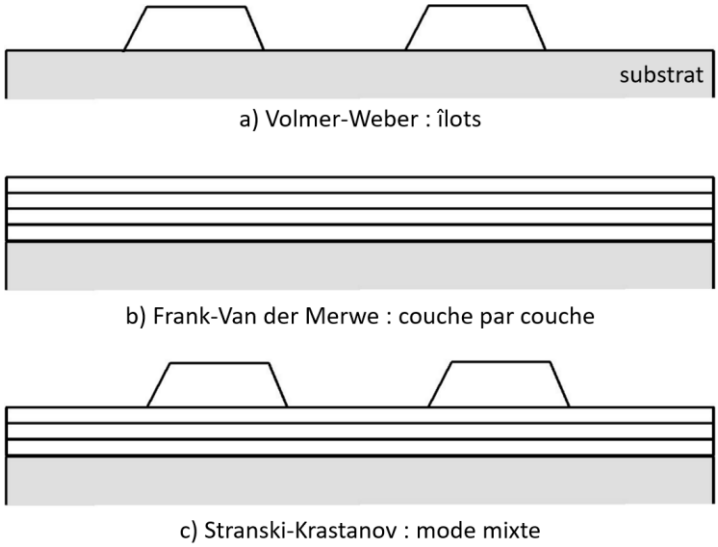


Figure I. 8 : représentation schématique des différents modes de croissances des germes **a)** Volmer-Weber par îlots, **b)** Frank-Van der Merwe couche par couche et **c)** Stranski-Krastanov mode mixte. Traduit de la thèse de Ghekiere **[31]**.

De fait, l'énergie de surface γ joue un rôle crucial dans la germination et croissance des films, tout comme la barrière de diffusion. Également, une barrière E-S en bord de marche cristallographique favorisera la formation et croissance d'îlots, tout comme une différence élevée du paramètre de maille entre le film et le substrat. En outre, les impuretés incorporées au niveau des bords de marche, qui modifient les barrières énergétiques, peuvent également influencer le mode de croissance des premiers germes formés : formation d'îlots dans le cas d'une augmentation de E_d, et croissance couche par couche pour la situation inverse **[31]**. A noter que le mode de croissance dépendra aussi d'une compétition entre les aspects cinétiques et thermodynamiques : température, vitesse de croissance, etc. **[32]**. Ainsi, les phénomènes de germination et de formation d'îlots dépendent de la mobilité et donc de l'énergie des adatomes lors de leur condensation.

I.2.2.4 Croissance et grains colonnaires

Dans l'extrême, de faibles mobilités empêcheront les adatomes de diffuser le long de terrasses et de descendre une marche pour atteindre le substrat. Il en résultera une croissance « balistique », car les adatomes ne peuvent presque pas diffuser et restent où ils se sont condensés. A l'inverse, pour des mobilités infinies, la situation se rapproche des mécanismes de germination-croissance en interface liquide-solide bien connues dans la métallurgie. La morphologie et la cristallographie des couches dépendent alors directement des conditions d'élaboration, comme cela a par ailleurs été étudié depuis plusieurs décennies.

Premièrement, Movchan et Demchishin **[44]** proposent un modèle afin de tracer l'évolution de la morphologique de films PVD en fonction de la température du film (rapportée au point de fusion T_m) et celle du substrat T_s : température homologue T_s/T_m. Quelques années plus tard, Thornton **[9]** ajoute la pression de travail comme paramètre d'influence. Depuis, différentes modifications et précisions sont apportées par de nombreux auteurs, comme par exemple celles d'Anders **[8]**. Anders propose une version étendue du diagramme de zone et structure (SZD, **Figure I. 9 [8]**) en indiquant qu'il serait préférable de prendre en compte certaines modifications pour affiner le diagramme. Cela concerne la température homologue, la prise en compte de l'énergie cinétique des particules et enfin l'épaisseur du film.

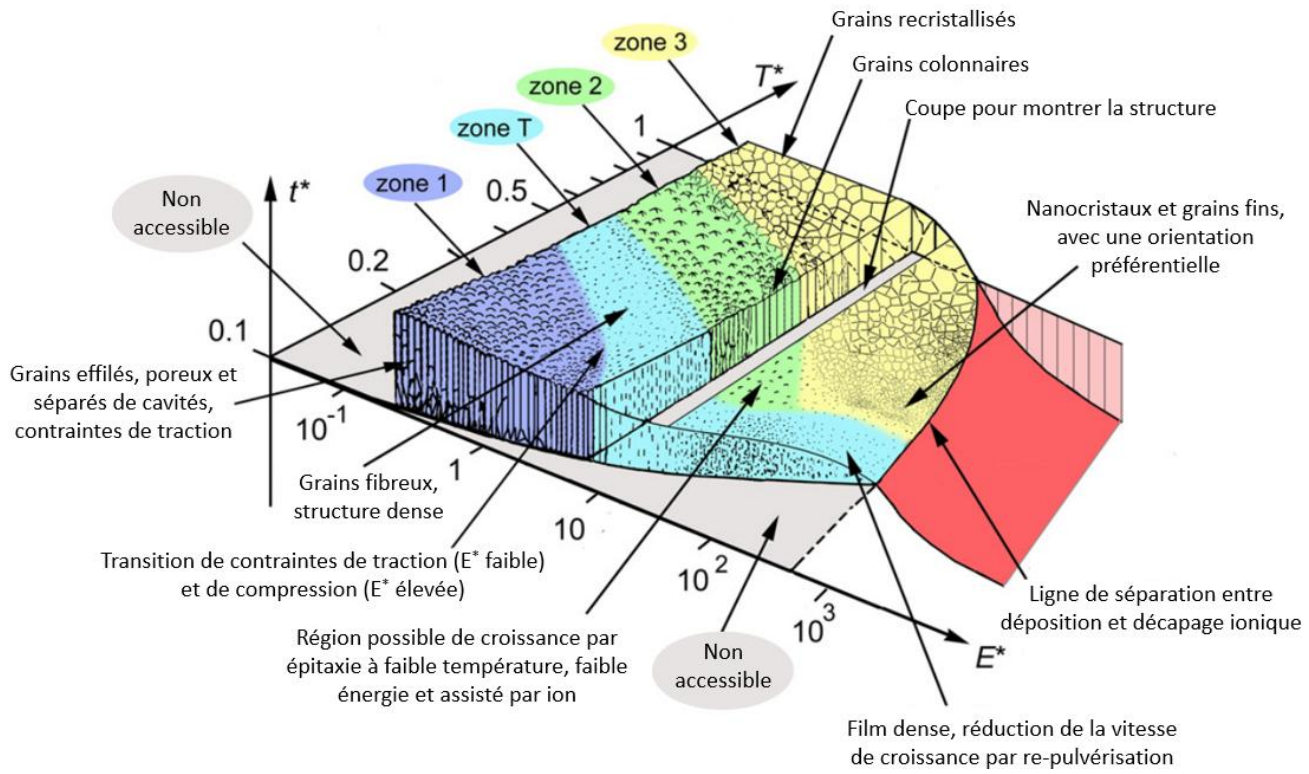


Figure I. 9 : représentation schématique du diagramme de zone et structure (SZD) traçant l'aspect microstructural des films en fonction de différentes conditions énergétiques et de température des espèces atomiques du film. Traduit de l'article de Anders **[8]**. Les conditions aux limites entre deux zones sont schématisées.

En revanche, bien qu'exhaustif, le diagramme SZD d'Anders détaille peu le développement cristallographique des films. Les aspects cristallographiques et morphologiques étant intimement liés, il convient alors de les étudier simultanément. Ces SZD sont donc à compléter avec d'autres diagrammes, comme celui proposé par Barna et Adamik **[45]**, et complété plus récemment, comme présenté **Figure I. 10**, par Mahieu et al. **[46]**. A noter qu'Anders **[8]** représente ce SZD en prenant en compte la température, qui est également un critère clé pour Barna et Adamik **[45]**. Mahieu et al. **[46]** indiquent qu'il est également important de prendre en considération la mobilité des adatomes, qu'elle soit favorisée par un apport d'énergie thermique ou cinétique.

Certaines similitudes sont à noter entre les deux diagrammes SZD présentés **Figure I. 9** et **Figure I. 10**, notamment en lien avec des structures poreuses à faible énergie/mobilité, en raison d'un effet balistique, pouvant aussi conduire à des films amorphes si la diffusion est insuffisante. Pour des énergies intermédiaires, on remarque l'existence de zones où l'aspect de surface des colonnes est facetté, caractérisé par des grains colonnaires, suggérant une diffusion suffisante pour cristalliser. Mahieu et al. **[46]** ajoutent une nuance sur l'intensité de la texture, avec une petite distinction entre les zones 1c et T. Enfin, aux très hautes températures homologues T_s/T_m ou aux mobilités très élevées, un aspect arrondi des colonnes est observable, avec comme force motrice la minimisation de l'énergie de surface totale du film liée à la mobilité de joints de grains **[46, 47]**.

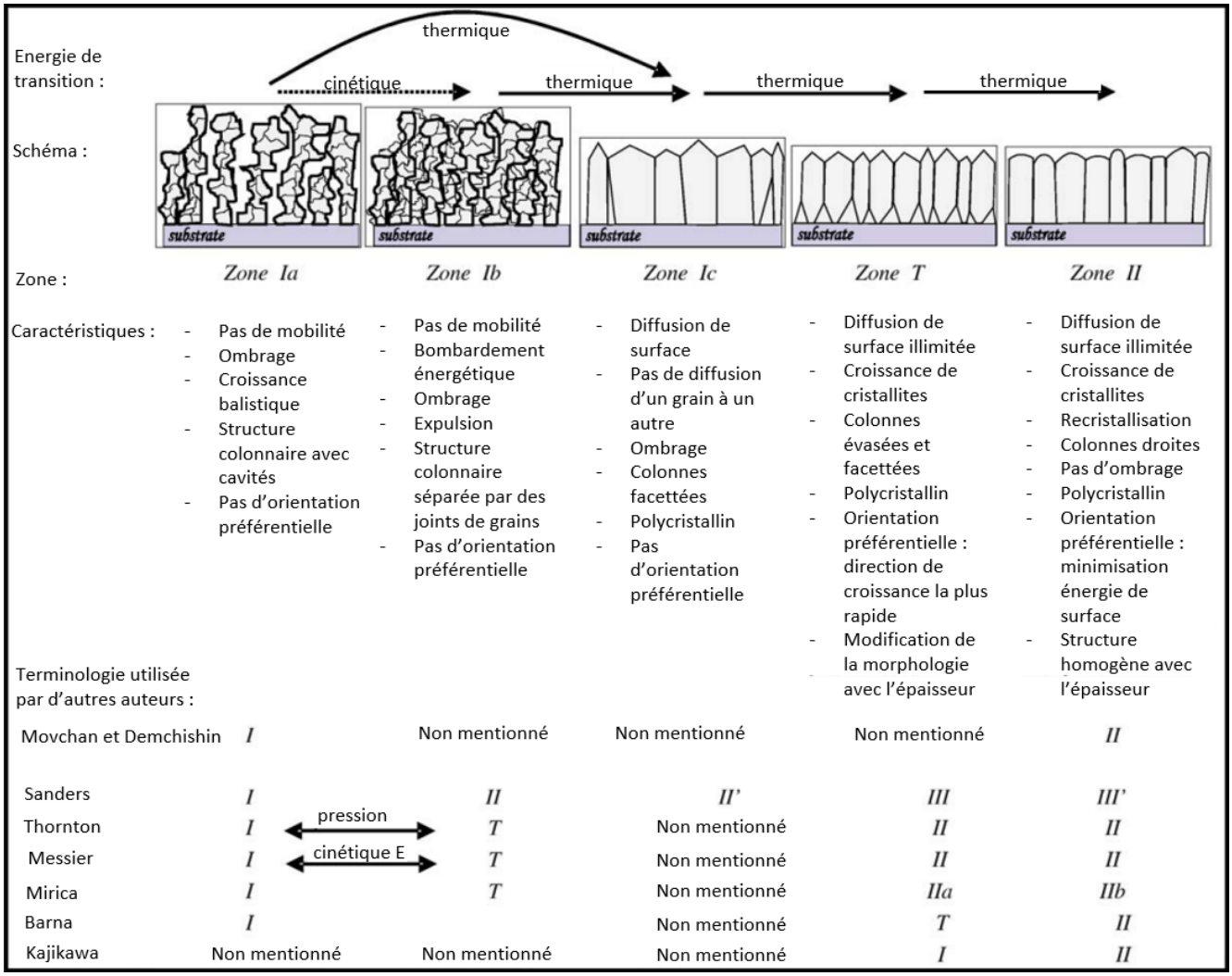


Figure I. 10 : représentation schématique du SZD, décrivant différentes zones de croissance. Traduit de l'article de revue de Mahieu et al. **[46]**. On y retrouve une comparaison avec des SZD d'autres auteurs : Movchan et Demchishin **[44] ;** Thornton **[9]** ; Barna et Adamik **[45]** ; Kajikawa et al. **[35]**.

Compte tenu des énergies et mobilités mises en jeu lors des procédés PVD dans la thèse, sont uniquement détaillées la zone T, la zone 1c et pour finir la zone II (au sens du diagramme de Mahieu et al. **[46]**), qui se basent également sur les travaux de Barna et Adamik **[45, 47]** ainsi que ceux de Van der Drift **[48]**.

I.2.2.4.1 Zone T – limitations cinétiques

La zone T, historiquement étudiée par Van der Drift **[48]**, se caractérise par un film qui se forme premièrement par une population de germes orientés aléatoirement. Ces germes cristallisent sous forme de grains possédant chacun une vitesse de croissance propre à son orientation cristallographique. Ainsi, il s'établit une croissance compétitive, dans laquelle les grains présentant des orientations cristallographiques préférentielles se développent au détriment des autres et finissent par dominer. Alors, une texture isotrope (sans orientation préférentielle) aux faibles épaisseurs de film se renforce progressivement avec l'épaisseur car les grains survivants partagent des orientations préférentielles <hkl>//DN de plus en plus proches. Par ce même mécanisme, ces grains colonnaires ont un aspect légèrement évasé en raison de la compétition, qui réduit progressivement leur nombre. A noter que la croissance se produit par épitaxie locale **[31, 32, 47, 48]**.

Dans le diagramme SZD de Barna et Adamik **[45, 47]** et Mahieu et al. **[46]**, la zone T est caractérisée par des grains colonnaires dont l'extrémité supérieure est pointue, ou plutôt facettée : les colonnes sont tronquées par des plans cristallographiques. Petrov et al. **[47]** indiquent que cela proviendrait de la différence de diffusivité en surface des divers plans cristallographiques. Les adatomes auraient une chance plus élevée d'être incorporés (notamment par diffusion) sur les surfaces à faible diffusivité au niveau des sites énergétiquement favorables, contrairement aux surfaces à forte diffusivité car le libre parcours moyen y est plus important.

En atmosphère réactive, Petrov et al. **[47]** indiquent que la croissance des films de TiN dépend de réactions de surface et de processus de diffusion qui influencent la cinétique de croissance, la morphologie de surface et, en conséquence, la texture du film. La limitation cinétique principale provient de l'incorporation des cations. Les molécules de N_2 qui atteignent des adatomes de Ti encore non intégrés dans le réseau cristallin subissent une chimisorption dissociative, conduisant à une diffusivité accrue sur le plan (001) par rapport au plan (111). Mahieu et al. **[49]** adoptent une perspective basée sur la théorie des premiers voisins pour expliquer la dépendance de l'orientation des grains colonnaires à la nature des espèces pulvérisées et du plasma réactif. En zone T, la pulvérisation d'ad-particules de Ti et d'un gaz réactif moléculaire N_2 aboutit à une configuration où la mobilité de surface des plans dépend du nombre de premiers voisins, les plans (111) et (100) présentant respectivement les nombres de premiers voisins les plus élevés et les plus faibles **[49]**. A noter que le nombre de premiers voisins peut être relié à la diffusivité précédemment évoquée par Petrov et al., car plus le nombre de premiers voisins est élevé, moins la mobilité de surface (diffusivité) est importante.

Afin de reprendre les différents arguments évoqués précédemment, la relation de cause et de conséquence est difficile à discerner. C'est-à-dire, soit (i) les espèces sont incorporées au niveau des facettes {100} et de par une diffusivité accrue (plus petit nombre de premiers voisins), les ad-particules diffusent jusqu'à atteindre un site favorable. Les facettes {100} se développent alors rapidement et, par construction géométrique, la direction <111>//DN est la direction de croissance la plus rapide, et la croissance compétitive sélectionne cette population de grains. Ou bien (ii) les plans (111) sont parallèles au substrat car la barrière énergétique d'un adatome de Ti est plus faible sur le plan [100] de TiN que sur le [111] et entraînant une diffusivité supérieure sur le plan [100] **[47]**. Les grains colonnaires se développeraient avec les surfaces à plus faible diffusivité comme plan préférentiel (parallèle à la surface), résultant alors en un aspect tronqué par les plans cristallographiques à diffusivité plus élevée **[47]**.

Dans leurs travaux de thèse, Ghekiere **[31]** et Mahieu **[32]** invoquent le théorème de Wulff pour expliquer la forme géométrique particulière des grains en zone T, en raison d'un développement cinétiquement limité, rejoignant les conditions hors équilibre des dépôts PVD par pulvérisation cathodique magnétron. Cette forme, parfois appelée « habitus du cristal » (qui ne sera pas détaillé ici, cf. **[31, 32, 50]**), provient d'une forte différence d'énergie de surface entre les différents plans cristallographiques. D'après le modèle de croissance compétitif de Van der Drift **[48]**, cet aspect facetté et de croissance par un habitus du cristal semble également nécessaire en zone T.

Enfin, Mahieu et al. **[46]**, notent que la zone T se caractérise par une croissance compétitive, facilitée par la diffusion d'espèces adsorbées entre grains, un mécanisme qui distingue cette zone de la croissance en zone 1c **[34]**.

I.2.2.4.2 Zone 1c

D'après les travaux de Mahieu et al. **[46]**, la zone 1c est caractérisée par une croissance de grains colonnaires également facettés. Les auteurs indiquent une croissance compétitive, toutefois uniquement géométrique et non cristallographique en raison de l'absence de diffusion intergranulaire. Du fait que chaque grain conserve son orientation cristallographique, la naissance d'un germe dont l'orientation cristallographique diffère de celle du plan (facette) sur lequel il se développe provoquera un phénomène de « germination nouvelle » : en l'absence de diffusion intergranulaire, le grain ne peut absorber le nouveau germe par coalescence **[46]**. Ainsi, la texture du film obtenu en zone 1c est isotrope, pourtant constitué de grains colonnaires aux extrémités facettés et l'aspect de surface est caractérisé par des facettes terminées par des bords, arêtes ou coins, et ce avec une distribution aléatoire **[46]**.

I.2.2.4.3 Zone II

Cette zone correspond à des conditions de croissance fortement énergétiques et/ou à haute température homologue T_s/T_m. Dans ces situations, la mobilité des adatomes est telle qu'ils sont dits actifs, provoquant alors un fort phénomène de coalescence de grains voisins. Lors du contact entre grains, le joint de grain est mobile, d'où une croissance dite « restructurative ». **[46]**. Le système évolue alors pour minimiser l'énergie de surface totale du film par un mouvement des joints de grains. Il en résulte des grains colonnaires de diamètre égal, avec un aspect de surface arrondi **[46, 47]**. De manière générale, l'orientation cristallographique des grains diffère entre un film de composition chimique identique élaboré en zone T et en zone II. Par exemple, le TiN cristallise avec la direction <111>//DN en zone T et avec la direction <002>//DN en zone II. Le plan (001) possède l'énergie de surface la plus faible, cependant le niveau énergétique et la mobilité des adatomes sont insuffisantes pour minimiser l'énergie de surface du film en zone T.

De nombreuses équipes ont étudié les morphologies et comportements cristallographiques des films en fonction des conditions de dépôt, afin d'ajuster leurs propriétés mécaniques, cristallographiques, etc. Les principaux paramètres sont la température homologue T_s/T_m, l'énergie cinétique et la mobilité de surface des adatomes.

À faible énergie ou mobilité atomique, les films montrent des structures poreuses amorphes (zones 1a et 1b), caractérisées par une croissance balistique. Une mobilité accrue mène à la zone 1c, plus dense et cristalline, mais sans orientation préférentielle en raison d'une mobilité atomique limitée à l'intérieur des grains.

La zone T correspond à une mobilité suffisante pour franchir les joints de grain immobiles, ce qui entraîne une croissance compétitive des grains selon leurs orientations. Cela induit une transition d'une texture isotrope à faible épaisseur vers une texture prononcée aux épaisseurs élevées, avec des grains colonnaires tronqués par des plans cristallographiques en raison de la limitation cinétique.

Enfin, à des températures et mobilités élevées, la zone II est caractérisée par une mobilité des joints de grain, permettant au système de minimiser son énergie de surface. Il en résulte des grains colonnaires de largeur uniforme, avec des extrémités arrondies. Pour le TiN, l'orientation cristallographique préférentielle diffère entre la zone T et la zone II.

Les précédents paragraphes détaillent les mécanismes de germination et de croissance des films sous différentes conditions de mobilité atomique et d'énergie des particules. Trois modes de germination peuvent être distingués : couche par couche, par îlots ou mixte. Il est toutefois plus efficace de s'appuyer sur des diagrammes SZD qui clarifient la morphologie finale des films ainsi que les mécanismes dictant le développement cristallographique.

En plus des paramètres principaux (mobilité et énergie), certaines conditions expérimentales spécifiques au procédé permettent de réguler l'énergie des particules et la mobilité de surface des adatomes. Cela offre un contrôle ajusté des propriétés des films en fonction de leurs applications. Avant d'explorer comment ces divers paramètres expérimentaux influencent les propriétés des films de TiN, il convient de se pencher sur un paramètre essentiel : l'angle d'adsorption des particules pulvérisées. Ce concept inclut la croissance en incidence oblique, où un angle α est appliqué entre le substrat et la cible, par exemple.

I.2.3 Pulvérisation en incidence normale et en incidence oblique : effet géométrique

Le plus souvent, les procédés de croissance de film s'effectuent en incidence normale, c'est-à-dire que la normale à la cible et la normale au substrat (DN) sont colinéaires. De plus en plus, les dépôts en incidence oblique (OAD) sont étudiés afin d'introduire un paramètre supplémentaire dans le contrôle de la texture et de la morphologie. Cette branche liée aux films PVD explore l'impact d'un angle α entre le substrat et la cible, impact qui devient généralement notable pour des angles α typiquement supérieurs à 40 ou 50°. La technique OAD permet de développer des orientations cristallographiques préférentielles aussi bien perpendiculairement à la surface du film (orientation hors plan « out-of-plane » **[46, 51]**) que parallèlement à celle-ci (orientation dans le plan « in-plane » **[46, 51]**). A noter que quelques auteurs nomment cette combinaison un alignement « biaxial » **[46]**, qui correspond à une orientation unique.

Les prochains paragraphes présentent différents cas de figure de texture cristallographique obtenus pour des configurations d'incidence normale et oblique. Cela sera principalement détaillé pour le TiN, dans un premier objectif de prédire les textures possiblement obtenues dans les deux machines PVD étudiées dans la thèse. On débutera par la situation de substrats immobiles, puis de substrats en rotation.

I.2.3.1 Substrat statique

Comme démontré dans les travaux de thèse de Mahieu **[32]**, un film TiN obtenu en zone T présente une texture de fibre <111>//DN en incidence normale, **Figure I. 11 c)**. Cela se traduit par des plans (111) parallèles à la surface de l'échantillon, et dont les directions perpendiculaires à <111> sont orientées aléatoirement dans le plan (X,Y) définissant la surface de l'échantillon. Ce degré de liberté se détériore au fur et à mesure que l'angle α augmente, avec un alignement préférentiel des cristaux dans le plan pour $\alpha = 65°$, **Figure I. 11 d)**. Sur la **Figure I. 11 d)**, le centre des « spots » correspond aux positions des pôles (100) diffractant et la région d'intensité autour de chaque spot correspond à la dispersion angulaire. Plus le « spot » est étroit et intense, plus la dispersion est faible et l'alignement dans le plan est important.

Dans le cas du TiN en zone T, comme évoqué dans les paragraphes I.2.2.4.1, les grains colonnaires ont la direction <111>//DN et sont tronqués par des facettes {100}. Par conséquent, lors d'une texture de fibre, les faces pointent dans des directions aléatoires suivant

le plan (X,Y), comme observable **Figure I. 11 a)**. En revanche, pour un dépôt OAD, le fort alignement dans le plan observable au niveau de la FP, **Figure I. 11 d)**, sera alors reproduit au niveau de l'orientation spatiale des facettes (les deux sont intrinsèquement liées), comme cela est présenté **Figure I. 11 b)**. Les facettes sont presque toutes alignées de la même manière, compte tenu de la dispersion observée. En outre, la position des facettes **Figure I. 11 b)** et des pôles (100) sur la FP **Figure I. 11 c)** est un argument de taille sur l'existence de plans cristallographiques tronquant les grains colonnaires.

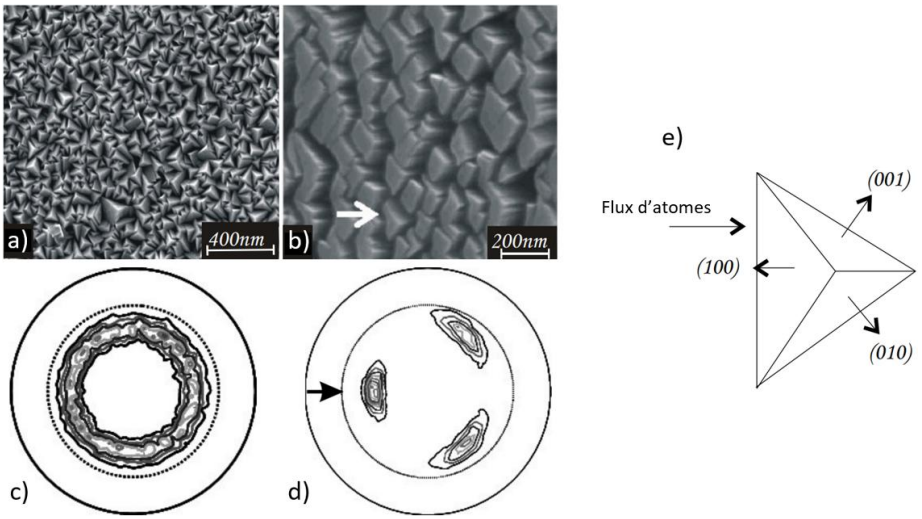


Figure I. 11 : (a-b) micrographies MEB de la surface d'un film TiN en zone T pour **a)** incidence normale, α = 0° et **b)** sur un substrat incliné avec α = 65° ; figure de pôles (100) correspondant à la situation **c)** en incidence normale et **d)** à α = 65° ; **e)** représentation schématique des facettes et plans cristallographiques observés en surface. Par Mahieu. **[32]** – modifiée. La flèche sur le cliché MEB **b)** et la figure de pôles **d)** représente la direction du flux lors du dépôt incliné.

Alignement dans le plan

Mahieu et al. **[46]**, dans un article de revue, ont étudié l'alignement dans le plan des cristallites lors de dépôts inclinés OAD et ont montré qu'il existe deux variants favorisés lors de la croissance compétitive en zone T. Dans le cas du TiN, caractérisé par un habitus du cristal {100} et d'orientation préférentielle (111), les grains colonnaires possédant un bord (ω = 30°) ou bien une arrête (ω = 90°) face au flux d'ad-particules seront favorisés dans la croissance compétitive et se développeront au détriment des autres **[46, 51, 52]**. L'angle ω précédemment introduit est défini comme étant l'angle entre le flux direct des espèces pulvérisées et la projection d'une arrête, comme défini **Figure I. 12 a) [46]**. Le résultat exposé à l'instant est issu de modélisations se basant sur la maximisation de la longueur de capture des espèces pulvérisées, **Figure I. 12 b) [46]**. Ces deux orientations dans le plans, ou « variants » **[51-53]** sont donc les populations de grains colonnaires qui sont susceptibles d'être observées.

Dans le cas de la phase TiN exposée **Figure I. 11 e) [32]**, un bord est orienté face au flux, correspondant à la situation où ω est égal à 90°. Cette information est obtenable à partir d'un cliché MEB de la surface des colonnes, **Figure I. 11 b)**, et/ou d'une FP de la famille de plan tronquant les grains colonnaires – ici le pôle (100), **Figure I. 11 d)**. Mahieu et al. **[46]** observent également ce variant pour leurs manipulations.

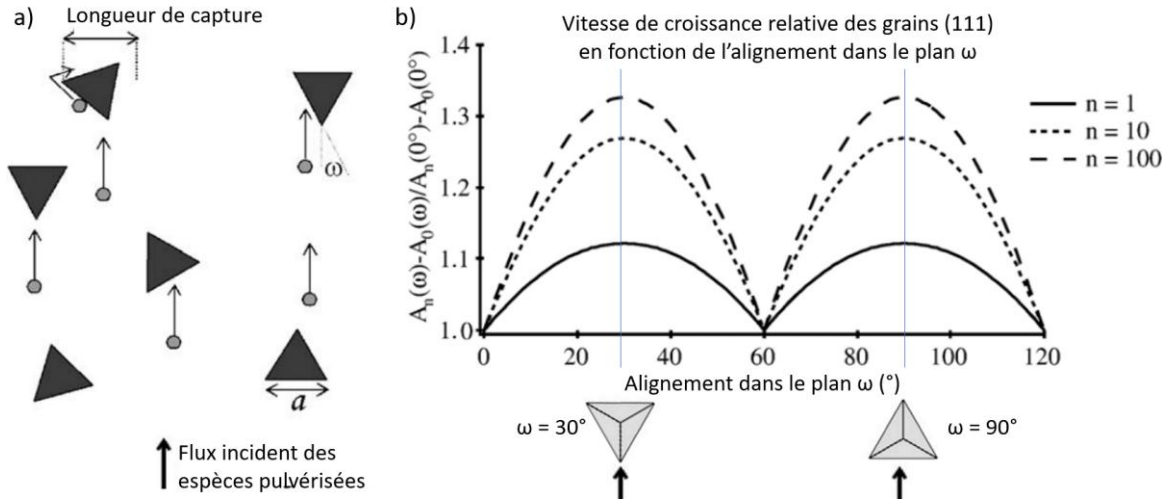


Figure I. 12 : a) représentation schématique de différentes configurations de l'alignement dans le plan ω d'un cristallite et de la longueur de capture a et **b)** évolution de la vitesse relative de croissance en fonction de l'alignement dans le plan ω – modifiée. Traduit de l'article de Mahieu et al. **[46]**.

D'autres données littéraires montrent qu'il est possible d'obtenir deux variants en même temps, comme cela a été montré par Abadias et al. **[52]** en élaborant des films de HfN en OAD. De plus, Lacroix et al. **[51]** montrent une dépendance du développement de tels variants en fonction de l'angle d'inclinaison α des échantillons. Les deux variants sont présents pour α allant de 55° à 70°, et le variant défini par ω = 30° devient prépondérant en augmentant α dans cette gamme d'angles. En outre, les auteurs justifient cette transition à partir de l'augmentation de l'angle α, impactant l'angle d'adsorption des particules et donc la longueur (section) de capture, **Figure I. 12 a)**, sélectionnant à son tour l'orientation la plus favorable des cristallites dans le plan.

Alignement dans le plan en incidence normale

D'autre part, on mentionnera ici que Greczynski et al. **[54]** démontrent l'obtention d'un fort alignement dans le plan de cristaux de Cr, avec la particularité d'être en incidence normale. Pour ce faire, les auteurs induisent une forte asymétrie du procédé dans la trajectoire des espèces pulvérisées à l'aide d'un champ électrique induit par le procédé HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering) combiné à une cible rectangulaire. Greczynski et al. **[54]** indiquent qu'en raison d'un angle élevé lors de l'adsorption, l'alignement dans le plan devient alors possible, même en incidence normale. De plus, les auteurs montrent que plus la polarisation du substrat est élevée, plus l'alignement dans le plan se dégrade au profit d'une texture de fibre, et ce même en incidence inclinée, avec α = 90° **[54]**. La polarisation du substrat est susceptible de modifier la trajectoire des espèces pulvérisées, diminuant alors l'angle d'adsorption formé relativement à DN.

Cela rejoint les arguments de Ghekiere **[31]** et de Alvarez et al. **[55]** relatifs à une diffusion directionnelle. En raison d'un angle d'adsorption élevé, les adatomes conserveraient une partie de leur quantité de mouvement, et induiraient une diffusion préférentielle dans une direction précise du plan définissant la surface de l'échantillon, provoquant alors un alignement dans le plan. En outre, comme la croissance s'effectue par épitaxie locale, d'une couche de TiN à une autre **[31, 32, 47, 48]**, alors l'alignement dans le plan initial des cristaux aura une influence sur la cristallographie totale du film.

Angle de colonnes β

Les dépôts OAD sont accompagnés d'une inclinaison β des grains colonnaires avec la direction de croissance et direction normale DN, voir **Figure I. 13 [52]**. Cet angle est plus prononcé aux énergies et mobilités faibles, et est susceptible de ne pas être observé aux énergies élevées **[54]**. Entre autres, la loi tangente est une loi empirique fréquemment employées pour relier l'angle β des colonnes et l'angle α de pulvérisation **[40, 54, 56]**. La loi tangente généralisée, proposée par Hodgkinson et al. **[57]**, est définie par :

$$\tan \beta = E \tan \alpha \qquad \text{Eq. I. 5}$$

Avec E un coefficient dépendant directement des propriétés du film obtenu, elles-mêmes intrinsèquement liées à sa chimie et aux paramètres d'élaboration. Hodgkinson et al. **[57]** mesurent un coefficient E respectivement égal à 0,32, 0,35 et 0,28 pour l'oxyde de tantale, l'oxyde de titane et l'oxyde de zircone. A noter que la loi tangente communément employée correspond à la situation où E = 0,5 et qui correspond à des considérations purement géométriques. Comme détaillé dans les travaux de thèse de Mareus **[58]**, d'autres modèles sont développés afin de prendre en compte différents paramètres, qui ne seront pas détaillés ici.

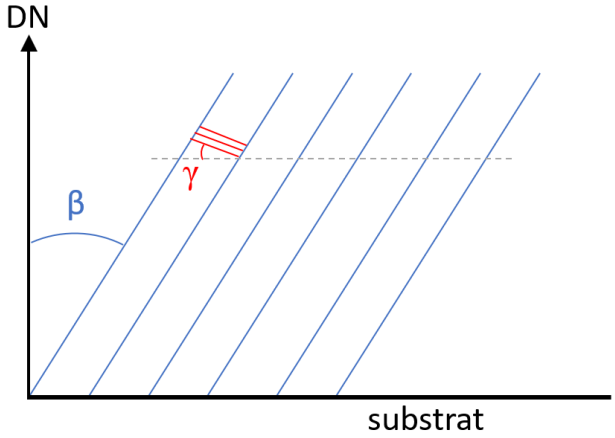


Figure I. 13 : représentation schématique de l'angle de colonne β et de l'angle cristallographique γ. Inspiré de l'article d'Abadias et al. **[52]**.

Angle cristallographique γ

Shetty et Karimi **[59]** observent un angle γ entre la direction préférentielle <111> de grains de (Ti,Al)N et la direction de croissance DN lors d'une croissance par pulvérisation cathodique magnétron en incidence oblique – ce qui conduit à un angle entre les plans (111) et le substrat, comme schématisé **Figure I. 13 [52]**. Entre autres, Shetty et Karimi **[59]** observent un changement de l'aspect de surface des grains colonnaires facettés en incidence normale, qui présentent une structure « en escalier » plus lisse pour α = 60°. Cela pourrait être provoqué par une texture mixte (111)+(200), car ce changement d'aspect de surface est plus prononcé que celui montré **Figure I. 11 b)** dans les travaux de Mahieu **[32]** qui possède une texture d'orientation unique (111). Par ailleurs, Greczynski et al. **[54]** observent un angle γ entre la direction préférentielle <110> de Cr et la direction de croissance DN lors de dépôts HPPMS de Cr, sans toutefois trouver de lien entre l'angle β et l'angle γ.

A noter que d'après les travaux de Bouaouina et al. **[40]**, cet angle cristallographique γ peut provenir de la distribution angulaire des particules de Ti adsorbées en surface, mécanisme plus prononcé aux basses pressions en raison d'un nombre réduit de collision. D'un autre côté, Abadias et al. **[52]** montrent qu'il existe un lien entre cet angle cristallographique et l'angle

d'inclinaison des échantillons HfN obtenus par OAD. En augmentant l'angle d'inclinaison α de 65 à 85°, l'angle cristallographique passe d'une valeur de -15° à +15° en passant par 0° lorsque α = 75° **[52]**. Lorsqu'α = 75°, les deux variants sont en coexistence, provoquant un angle cristallographique en moyenne égal à 0°. Pour des angles inférieurs (ou supérieurs), un variant devient prédominant sur l'autre.

Distance cible-substrat d_{c-s}

Dans ses travaux de thèse, Mahieu **[32]** a étudié l'influence de la distance cible-substrat sur le degré d'alignement dans le plan des cristallites à partir d'une mesure de la largeur à mi-hauteur de la région la plus intense sur la FP (100). Plus la distance cible-substrat est faible, meilleur est l'alignement dans le plan des cristallites, en raison d'une dispersion plus faible de par une largeur à mi-hauteur inférieure. Ceci pourrait être provoqué par une diminution du nombre de collision des particules, elles possèderaient une énergie plus importante lors de leur adsorption **[34]**, qui se fait avec un angle plus proche de l'angle α entre la cible et le substrat **[40]**.

La trajectoire des particules pulvérisées possède une importance cruciale sur le développement morphologique et cristallographique des films élaborés par PVD. Cette trajectoire est généralement modifiée en inclinant l'échantillon dans la chambre (dépôt OAD), imposant un angle entre le substrat et la cible. Cependant, Greczynski et al. montrent que cette anisotropie peut être provoquée en appliquant un champ électrique suffisamment important. Ces phénomènes reposeraient sur des considérations de diffusion directionnelle, visant à conserver une partie de la quantité de mouvement des espèces adsorbées. En outre, le contrôle de tels paramètres géométriques permet de modifier l'angle d'inclinaison des grains colonnaires, l'alignement dans le plan des cristallites et peuvent provoquer une inclinaison des plans cristallographiques.

Les paragraphes précédents ont montré différentes conséquences de croissance de films effectuées en incidence oblique (OAD). La forte anisotropie, provoquée par des angles élevés de pulvérisation ou qui est induite par une modification de la trajectoire des atomes, va alors provoquer les mécanismes évoqués précédemment. A présent, les prochains paragraphes se focalisent sur les situations de croissance lorsque le substrat est en rotation.

I.2.3.2 Substrat en rotation : co-pulvérisation

Lorsque le substrat est en rotation, autour d'un ou plusieurs axes, le procédé est souvent caractérisé par la présence de plusieurs cibles. Le substrat passe alors successivement devant chaque cible, d'où un procédé par co-pulvérisation. Cela permet d'élaborer des matériaux aux chimies plus complexes en utilisant des cibles généralement pures.

Peu d'articles abordent les caractéristiques cristallographiques des films obtenus par co-pulvérisation de manière aussi claire que les travaux précédemment mentionnés. Néanmoins, il est possible d'extraire certaines informations pertinentes à partir de la littérature existante. Aissani et al. **[60]** montrent une texture de fibre <111>//DN lors de mesures de FP par DRX de films TiN issus de co-pulvérisation en incidence normale, à partir d'une rotation autour d'un axe, (rotation 1-axe). En outre, McGuiness et al. **[15]** ont obtenu des films (Ti,Al)N par co-pulvérisation cathodique magnétron RF à 450°C en imposant une double rotation aux échantillons (rotation 2-axes). La géométrie du montage expérimental n'est pas précisée, toutefois il semblerait que la rotation provoque une variation d'angle α tout au long du procédé,

tout comme la machine PVD-CO utilisée dans la thèse (voir **Chapitre II**). Les auteurs indiquent une texture <002>//DN marquée, qui provient des conditions énergétiques et de la température du procédé. Cependant aucune information relative à un potentiel alignement dans le plan n'est fournie. Certains résultats sont disponibles pour des co-pulvérisations en incidence normale. Cependant, on remarque que cette branche de la littérature a été peu explorée dans le cas de co-pulvérisation en incidence oblique, et qu'il est possible d'apporter des précisions sur les mécanismes de germination et croissance de films dans ce type de configuration.

Maintenant que les effets liés à l'anisotropie de procédé ont été présentés, on se propose dans les prochains paragraphes de détailler l'influence de certains paramètres expérimentaux sur le développement morphologique et cristallographique de films, dans le cas de films TiN.

I.2.4 Paramètres PVD influençant la croissance de films TiN

Dans les paragraphes précédents, la pulvérisation cathodique magnétron et des diagrammes présentant diverses microstructures et mécanismes de formation de films ont été présentés. Ainsi, on remarque indirectement que certains paramètres expérimentaux vont avoir une influence sur les mécanismes physiques qui régissent la formation du film. Bien que la recherche dans ce domaine soit considérable, les conclusions et observations publiées demeurent parfois discordantes, vraisemblablement en raison de la complexité inhérente au procédé de dépôt.

Le TiN est connu depuis plusieurs décennies et encore extrêmement étudié dans l'objectif d'accroître et perfectionner nos connaissances sur les films et le contexte de la pulvérisation magnétron cathodique en atmosphère réactive. Pour ce type de procédé, il est possible de moduler de nombreux paramètres PVD, bien que presque tous ces paramètres « externes » soient étroitement liés entre eux. Par conséquent, toute modification volontaire d'un paramètre est susceptible d'entraîner également des altérations involontaires des autres. La littérature rapporte ainsi l'influence de variables telles que la pression totale ou le débit total de gaz, la pression partielle du gaz réactif, la fraction N_2/Ti, l'énergie du plasma, l'épaisseur, etc. **[34]**. Dans un article de revue, Kajikawa et al. **[35]** ont tenté de fournir une synthèse des paramètres les plus étudiés pour quelques nitrures, dont le TiN.

Durant cette courte sous-section, on s'intéressera spécifiquement à certains paramètres. Sera présentée dans un premier temps l'influence de l'épaisseur, puis de la pression et enfin de la nature du substrat. Pour chaque situation, on portera l'accent sur les propriétés cristallographiques du film.

I.2.4.1 Effet de l'épaisseur

Comme repris par Kajikawa et al. **[35]**, certains auteurs ont observé des changements d'orientation préférentielle des grains de TiN aux très faibles épaisseurs. Au début de la croissance, les grains possèdent une orientation aléatoire, puis une orientation (002) émerge. Ensuite, différentes transitions sont observées, qui dépendent des conditions expérimentales. En zone T se manifeste une transition progressive suivant laquelle les grains (111) deviennent de plus en plus nombreux et finissent par être prédominant en raison de la croissance compétitive **[48]**. Selon Mahieu et al. **[46]**, cette sélection s'achève à une épaisseur critique au-delà de laquelle les grains survivants possèdent tous la même orientation cristallographique, bien que Van der Drift suggère que la croissance compétitive s'effectue tout au long de l'épaississement du film. Cela insinue un élargissement constant des colonnes, observé par Burmeister et al.

[61]. En outre, la justification de grains initialement (002) lors de dépôt en zone T est détaillée par Kajikawa et al. **[35]** et également discutée par Abadias et Tse **[62]** et ne sera pas détaillée dans le cadre de cette thèse. On souhaite noter que l'épaisseur est un paramètre important pour le développement cristallographique des films.

L'épaisseur peut fortement influencer la cristallographie du film, notamment aux faibles épaisseurs. La gamme d'épaisseur de la transition et la manière dont elle s'effectue dépend des paramètres procédés. Lors d'une croissance en zone T, le diamètre des grains colonnaires augmente constamment avec l'épaisseur du film.

I.2.4.2 Effet de la pression

Abadias et al. **[63]** observent une transition de croissance de la zone T à la zone II en diminuant la pression de travail de 0,55 Pa à 0,30 Pa et en conservant un débit N_2 égal à 18 sccm. Dans les travaux de Mahieu et Depla **[34]**, les auteurs montrent que diminuer la pression de travail augmente la longueur de diffusion des adatomes, ce qui est dû à une énergie plus importante des espèces lors de leur condensation. Compte tenu du nombre réduit de collisions, les espèces pulvérisées perdent moins d'énergie, ont une trajectoire plus directe **[40]** et possèdent alors une mobilité accrue en surface **[34]**. Dans le cas d'Abadias et al. **[63]**, l'accroissement de mobilité est tel qu'il a permis la restructuration des joints de grains et modifié le mécanisme de croissance du film.

Mahieu **[32]** montre dans ses travaux de thèse que la pression possède une influence directe sur le degré d'alignement des cristaux dans le plan, estimé à partir d'une mesure de largeur à mi-hauteur (FWHM) de la région la plus intense sur la FP (100). Pour les conditions expérimentales de sa machine, diminuer la pression augmente l'alignement dans le plan (diminution de la FWHM), qui se détériore de nouveau à 0,38 Pa. Mahieu trouve alors un optimum à 0,38 Pa et explique cela par une diminution de la mobilité à pression trop basse.

Diminuer la pression de travail réduit le nombre de collisions des espèces pulvérisées durant leur transport dans le plasma vers le substrat. Il en résulte alors une mobilité de surface accrue, déterminée par une longueur de diffusion plus importante. Les valeurs de pression peuvent être déterminantes pour les zones de croissance : zone 1, zone T ou zone II.

La pression est un des nombreux paramètres ajustables sur une machine PVD, et il convient de vérifier ces ajustements pour chaque machine. De plus, modifier certains paramètres pourrait nécessiter de refaire une étude de variation de pression **[32]**. La pression sous-entend ici la pression totale de gaz dans la chambre. Dans le cas d'une pulvérisation en atmosphère réactive, la situation peut être différente.

I.2.4.3 Ratio N_2/Ar et débit de N_2

Dans le cas d'une pulvérisation en atmosphère réactive, la pression partielle de gaz réactif (par ex. N_2) est aussi d'importance. Mahieu et Depla **[34]** montrent qu'augmenter le débit de N_2, pour une pression fixée, augmente la mobilité de surface des ad-particules par accroissement de la longueur de diffusion. Aussi, Mahieu et al. **[46]** montrent qu'il est possible de passer d'une zone 1c à une zone T puis une zone II en augmentant uniquement le ratio N_2/Ar (en augmentant le débit de N_2 à pression constante). De plus, lors de mesures des flux d'espèces ioniques dans la chambre, Petrov et al. **[39]** ont montré l'existence d'espèces N^+ et N^{2+} à partir d'une fraction

f_{N2} (ou rapport N_2/Ar) égal à 0,035. Ces espèces peuvent aussi contribuer aux phénomènes de pulvérisation en surface de la cible et également accroître la mobilité de surface lorsque proches de la surface du substrat. On notera ici que diminuer la pression peut indirectement modifier le rapport N_2/Ar. De plus, modifier le ratio N_2/Ar peut influencer le rapport J_i/J_{Ti} : rapport entre les espèces ioniques et les espèces métalliques (pulvérisées). Cela ne sera pas détaillé ici (cf. **[35]**).

I.2.4.4 Effet du substrat et couche d'adhérence

Peu de littérature est orientée sur l'influence du substrat, et aucun article consacré à cela dans le cas de films nitrurés par PVD n'a été trouvé. Mahieu **[32]**, dans ses travaux de thèse, indique effectuer ses dépôts TiN et YSZ (zircone stabilisé à l'yttrium) sur des substrats en verre et sur des aciers inoxydables, sans trouver toutefois de différence notable liée au substrat (aspect morphologique ou cristallographique). En revanche, aucune preuve n'est fournie. Idem pour les travaux de thèse de Ghekiere **[31]** pour le InN, Cr et MgO. Petrov et al. **[47]** indiquent que dans le cas d'un substrat polycristallin, il est possible de retrouver une croissance par épitaxie pseudomorphique localement, sans affecter grandement la microstructure globale du film. Localement, les germes du film auraient la même orientation cristallographique que celle du substrat, et la différence de paramètre de maille est accommodée par déformation élastique. Entre autres, McGuiness et al. **[15]**, lors de dépôt (Ti,Al)N par co-pulvérisation cathodique magnétron RF à 450°C, indiquent observer quelquefois une relation de semi-épitaxie à l'interface entre les grains (111) de ferrite du substrat et les premiers germes (002) du film cristallisant en phase TiN **[15]**.

Chun et al. **[64]** ont étudié la croissance de TiN en employant une couche d'adhérence en Ti sur un substrat en Si <100> présentant une couche d'oxyde SiO_2 de 0,6 µm. Les auteurs observent une relation d'épitaxie entre la couche d'adhérence en Ti et la couche de TiN s'y développant, définie par : $TiN_{111}||Ti_{0002}$. En outre, à noter que les auteurs observent une texture de fibre lors de mesures de FP par DRX. Une relation d'orientation similaire a été observée dans les travaux de Grosso lors d'analyse de clichés de diffraction au MET en utilisant le logiciel ASTAR, comme présenté **Figure I. 14 [65]**. L'obtention d'une couche d'adhérence peut alors être employée pour contrôler l'orientation des premiers germes de TiN. Il est cependant à mentionner que les conditions expérimentales pourraient favoriser une transition de l'orientation des grains de TiN initialement (002) vers (111) au cours de leur développement par accroissement de l'épaisseur, pour des conditions de croissance en zone T. Sur la **Figure I. 14 c)**, on remarque la présence de nombreux grains de Ti avec ce qui semble être une croissance compétitive au sein de la couche d'adhérence. Les grains de Ti proches de l'interface sont majoritairement (0002), et les grains de TiN se développant sur des grains (0002) de Ti sont majoritairement (111) – en raison de la relation d'orientation. En outre, le mécanisme de croissance compétitive et de sélection de l'orientation s'effectue rapidement dans le TiN, car les grains de TiN présents à environ 100 nm d'épaisseur **Figure I. 14 a)**, sont majoritairement (111) tout comme les premiers germes de TiN présents à 100 nm sur la **Figure I. 14 c)**. De ce fait, la question de l'impact réel de la relation d'orientation entre le Ti et le TiN sur son développement cristallographique nous semble légitime.

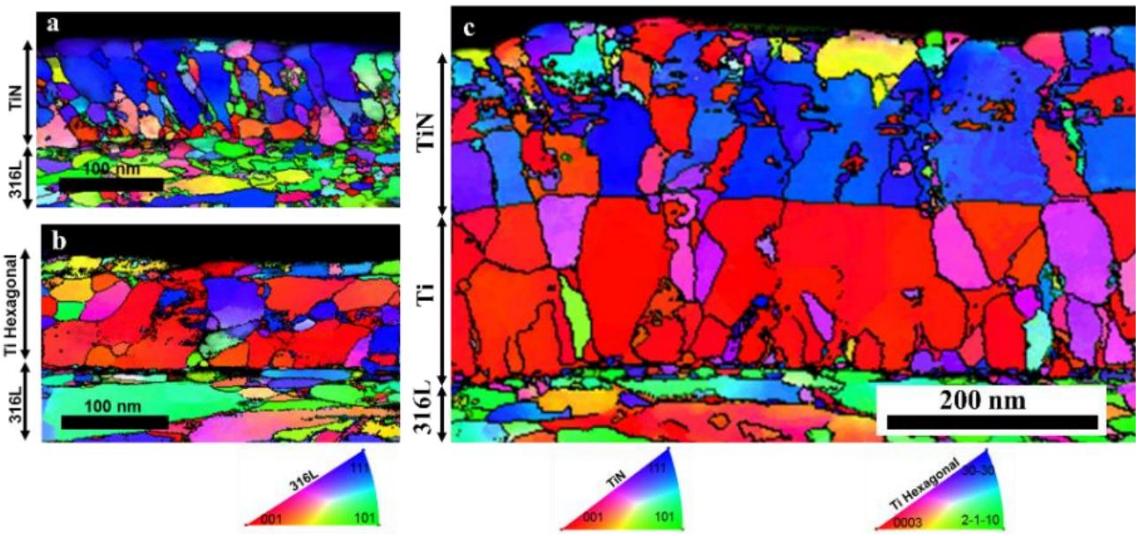


Figure I. 14 : carte d'orientation ASTAR montrant la section transverse de films **a)** TiN à 600 W et à 350°C ; **b)** Ti à 600 W et à 350°C et **c)** Ti puis TiN obtenus à 900W et 400°C. Par Grosso **[65]**. Les cartes de couleurs sont fournies pour chaque phase.

McGuiness et al. observent des relations d'orientations entre les grains (111) de ferrite d'un acier martensitique et les premiers germes de (Ti,Al)N. En parallèle, Chun et al. ainsi que Grosso et al. observent une relation d'épitaxie entre une couche d'adhérence en Ti et le TiN s'y développant : $TiN_{(111)}||Ti_{(0002)}$. Cette couche d'adhérence pourrait alors être utilisée pour contrôler l'orientation des premiers germes de TiN.

Cette sous-section a permis de présenter l'effet de quelques paramètres expérimentaux sur le développement cristallographique de films de TiN obtenus par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. A noter que de nombreux autres paramètres influencent ce développement et sont donc à prendre en compte. Cependant, cette sous-section n'a pas pour objectif de proposer la liste exhaustive de l'influence de tous ces paramètres, que Kajikawa et al. **[35]** résument dans un article de revue. Aussi, de nombreuses références sont fournies dans l'article de Mahieu et Depla **[34]**.

Dans les différents paragraphes de cette section, les conditions de croissance des films ont été examinées en considérant des matériaux supposés homogènes. Toutefois, la croissance peut être altérée par des irrégularités locales, connues sous le nom de défauts de croissance. Ces défauts peuvent entraîner une dégradation des propriétés fonctionnelles des films, ce qui est particulièrement préoccupant dans le contexte des films protecteurs, car cela peut avoir des conséquences néfastes.

I.3 Défauts de croissance PVD lors de pulvérisation cathodique

Durant les procédés PVD par pulvérisation, évaporation ou bien par arc, il est parfois observé des discontinuités au niveau de la microstructure du film élaboré. Par exemple, la problématique de gouttelettes est connue dans le cas du procédé par arc cathodique. Un défaut de croissance est défini comme une irrégularité dans la microstructure du film, prenant comme dimension quelques microns, à ne pas confondre avec des défauts cristallins tels qu'une faute d'empilement ou bien une dislocation. Un défaut de croissance se forme aux endroits où la continuité de la

surface est altérée d'une quelconque manière. Par conséquent, la particularité du défaut de croissance est qu'il se forme pendant la croissance du film. Différents types de défauts existent en fonction du phénomène provoquant leur apparition et du mécanisme de leur développement. Dans cette brève section, les différents défauts de croissance observés dans des films obtenus par PVD-MS sont brièvement présentés.

Dans un article de revue bibliographique, Panjan et al. **[66]** détaillent les divers mécanismes de formation, ainsi que les potentielles sources de défauts de croissance se développant dans des films élaborés par PVD. Deux schémas synthétisant l'origine de ces défauts couplés avec des images MEB à l'issue de découpes FIB sont regroupés et présentés **Figure I. 15 [66]**. L'ajout d'images MEB après découpe FIB permet une meilleure compréhension du recouvrement de l'impureté par le film, et permet de saisir les dégradations provoquées dans l'intégrité du film. Sur la **Figure I. 15 (a-e)** sont regroupés les défauts de protrusion, et sur la **Figure I. 15 (f-l)** les défauts trous, pour lesquels le niveau du film est respectivement supérieur et inférieur au niveau moyen du film.

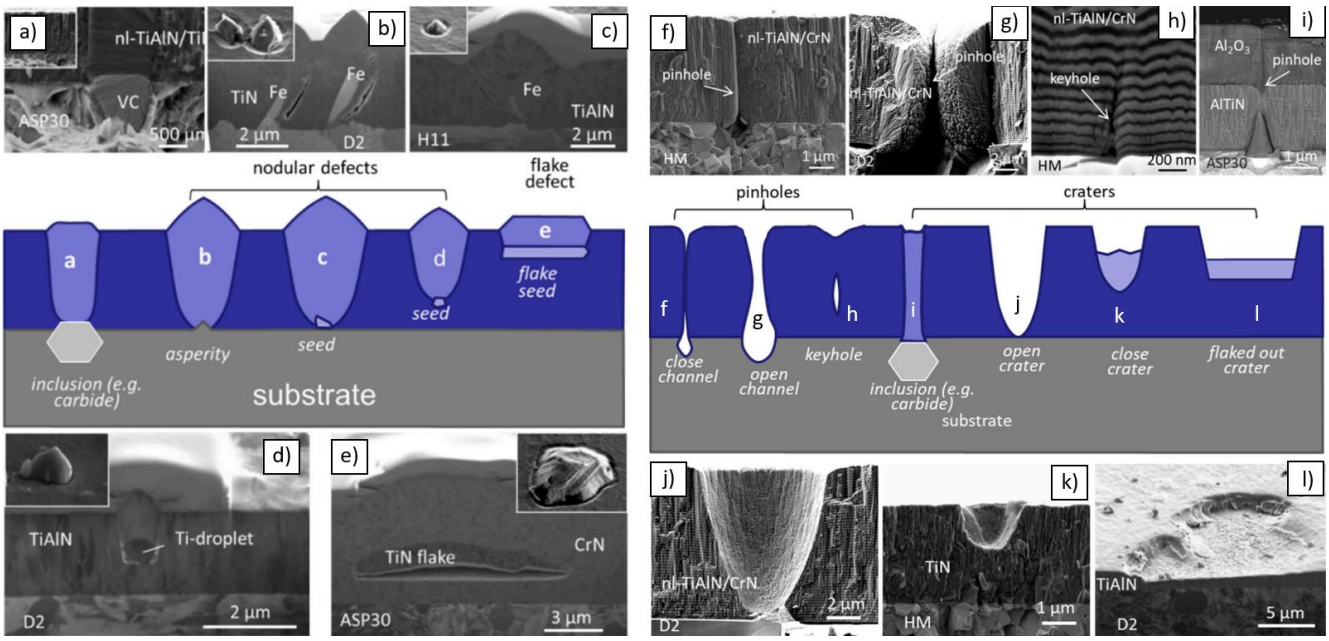


Figure I. 15 : représentations schématique et images MEB après découpe FIB de différents défauts de croissances obtenus sur des films PVD. **(a-e)** « protrusion », listant les diverses impuretés et **(f-l)** « trou ». **a)** irrégularité provenant d'une inclusion ; **b)** nodule issu d'une irrégularité géométrique ; **c)** nodule issu d'une impureté étrangère sur le substrat ; **d)** nodule issu d'une impureté étrangère pendant la croissance et **e)** défaut protrusion « flake ». **f)** cavité provoquée par un trou dans le substrat ; **g)** creux débouchant sur le substrat en raison de sa taille ; **h)** creux rebouché/refermé ; **i)** léger cratère en raison d'une inclusion ; **j)** cratère ouvert, provoqué par l'arrachement d'un défaut de protrusion type nodule ; **k)** cratère ne débouchant pas sur le substrat et **l)** cratère à la forme irrégulière par arrachement d'un défaut « flake ». Synthétisé par Panjan et al. **[66]**, modifié.

A partir de cette figure, différentes éventualités sont alors recensées et regroupées en fonction de l'origine de l'irrégularité ou de l'impureté altérant localement la topographie.

I.3.1 Défauts liés au substrat : inclusion métallique et non-métallique

Certaines irrégularités de surface sont causées par des carbures ou bien des inclusions non-métalliques tels que des sulfures de manganèse MnS, provoquant alors la situation **Figure I. 15 a)** et **i)**, respectivement. En raison d'une dureté différente de la matrice métallique, ces constituants ont une hauteur supérieure ou inférieure à celle du substrat après préparation de

sa surface (polissage et décapage ionique) **[66]**. Ensuite, par recouvrement lors de la croissance du film, cela provoquera une irrégularité en surface.

Il est également possible que ce composant soit arraché de la surface du substrat, en raison de contraintes de cisaillement trop importantes lors du polissage mécanique **[66]**. Cela correspond aux situations **Figure I. 15 (f-h)**, provoquant alors des défauts « pinholes ». Pour des arrachements de faible profondeur, **Figure I. 15 f)**, le recouvrement est partiel, laissant une porosité proche de l'interface, qui est cependant rebouchée par le film se développant au-dessus. Une situation extrême est la situation **Figure I. 15 g)**, où la largeur du cratère est du même ordre que l'épaisseur du film **[66]**. Par conséquent, la cavité ne peut être comblée, et un accès direct au substrat est possible, ce qui est fortement nocif. Parfois, un recouvrement partiel est possible, ce qui correspond au cas particulier **Figure I. 15 h)**, laissant toutefois une porosité dans le volume du film protecteur.

I.3.2 Défauts provoquant une élévation du niveau du film

I.3.2.1 Défauts nodules de protrusion

Sur la **Figure I. 15 (b-d)** sont regroupés les défauts nodules de type protrusion. Ces derniers sont provoqués par l'incorporation d'une aspérité **b)** ou d'une impureté **(c-d)** à l'initiation **(b-c)** ou bien pendant **d)** la croissance. La présence de cette impureté modifie la topographie localement, provoquant alors une élévation du niveau du film. Ces impuretés proviennent généralement des composants au niveau de la chambre, et plus particulièrement des cibles **[66]**. Il est à noter que ces défauts sont une exagération de la topographie de surface, car Biswas et al. ont effectué des mesures de concentration réalisées par EDX, obtenant une composition chimique identique à celle du film de base **[66, 67]**.

I.3.2.2 Défauts « flake »

Les défauts nodules et « flakes » seront ici séparés. La différence provient de la taille et donc de la nature de l'impureté provoquant la croissance d'un défaut de protrusion. Ce « flake » correspond à un type d'impureté plutôt plat et allongé, pouvant faire entre quelques microns et plusieurs dizaines de microns **[66]**. Durant le processus de croissance, le film se dépose également sur les parois de la chambre et sur ses composants (bouclier ou obstruant). Lorsque les contraintes thermiques ou mécaniques, au niveau de ces composants, sont suffisantes, ces morceaux de films « flake » s'incorporent au film lors du procédé de pulvérisation **[67]**.

I.3.3 Défauts cratère : provoquant une cavité en surface ou dans le film

Au cours de la croissance du film, ou bien à l'issue de celle-ci, les contraintes mécaniques ou thermiques peuvent provoquer une délamination d'un défaut nodule de protrusion ou bien d'un défaut flake de protrusion, causant alors son « éjection » **[66, 68]**. Les défauts trous type « cratère » **Figure I. 15 (j-l)** sont donc des défauts initialement de protrusion qui se sont arrachés. Si la délamination se produit pendant la croissance, alors il s'agit de la situation **Figure I. 15 k)**, où la partie arrachée est partiellement recouverte par le film se déposant ensuite. Si les contraintes étaient trop importantes à l'issue du dépôt, par exemple thermiquement lors du refroidissement, alors il s'agit de la situation **Figure I. 15 j)**. Cette situation est la plus catastrophique, car cela laisse une région dénuée de film protecteur, avec un accès direct au substrat.

Conclusions du chapitre I

Ce chapitre a été consacré à exposer un état de l'art sur la croissance de films protecteurs par PVD. Pour faire face aux défis de la Fragilisation Assistée par Hydrogène (FAH) – détaillés en **Annexe A** – nous avons exploré la piste d'appliquer un film protecteur entre l'acier et le milieu agressif. Ainsi, compte tenu des nombreux matériaux candidats, la synthèse bibliographique a premièrement été orientée vers la détermination de critères visant à sélectionner ces matériaux. Ces critères nous ont orienté sur le choix du verre métallique $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et du nitrure de titane aluminium $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$ comme films prometteurs. De surcroît, dans la littérature, les films présentant les meilleures propriétés barrières sont issues de dépôts par voie physique (PVD), ce qui sera également le cas des films de la présente thèse.

Ainsi, les fondamentaux théoriques de la PVD et plus particulièrement la pulvérisation cathodique magnétron ont été présentés. Cela a été fait en visant à retracer le parcours des particules, pulvérisées hors de la cible en raison d'un plasma localisé, jusqu'à leur adsorption à la surface du substrat. Ceci provoque progressivement son enrichissement, induisant la germination et croissance du film. Cette croissance étant dépendante des énergies des particules, l'effet de certains paramètres expérimentaux sur le développement morphologique et cristallographique des films ont par conséquent été présentés. Cela a été fait en se focalisant sur le TiN, permettant de comprendre les phénomènes physiques mis en jeux. Ceci s'inscrit dans l'objectif de produire des couches barrières à hydrogène. Ces connaissances sont essentielles pour élaborer des films protecteurs suivant deux machines PVD, qui sont présentées dans le **Chapitre II**.

Enfin, l'étude des défauts de croissance permet également de comprendre l'importance de certaines précautions expérimentales pour maintenir les propriétés fonctionnelles de la barrière à hydrogène obtenue par PVD.

Chapitre II : matériaux et méthodes expérimentales

L'étude bibliographique exposée dans les pages précédentes a permis d'introduire les connaissances liées à la croissance de films protecteurs élaborés par PVD, et les paramètres qui régissent cette croissance.

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse, celles qui ont permis de fabriquer les films protecteurs par PVD et celles utilisées pour caractériser les microstructures et textures cristallographiques générées. Chaque technique et protocole expérimental sont détaillés, afin de clarifier et de contextualiser la démarche expérimentale adoptée tout au long de cette étude.

Dans un premier temps, les machines PVD ainsi que les paramètres expérimentaux de fabrication des films sont présentés. Les divers substrats ainsi que leur préparation sont également détaillés. Dans une seconde partie sont présentées les techniques expérimentales de caractérisation, qui comprennent la mesure de texture par DRX et les outils d'analyse de la texture ainsi que la caractérisation de la microstructure par MEB et enfin l'EBSD au sein du MEB qui permet la détermination des orientations à l'échelle microscopique.

On notera que le protocole expérimental permettant le chargement d'hydrogène par voie électrolytique ne sera pas décrit dans ce chapitre faute de résultats exploitables, et les défis expérimentaux liés à l'oxydation des échantillons sont consultables en **Annexe D**.

II.1 Matériaux et procédure expérimentale

Cette section est consacrée à la présentation des machines PVD utilisées pour la réalisation des films protecteurs, ainsi que les différents substrats utilisés dans cette étude et enfin les conditions d'élaboration des différents échantillons.

II.1.1 Machines de pulvérisation cathodique magnétron

II.1.1.1 Configuration et géométrie

Les deux machines utilisées pour la fabrication de films au cours de cette thèse fonctionnent par pulvérisation cathodique magnétron, en générant un plasma proche de la cible, qui en arrache les atomes. La **Figure II. 1** présente les deux machines PVD. Ces deux machines ont la particularité de pouvoir appliquer une rotation de 360° au porte échantillon le long d'un axe de rotation, permettant une co-pulvérisation : les échantillons passent successivement devant chacune des cibles. A noter qu'au cours de la rotation, les échantillons ne reçoivent aucun flux en passant face aux cibles noires et blanches qui ne sont pas alimentées.

D'une part, la **Figure II. 1 a)** présente la machine DEPHIS4 **[11]** qui possède des conditions de pulvérisation en incidence normale conservées tout au long du procédé de co-pulvérisation. La direction normale à la surface des échantillons DN (flèche rouge) et l'axe de rotation sont alors colinéaires. Par conséquent, on nommera cette machine « PVD-CC », en raison de cette configuration colinéaire (CC). Pour cette machine, les substrats sont positionnés sur un porte échantillon situé à 10 cm des cibles, effectuant 10 rotations par minute (rpm). La machine comprend 4 cibles, pouvant fonctionner avec 3 cibles en simultané. La cible en W est d'une autre couleur afin d'indiquer qu'elle n'est pas active pour la croissance des films de (Ti,Al)N.

D'autre part, la **Figure II. 1 b)** présente la machine EVA300+ (Excellence Concept, France) caractérisée par des substrats positionnés sur un porte échantillon localisé au centre de la chambre PVD, et tournant sur lui-même à 10 rpm. Les cibles de Ti et de Al sont positionnées à 90° l'une de l'autre, pour minimiser une pulvérisation frontale. Ainsi, la direction normale à la surface des substrats DN (flèche rouge) est orthogonale à la direction de rotation DR, et ce tout au long de la rotation. Dès lors, cette machine prendra la dénomination « PVD-CO », en raison de sa configuration orthogonale (CO). Pour cette machine, trois porte échantillons différents ont été utilisés afin de modifier la distance entre la cible et les substrats. Bien que cette dernière varie continuellement au cours de la rotation, il est possible de la mesurer lorsque la cible et les substrats sont face à face. La distance cible-porte échantillon $d_{c\text{-}pe}$ peut être variée entre 6,5 cm et 13,5 cm, et vaut 8,9 cm sur la **Figure II. 1 b)**. En somme, la distance séparant la cible d'un substrat est la distance $d_{c\text{-}s}$, en soustrayant l'épaisseur du substrat à la distance $d_{c\text{-}pe}$ et dont les valeurs sont indiquées **Tableau II. 6** plus loin dans le document.

On notera que les films de TiAlW ont été élaborés avec la machine PVD-CC, tandis que les films de (Ti,Al)N ont été élaborés avec les deux machines PVD. Les tests de faisabilité effectués en configuration C ont révélé des problèmes d'adhérences de films de TiAlW sur les substrats en acier API 5L X65, ce qui nous a orienté vers le choix du (Ti,Al)N.

La géométrie de la machine PVD-CO permet la pulvérisation sur des surfaces cylindriques et a donc été initialement choisie pour l'élaboration de films protecteurs sur les éprouvettes de fatigue. Des échantillons plans sont également positionnés afin de pouvoir effectuer une

caractérisation des films ainsi obtenus. Dans cette situation, les échantillons plans sont positionnés à une hauteur h ≈ -2,6 cm vis-à-vis du centre de la cible, centre de la cible situé à une hauteur d'environ 14,38 cm, relevé par un niveau « 0 » sur la **Figure II. 1 b)**. Ce décalage peut également être quantifié par l'angle δ indiqué en vert sur la **Figure II. 1 b)**. Aussi, dans la machine PVD-CO, la rotation s'accompagne de la variation périodique de l'angle α défini entre la normale à l'échantillon DN et la normale à la cible. Cet angle varie entre -90° et 90°, en passant par 0° lorsque les échantillons sont faces à la cible.

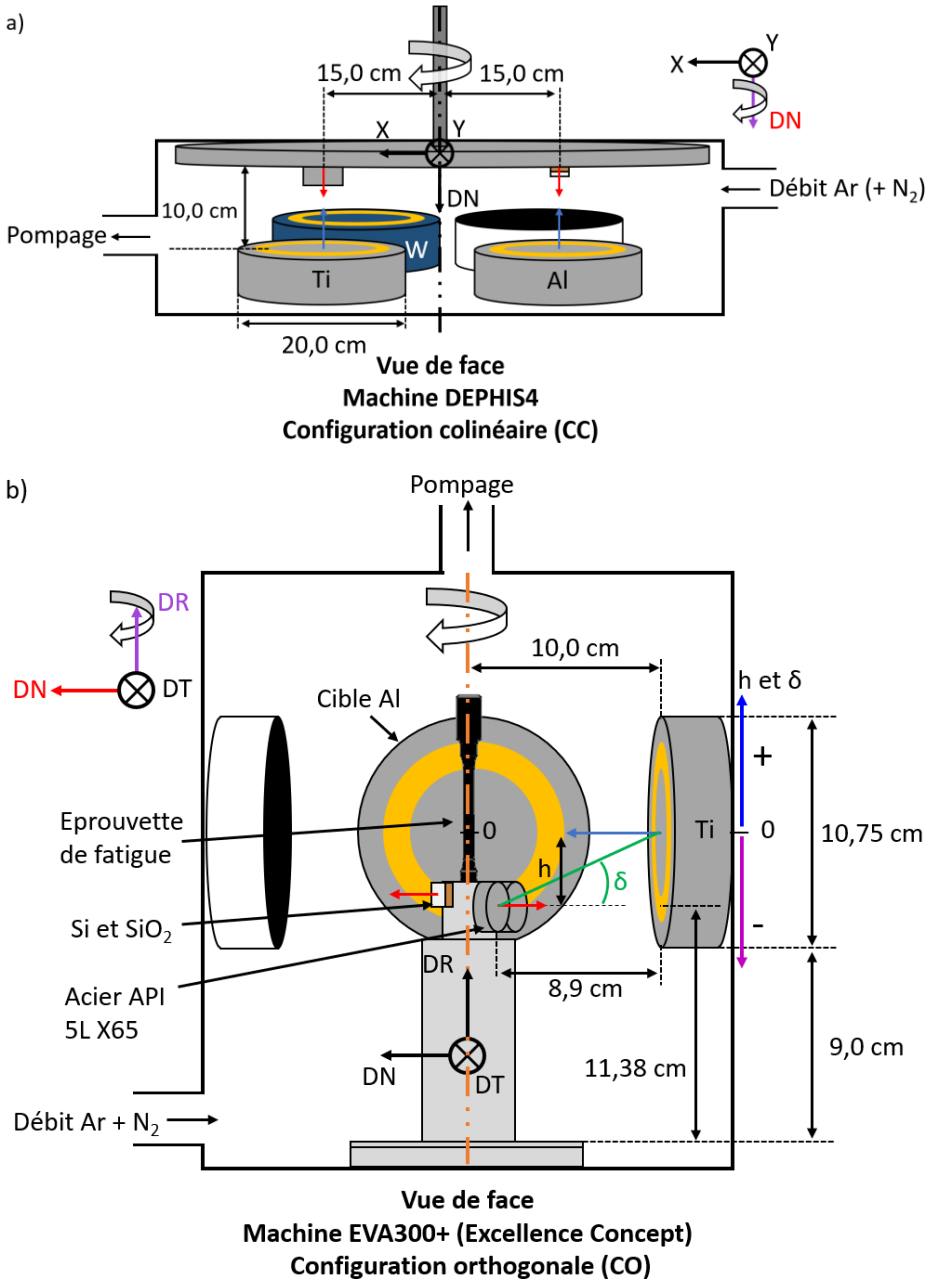


Figure II. 1 : représentation schématique des deux machines PVD utilisées dans l'étude **a)** à configuration colinéaire (PVD-CC) **[11]** (modifiée) et **b)** à configuration orthogonale (PVD-CO).

Le porte échantillon présenté **Figure II. 1 b)** a été conçu au cours de la thèse spécifiquement pour effectuer des dépôts sur échantillons plans et sur l'éprouvette de fatigue simultanément. Cette méthodologie permet d'effectuer des analyses précises de la texture cristallographique et de la microstructure des films PVD sur des substrats plans. L'objectif est d'exploiter ces résultats pour ajuster les paramètres de dépôt, en préparation de futures applications sur éprouvettes cylindriques utilisées en essais de fatigue.

La partie taraudée centrale permet de fixer l'éprouvette en son centre, alignée sur l'axe de rotation. A noter que les mises en plan sont fournies **Annexe C**. En outre, les cibles employées possèdent respectivement un diamètre de 20,0 cm et 10,75 cm dans la machine PVD-CC et PVD-CO.

II.1.1.2 Paramètres intrinsèques

Les deux machines PVD sont équipées de la technologie magnétron, c'est-à-dire d'aimants de polarité inversée qui confinent le plasma au niveau de la surface de la cible et proche des entrefers. Cela cause une érosion hétérogène de la cible, voir **Figure II. 2 a)**, et l'usure préférentielle correspond à un cercle de rayon respectivement 3 cm et 6 cm pour les cibles utilisées dans la machine PVD-CO et PVD-CC, schématisé **Figure II. 2 b)**. Pour ces deux machines, la force de chacun des aimants est identique : le champ magnétique est alors homogène, c'est-à-dire qu'on se situe en conditions « équilibrées ». Toutefois, les constructeurs n'ont pu nous indiquer la force des aimants utilisés pour aucune des deux machines.

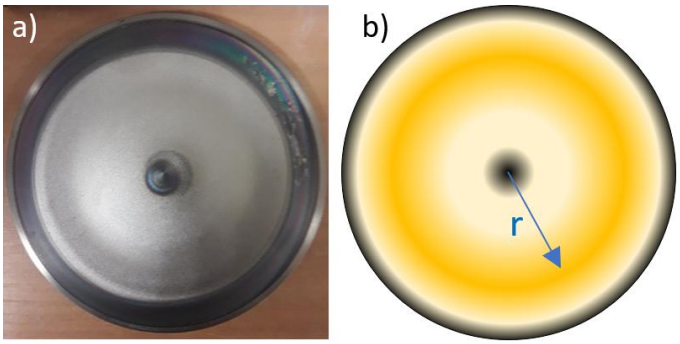


Figure II. 2 : érosion hétérogène d'une cible en raison des aimants magnétrons a) photographie, cible PVD-CO et **b)** représentation schématique.

Les deux machines PVD fonctionnent en courant direct (DC) pulsé, avec une fréquence déterminant le nombre d'impulsions par seconde, et donc un temps mort. Ce paramètre est d'autant plus important que la cible est isolante, voire contaminée, et une fréquence supérieure à 10 kHz serait suffisante **[69]**. La machine à configuration colinéaire (PVD-CC), présentée **Figure II. 1 a)** fonctionne avec une fréquence égale à 50 kHz et un temps mort de 4 µs. En revanche, la machine à configuration orthogonale (PVD-CO) **Figure II. 1 b)** fonctionne avec une fréquence de 25 kHz et un temps mort égal à 3 µs.

II.1.2 Substrats utilisés et préparation

Avant de détailler leur préparation, les différents substrats employés, et particulièrement l'acier API (American Petroleum Institute) 5L X65, sont présentés.

II.1.2.1 Présentation de l'acier API 5L X65

Le choix de cet acier est motivé par la problématique liée à la partie fatigue et hydrogène initialement prévue. Le matériau est tiré d'un pipeline de diamètre interne 196 mm, de diamètre externe 220 mm. Il s'agit d'un pipeline sans soudure longitudinale fourni par Vallourec, et mis en forme par un procédé de perçage et co-laminage, décrit par Ben Amara **[70]**, contrairement à certains types de pipelines laminés puis soudés. Les valeurs typiques minimales et maximales des concentrations chimiques en chaque élément d'un tel acier sont indiquées par le fournisseur et présentées **Tableau II. 1**. Elles sont conformes à d'autres données de la littérature **[71-75]**.

Tableau II. 1 : gamme de la composition chimique d'un acier API 5L X65 (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Al	Cu	V	Nb
0.05-0.14	0.15-0.35	1.00-1.50	max. 0.020	max. 0.005	max. 0.25	max. 0.25	0.01-0.04	max. 0.25	max. 0.080	max. 0.040

La microstructure de l'acier a été observée après un polissage jusqu'au diamant 1µm suivi d'une attaque chimique de 10 secondes au Nital 4% **[76]**. La **Figure II. 3 a)** et **b)** présente des micrographies obtenues au microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB), respectivement. Elles révèlent la présence de grains de ferrite principalement polygonaux et en présence de ferrite aciculaire. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Fatoba et Akid **[71]** et Gao et al. **[77]**. La taille moyenne des grains vaut 8 µm et a été déterminée en reprenant la procédure standardisée ASTM E112.

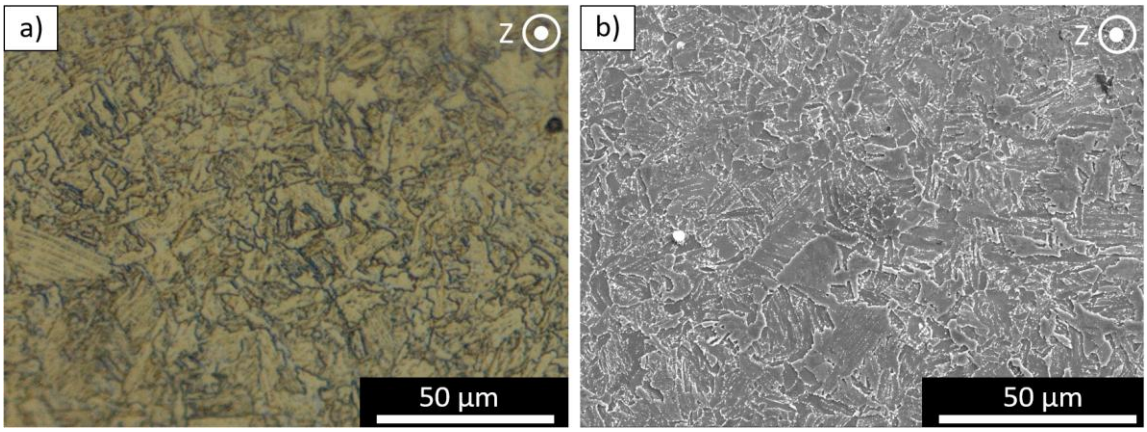


Figure II. 3 : micrographie de l'acier API 5L X65 après 10 s au Nital 4% observée **a)** au microscope optique et **b)** au MEB.

Les analyses EBSD, **Figure II. 4 a)**, couplées à des mesures DRX, **Figure II. 4 b)**, ont montré l'absence de texture cristallographique du substrat en acier API 5L X65. Ainsi, la direction de coupe influe peu sur les propriétés de l'acier.

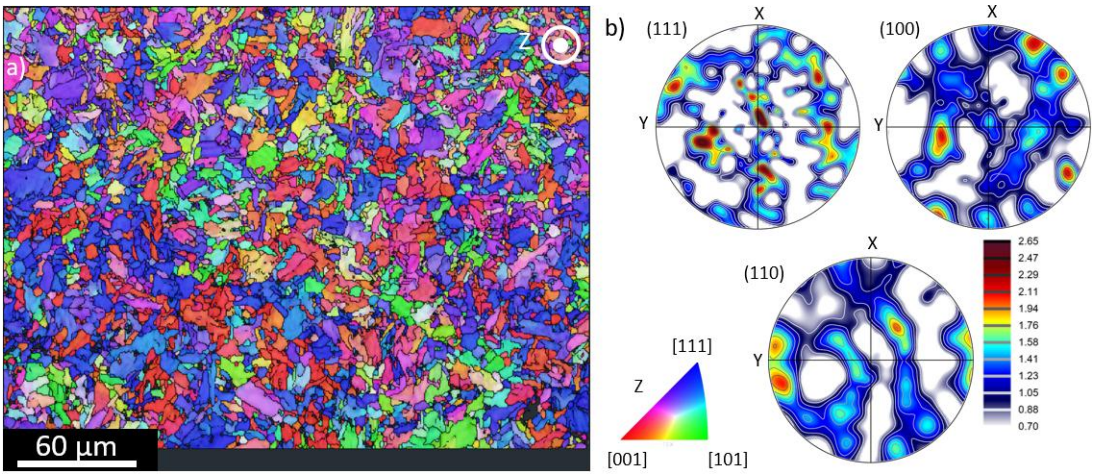


Figure II. 4 : a) carte EBSD et carte de couleur associée et **b)** figures de pôles recalculées (111), (100) et (110) de l'acier API 5L X65.

Trois types distincts d'échantillons API 5L X65 ont été utilisés pendant la thèse, tous trois étant initialement directement découpés dans le pipeline, comme décrit dans la **Figure II. 5**, par découpe jet d'eau.

- Les éprouvettes de fatigue, de diamètre 11 mm et de longueur totale 117 mm, sont extraites comme suit : découpe jet d'eau du pipeline pour obtenir des parallélépipèdes de 12,7 x 12,7 x 120 mm, qui sont repris en tournage. La longueur de l'échantillon est suivant la direction Y, **Figure II. 5** ;
- Les échantillons plans, de diamètre 20 mm et de hauteur 10 mm ;
- Les « pastilles » de perméation, de diamètre 30 mm et d'épaisseur 0,1 mm. Après découpe jet d'eau, les tranches sont obtenues par électroérosion.

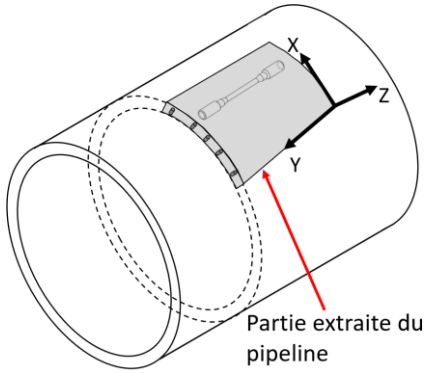


Figure II. 5 : représentation schématique de l'extraction des échantillons depuis le pipeline en acier API 5L X65.

La dénomination « X65 » indique que l'acier doit posséder des propriétés mécaniques telles que $Rp_{0,2} \geq 65$ kpsi (kilo pounds per square inch), soit $Rp_{0,2} \geq 448$ MPa. Des essais de traction monotone ont été réalisés, les résultats sont présentés **Tableau II. 2**. En l'absence de taille de grain spécifiée par Sadeghi et Javidi **[74]**, Fatoba et Akid **[71]** ont mesuré une taille moyenne de grain de 17 µm. Notre diamètre moyen de 8 µm pourrait expliquer une limite d'élasticité R_e supérieure et une diminution notable de la déformabilité.

Tableau II. 2 : limite d'élasticité R_e, contrainte à rupture R_m et allongement à rupture A% de l'acier API 5L X65. Propriétés standardisées **[74, 78]** ; Fatoba et Akid **[71]** ; Sadeghi et Javidi **[74]**.

	R_e (MPa)	R_m (MPa)	Allongement (%)
Standart X65	≥ 450	≥ 535	≥ 18
Travaux actuels	**554**	**654**	**15,7**
Sadeghi et Javidi	554	613	20
Fatoba et Akid	524	614	31,4

II.1.2.2 Différents substrats utilisés

Deux autres types de substrats sont employés dans la thèse : du verre SiO_2 et du silicium, tous deux achetés chez le fournisseur Neyco. Ainsi, les différents substrats utilisés pour les dépôts PVD sont listés comme suit :

- Lame de verre SiO_2, 20 x 30 x 1,0 mm ;
- Wafer de silicium monocristallin <100>, 10 x 10 x 0,25 mm ;
- Echantillons plans en acier API 5L X65, de diamètre 20 mm et de hauteur 10 mm ;
  - Polissage jusqu'au P1200 (papier SiC taille de grain 15 µm) ;
  - Polissage jusqu'au diamant 1µm ;
- Pastille de perméation : échantillons plans en acier API 5L X65, de diamètre 30 mm et d'épaisseur 0,1 mm, polissage recto-verso jusqu'au P1200 ;
- Eprouvette cylindrique de fatigue API 5L X65, voir **Annexe B**.

Les choix relatifs aux différents substrats plans ainsi qu'aux conditions de polissage appliquées à l'acier ont été motivés par l'objectif de réaliser des caractérisations fines de la texture cristallographique et de la microstructure des films PVD. Cette approche vise à utiliser ces analyses pour optimiser les conditions d'élaboration des films, en vue de dépôts ultérieurs sur des éprouvettes cylindriques, destinés aux tests de fatigue traction-traction.

Après chaque étape de polissage mécanique, les échantillons en acier sont nettoyés dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone pendant 5 min, rincés à l'éthanol et séchés à l'air. Une fois le polissage finalisé, ils sont de nouveau plongés dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone pendant 10 min, suivi d'un rinçage à l'éthanol et d'un séchage. Ce protocole est systématiquement répété pour chaque substrat avant son insertion dans la chambre PVD.

Pour éliminer les résidus restants à la surface, les échantillons subissent un décapage ionique dans la chambre PVD, lorsqu'une pression inférieure à 2.10^{-4} Pa est atteinte. Avant cela, un décapage ionique des cibles est réalisé pendant 10 minutes dans des conditions similaires, avec un cache devant la cible. L'étape de décapage est effectuée à une tension de polarisation de 32 V et 618 V dans la machine PVD-CC et PVD-CO, respectivement (**Figure II. 1**), avec un débit constant de 100 sccm d'Ar, résultant en une pression de 0,3 Pa et 1,0 Pa, respectivement.

II.1.3 Réalisation des films PVD et paramètres expérimentaux

On rappelle ici que deux chimies de dépôts ont été étudiées. Premièrement, le $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, basé sur les travaux de Lakdhar et al. **[11]**, montrant des résultats prometteurs, qui nécessitaient d'être d'approfondis. Ensuite, le $(Ti_{0,4},Al_{0,1})N_{0,5}$, basé sur des travaux intéressants **[15, 26]**. Il s'agit également d'un matériau bien connu dans le monde de la perméation, qui est un nitrure très performant dans son rôle de barrière à l'hydrogène.

II.1.3.1 Films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$

Les films TiAlW ont été obtenus en utilisant la machine PVD à configuration colinéaire PVD-CC, **Figure II. 1 a)**, par co-pulvérisation cathodique en utilisant des cibles de titane (99,9% pureté), d'aluminium (99,9%) et de tungstène (99,9%). Le courant pulsé est appliqué individuellement à chaque cible, permettant un contrôle fin de la composition chimique du film. Le courant, la tension de polarisation de la cible et la puissance électrique sont constants tout au long du procédé de pulvérisation.

Le **Tableau II. 3** présente la liste des dépôts TiAlW effectués sur la machine PVD-CC. Les trois premiers dépôts, TiAlW-1 à TiAlW-3 sont des dépôts intermédiaires qui ont permis de reproduire la composition chimique souhaitée. Cela nécessite de légères modifications des densités de puissances électriques délivrées aux cathodes de Ti, Al et W. Les dépôts présentés **Tableau II. 3** sont réalisés sur des substrats plans d'acier, de Si <100> et de verre SiO_2. A noter que des problèmes d'adhérence, prenant la forme d'écaillage et de délamination du film, ont été observés pour les films TiAlW-1 à TiAlW-3, qui ne possédaient pas la composition chimique $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, et ce uniquement pour les films élaborés sur des substrats en acier API 5L X65. Pour cette raison, ces conditions sont en orange sur le **Tableau II. 3** . Ces particularités seront détaillées dans le **Chapitre III**.

Les conditions d'élaborations sont présentées dans le **Tableau II. 4** et correspondent à l'élaboration d'un film $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, à l'exception des temps de dépôts et épaisseurs obtenus au cours des divers dépôts intermédiaires. Une température « flottante » des substrats indique

qu'aucune consigne en température n'est appliquée. De ce fait, cette dernière évolue et augmente au cours du dépôt, en raison du bombardement permanent des ions et atomes en surface du porte-échantillon et des substrats. Pour éviter un échauffement des cathodes, celles-ci sont refroidies par un système hydraulique, mais cela n'est pas le cas du porte-échantillon. Une polarisation des substrats est appliquée à l'initiation du procédé de pulvérisation, avec une rampe en escalier, en partant de -200 W, soit 26,9 V.

Tableau II. 3 : liste des films TiAlW étudiés et leurs paramètres expérimentaux respectifs.

Nom du film	Composition chimique (at.%)		Epaisseur totale du film (µm)	Temps de dépôt (min)	Pression de travail (Pa)
TiAlW-1	Ti	32,2	1,34	45	0,3
	Al	54,7			
	W	13,1			
TiAlW-2	Ti	32,3	4,6	180	0,3
	Al	52,2			
	W	14,6			
TiAlW-3	Ti	38,2	2,26	90	0,35
	Al	46			
	W	15,8			
TiAlW-4	Ti	37	3,34	135	0,35
	Al	45,4			
	W	17,6			
TiAlW-5	Ti	38,5	1,09	40	0,35
	Al	44,1			
	W	17,4			

Tableau II. 4 : conditions d'élaborations de films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenus sur la machine PVD-CC.

Paramètre	Cible **Ti**	Cible **Al**	Cible **W**
Courant cathodique (A)	2,77	1,42	0,84
Puissance électrique (W)	628	390	183
Fréquence (kHz)	50	50	50
Temps mort (µs)	4	4	4
Distance cible substrat $d_{c\text{-}s}$ (cm)	Acier : 9 Verre : 9,9 Si <100> : 9,975		
Temps dépôt (min)	40 -> 180		
Vitesse moyenne de croissance (nm/min)	27,3		
Epaisseur film PVD (µm)	1,07 -> 4,60		
Vitesse de rotation porte substrat (rpm)	10		
Température substrat	Flottante		
Polarisation porte échantillon (V)	26,9 -> 0 en 5 min		

II.1.3.2 Nitrure de titane aluminium $(Ti_{0,4},Al_{0,1})N_{0,5}$

Le **Tableau II. 5** présente les conditions expérimentales des films (Ti,Al)N obtenus avec les deux machines PVD. Ces films ont été obtenus par co-pulvérisation cathodique en atmosphère réactive en employant des cibles de titane (99,9%) et d'aluminium (99,9%) et du N_2 comme gaz réactif. Différents films (Ti,Al)N ont été obtenus avec les deux machines PVD et sont présentés dans le **Tableau II. 6**, pour chacune des deux machines PVD utilisées.

Le courant cathodique et autres grandeurs électriques sont constants tout au long du procédé de pulvérisation. A noter que le courant appliqué à la cible en Al a été augmenté de 0,5 A pour le dépôt CC-1 jusqu'à 1,0 A pour le dépôt CC-3 afin d'atteindre la composition chimique souhaitée $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$. Cela a provoqué une augmentation de la puissance électrique à la cible en Al, comme présenté **Tableau II. 5**. A noter qu'une polarisation du substrat d'une minute à -100W, soit 13,4 V, est effectuée pour tous les films (Ti,Al)N obtenus avec la machine PVD-CC. En revanche, aucune polarisation du substrat à l'initiation du dépôt n'est possible pour les dépôts PVD-CO avec la configuration des cibles.

Tableau II. 5 : conditions d'élaborations de films (Ti,Al)N obtenus sur les deux machines PVD.

		PVD-CC		PVD-CO	
Paramètre		Cible **Ti**	Cible **Al**	Cible **Ti**	Cible **Al**
Courant cathodique (A)		2,5	0,5 -> 1	1	0,3
Puissance électrique (W)	P = 0,52 Pa	/	/	413	85
	P = 0,27 Pa	625	87 -> 186	445	97
Fréquence (kHz)		50	50	25	25
Temps mort (µs)		4	4	3	3
Vitesse moyenne de croissance (nm/min)		4		10	
Epaisseur film PVD (µm)		1,23 -> 1,68		0,44 -> 3,68	
Vitesse de rotation porte substrat (rpm)		10		10	
Température substrat		Flottante		Flottante	
Polarisation porte échantillon (V)		1 min à 13,4 V		/	

Avec les conditions listées précédemment, la vitesse moyenne de croissance est d'environ 4nm/min dans la machine PVD-CC contre 10 nm/min dans la machine PVD-CO. L'épaisseur des films (Ti,Al)N CO-1 à CO-3 est contrôlée en faisant varier le temps de croissance dans la machine PVD. Toutefois, une autre stratégie a été employée pour les films CO-4 à CO-6, afin de ne pas dépasser un temps de dépôt de 4h. L'épaisseur de ces films est ajustée en modifiant la distance entre la cible et le porte-échantillon $d_{c\text{-}pe}$ (conduisant à différentes distances cible substrat $d_{c\text{-}s}$) à l'aide d'un dispositif adapté, dans le but d'optimiser le temps de dépôt nécessaire sur la machine. Les épaisseurs sont mesurées avec un profilomètre optique confocal Altisurf, à partir d'une mesure de la hauteur de marche entre le substrat et le film, et sont également mesurées lors d'observation MEB des faciès de rupture sur substrats en Si <100> et verre.

Il est important de mentionner ici que pour tous les films (Ti,Al)N, une couche de Ti pur d'environ 50-70 nm est premièrement déposée avant toute étape de croissance du (Ti,Al)N. Le rôle d'une telle couche est d'assurer une liaison entre le substrat et les grains colonnaires de (Ti,Al)N en diminuant les contraintes de cisaillement le long de l'interface film/substrat **[79]**. On parle alors d'une couche d'adhérence en Ti, dont le rôle est d'améliorer l'adhérence film/substrat et donc l'adhésion du (Ti,Al)N sur le substrat **[80]**. Cette couche d'adhérence en Ti peut être vue comme un substrat sur lequel se développe le (Ti,Al)N. A noter qu'un dépôt a été effectué sans première couche d'adhérence en Ti, afin d'en évaluer les éventuels effets. Il s'agit de la condition CO-3, indiquée par un astérisque **Tableau II. 6**.

En plus des films (Ti,Al)N présentés **Tableau II. 6**, des pastilles de perméation protégées par un film PVD ont également été obtenues pour les conditions CC. En raison des problèmes expérimentaux liés à la machine de perméation électrochimique, nous avons dû ensuite abandonner la partie liée à la perméation. La condition CO-2, indiquée **Tableau II. 6**, a été réalisée en positionnant une éprouvette de fatigue sur le porte échantillon. A noter qu'un

premier dépôt de (Ti,Al)N a été obtenu sur une éprouvette cylindrique de fatigue dans des conditions similaires de pulvérisation, sans toutefois introduire d'échantillons plans, il s'agit de la condition CO-8. Par conséquent, cette condition n'est pas listée dans le **Tableau II. 6**, mais dans le **Tableau II. 7**, qui regroupe d'autres conditions de croissance dans la machine PVD-CO.

Tableau II. 6 : liste des films (Ti,Al)N étudiés et paramètres procédés respectifs. * : sans couche de Ti.

Machine PVD-MS 1 - configuration colinéaire (PVD-CC)						
Paramètres expérimentaux						
Nom du film	Pression de dépôt (Pa)	Distance cible substrat d_{c-s} (cm)	Débit Ar (sccm)	Débit N_2 (sccm)	Temps de dépôt (h)	Epaisseur totale du film (µm)
CC-1	0,27	Acier : 9 Verre : 9,9 Si <100> : 9,975	80	20	7,5	1,68
CC-2					5	1,29
CC-3					4,5	1,23
Machine PVD-MS 2 - configuration orthogonale (PVD-CO)						
Paramètres expérimentaux						
Nom du film	Pression de dépôt (Pa)	Distance cible substrat d_{c-s} (cm)	Débit Ar (sccm)	Débit N_2 (sccm)	Temps de dépôt (h)	Epaisseur totale du film (µm)
CO-1	0,52	Acier : 7,9 Verre : 8,8 Si <100> : 8,875	24	6	1	0,47
CO-2					4	2,53
CO-3*					1	0,44
CO-4	0,27	Acier : 5,5 Verre : 6,4 Si <100> : 6,475	8	2	4	3,68
CO-5		Acier : 7,9 Verre : 8,8 Si <100> : 8,875				2,45
CO-6		Acier : 12,5 Verre : 13,4 Si <100> : 13,475				2,17

Tableau II. 7 : paramètres expérimentaux de films (Ti,Al)N annexes obtenus sur la machine PVD-CO.

Paramètres expérimentaux							
Nom du film	Pression de dépôt (Pa)	Distance cible substrat d_{c-s} (cm)	Débit Ar (sccm)	Débit N_2 (sccm)	Temps de dépôt (h)	Epaisseur totale du film (µm)	Particularité
CO-7	0,52	Verre : 8,8 Si <100> : 8,875	24	6	1	0,5	1er test sans acier
CO-8		Acier : 10			4	2,5	Eprouvette de fatigue uniquement
CO-9	0,27	Acier : 7,9 Verre : 8,8 Si <100> : 8,875	8	2	4	2,19	2 at.% Al
CO-10		Acier : 5,5 Verre : 6,4 Si <100> : 6,475				2,38	Problème positionnement

Les échantillons CO-7 à CO-10 **Tableau II. 7** sont séparés des échantillons CO-1 à CO-6 **Tableau II. 6** car il n'est pas possible de comparer les analyses de texture et microstructure sur les échantillons plans (lorsque disponibles) entre ceux listés **Tableau II. 6** et ceux listés **Tableau II. 7**. Entre autres, aucune autre croissance de film n'a été effectuée sur des éprouvettes cylindriques de fatigue, en raison de problèmes liés à leur production. Ces derniers ont mené à l'abandon progressif de la partie liée aux essais de fatigue traction-traction.

Le **Tableau II. 8** présente les compositions chimiques des films (Ti,Al)N obtenus en configuration orthogonale et colinéaire. Lors du changement de chimie des films TiAlW vers les films (Ti,Al)N, les paramètres expérimentaux se basent sur une des conditions de dépôts maîtrisées visant à obtenir des films stœchiométriques $(Ti_{0,4},Al_{0,1})N_{0,5}$. On remarque que la stœchiométrique est respectée pour la majorité des films. On observe un décalage quant à la teneur en azote pour les films dont l'épaisseur est de 0,5 µm, qui est attribué à la poire d'interaction combiné à la méthode de correction ZAF pouvant générer des erreurs pour les éléments légers (C, N, O, etc.), voir **II.3.1.1**. Les courants cathodiques de la cible en Al ont été augmentés au cours des dépôts CC-1 à CC-3 afin d'atteindre 10 at.% d'aluminium.

Tableau II. 8 : composition chimique des différents films (Ti,Al)N élaborés à l'aide des deux machines PVD. Substrats en acier API 5L X65 ayant subi une étape de polissage jusqu'à la pâte diamantée 1 µm.

	Configuration orthogonale (PVD-CO)						Configuration colinéaire (PVD-CC)		
Film / Teneur en élément (at.%)	CO-1 0,5 µm	CO-2 2,5 µm	CO-3 0,5 µm (sans adhérence Ti)	CO-4 3,7 µm	CO-5 2,5 µm	CO-6 2,2 µm	CC-1 1,7 µm	CC-2 1,3 µm	CC-3 1,2 µm
Ti	33,0	40,2	30,7	39,6	39,9	38,9	49,3	44,6	42,3
Al	10,6	10,7	10,3	11,1	10,7	10,5	3,8	6,5	7,8
N	56,4	49,1	59,0	49,3	49,4	50,6	46,9	48,9	49,9

Deux machines de co-pulvérisation cathodique magnétron sont utilisées pour ces travaux de thèse. La première machine possède une configuration colinéaire (PVD-CC) car la direction de croissance ou direction normale DN est colinéaire à la l'axe de rotation. En opposition, la seconde machine possède une configuration orthogonale (PVD-CO). Les films TiAlW sont obtenus avec la machine PVD-CC, tandis que les films (Ti,Al)N sont obtenus avec les deux machines. Pour chaque dépôt, des échantillons plans sont positionnés, avec principalement trois types de substrats différents : SiO_2 amorphe, Si <100> et acier ferritique bas carbone API 5L X65 polycristallin.

Les paragraphes précédents ont introduit les deux machines PVD employées, et les paramètres expérimentaux de certains dépôts. A noter que dans la machine PVD-CC, les échantillons sont fixés sur le porte-échantillon rotatif à une distance de 15 cm de l'axe de rotation. De cette manière, les échantillons sont positionnés « dans l'axe » et passent successivement face au centre de chacune des cibles tout au long de la rotation. Dans la machine PVD-CO, les échantillons plans sont positionnés à une hauteur h ≈ -2,6 cm en deçà du centre de la cible, afin d'effectuer une croissance simultanément sur les échantillons plans et l'éprouvette de fatigue cylindrique (voir **Figure II. 1 b)**). Ils sont donc « hors axe ». Dans les paragraphes suivants, une campagne expérimentale spécifique est présentée, visant à faire varier la hauteur des échantillons dans la chambre afin d'étudier l'effet de la hauteur h (et de l'angle δ) sur les mécanismes du développement morphologique et cristallographique des films de (Ti,Al)N et de comparer la situation « dans l'axe » pour les deux machines PVD.

II.1.3.2.1 Variation de l'incidence des particules pulvérisées en configuration orthogonale

La **Figure II. 6** présente de manière schématique le montage expérimental utilisé permettant d'étudier l'influence du positionnement des échantillons dans la chambre PVD-CO sur le développement cristallographique et morphologique des films de (Ti,Al)N. Le paramètre d'influence est ici la hauteur d'échantillon h vis-à-vis du centre de la cible, centre qui est indiqué par une droite en pointillés rouges, **Figure II. 6**. Avec le porte-échantillon présenté **Figure II. 6**, h peut varier entre -8,9 cm et +5,6 cm, induisant des angles δ compris entre -54° et +41°. Les traits en bleu cyan délimitent les bords de l'usure préférentielle causée par les aimants magnétrons, situé à un rayon de 3 cm pour les cibles de la machine PVD-CO.

Pour cet essai, les films de (Ti,Al)N sont élaborés dans des conditions similaires au film CO-4 (**Tableau II. 6**) à une pression de travail P = 0,27, une distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$ égale à 6,4 cm pour le substrat en verre et un temps de dépôt de 4h. La croissance du (Ti,Al)N est également précédée d'une couche d'adhérence en Ti pur d'une épaisseur de 50 à 70 nm. A noter que du silicium a été également positionné pour connaître l'épaisseur du film de (Ti,Al)N en fonction de l'angle δ, mais les épaisseurs ont été mesurées à partir des observations MEB des faciès de rupture obtenus sur des substrats en verre.

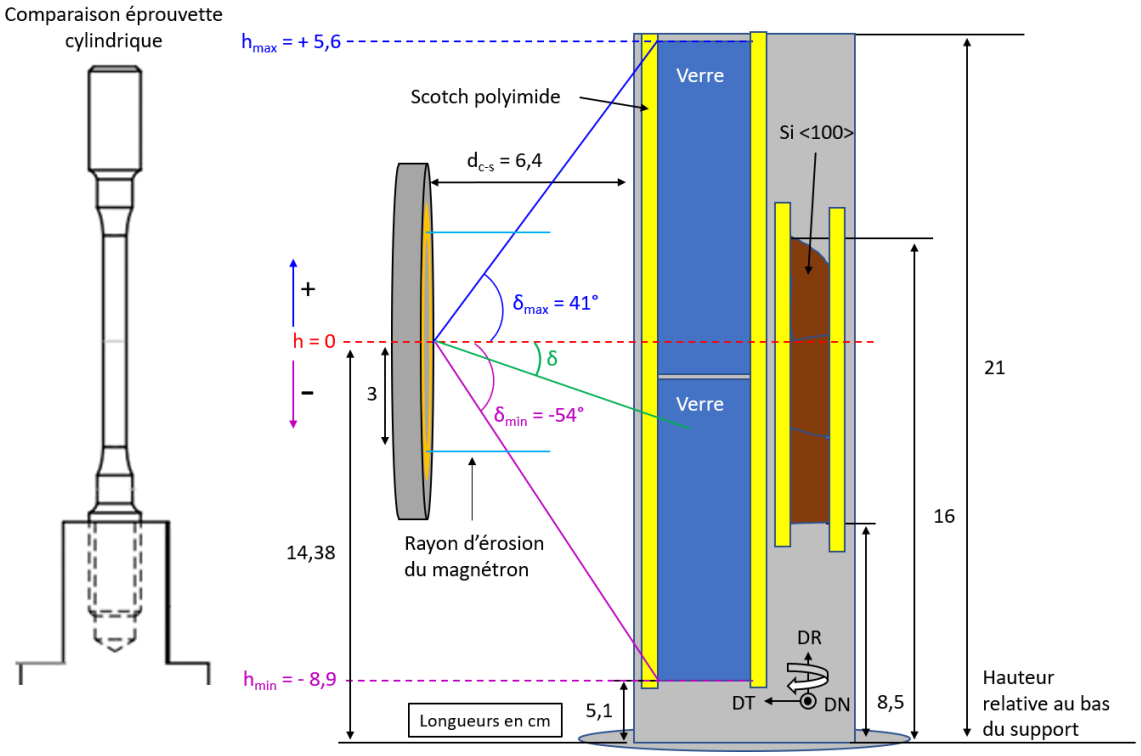


Figure II. 6 : représentation schématique du montage expérimental employé pour étudier l'influence de l'angle géométrique δ sur le développement des films (Ti,Al)N dans la machine PVD à configuration orthogonale.

L'angle δ, qui décrit un échantillon situé à une hauteur h et espacé d'une distance $d_{c\text{-}s}$, constitue une manière alternative de décrire l'influence de la hauteur h. Pour la suite du document, les résultats expérimentaux seront analysés en fonction de l'angle δ et non de la hauteur h. Cela se base sur la littérature à ce sujet, où l'angle entre le substrat et la cible est un facteur d'influence important **[46]**, voir **Chapitre I**. En outre, du fait que les échantillons ne soient pas situés sur l'axe de rotation, leur rotation modifie la distance $d_{c\text{-}s}$ au cours du dépôt, influençant alors l'angle δ. Toutefois, pour des raisons de simplification, on supposera que δ reste constant au cours du dépôt. Il est crucial de noter que l'angle δ ne décrit *pas* l'angle d'adsorption des

atomes ou particules pulvérisées lors de leur condensation, en raison des nombreuses collisions des particules durant leur transport dans la chambre **[40]**, déviant successivement leur trajectoire. De plus, la rotation continuelle des échantillons durant la croissance est susceptible de faire varier cet angle d'adsorption.

Cette section a permis de présenter les deux machines PVD utilisées au cours de la thèse, ainsi que les différentes conditions expérimentales permettant la réalisation des films. Aussi, les différents substrats et protocole de préparation des échantillons sont présentés. A présent, les prochaines sections sont consacrées à la présentation des différentes techniques expérimentales de caractérisation de la texture et de la microstructure des films, dont les principes théoriques seront introduits.

II.2 Caractérisation texturale par DRX

II.2.1 Notion d'orientation cristallographique et texture

La majorité des matériaux à l'état solide possèdent une structure polycristalline, composée de cristallites individuels, que l'on peut nommer « grains ». Il en va de même pour les revêtements, dès lors qu'il y a suffisamment de diffusion pour favoriser un arrangement périodique de la matière, promouvant alors le développement de grains souvent colonnaires. Cela engendre donc des revêtements polycristallins, où chaque cristal possède sa propre orientation, comme présenté schématiquement **Figure II. 7**, inspirée de Suzon **[81]** et Bunge **[82]**.

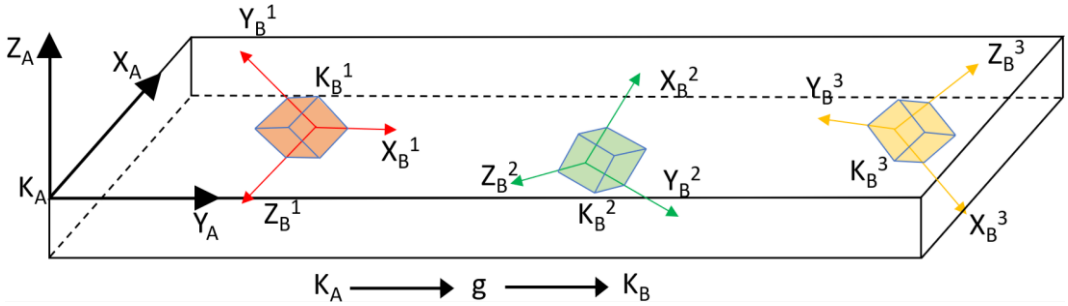


Figure II. 7 : représentation schématique de cristaux possédant chacun leur propre repère K_B, dans un échantillon muni d'un repère macroscopique K_A. Inspiré de Suzon **[81]** et Bunge **[82]**.

Afin de déterminer l'orientation d'un cristal, il est nécessaire de définir deux repères :

- Le repère K_B associé à chaque cristal, défini par son propre système de coordonnées, en fonction de la symétrie considérée. Dans le cas de la symétrie cubique, on utilise généralement le repère K_B = {[100],[010],[001]} ;
- Le repère K_A associé à l'échantillon (macroscopique) défini par des coordonnées liées à la mise en forme du matériau. Par exemple, pour des matériaux laminés, on utilise généralement K_A = {DL,DT,DN} avec DL direction de laminage, DT direction transverse et DN direction normale.

Chaque cristal possède alors une orientation g qui lui est propre, g est la rotation qui amène les axes de K_A parallèles à ceux de K_B (**Figure II. 7**). K_A --> g --> K_B. Il y a ainsi plusieurs façons de définir g :

- Indices cristallographiques, avec g= (hkl)[uvw] **[82]** ;

- Matrice d'orientation ou de rotation g = $[g_{ij}]$ **[82]** ;
- Angles d'Euler (φ_1, ϕ, φ_2), définis par la convention de Bunge **[82, 83]**.

Dans le présent manuscrit, les orientations ne sont pas décrites par la matrice d'orientation, car la notation s'effectue à l'aide des indices cristallographiques ou avec les angles d'Euler. Les angles d'Euler réfèrent à une succession de trois rotations qui, effectuées dans un ordre particulier, permettent de transformer le système de coordonnées de l'échantillon en système de coordonnées du cristal, et donc de spécifier l'orientation g, comme présenté **Figure II. 8 [81-83]**.

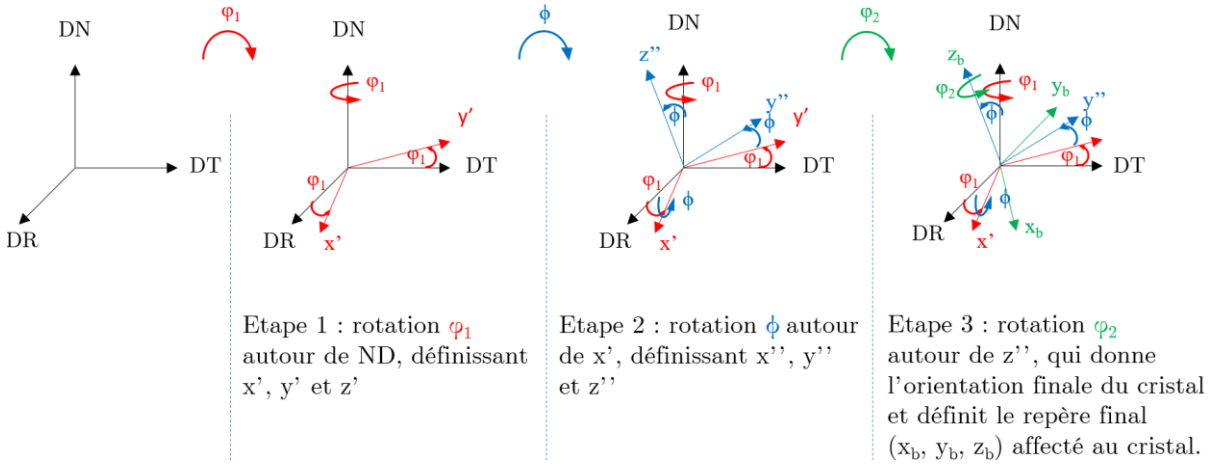


Figure II. 8 : représentation schématique des trois rotations successives définissant les angles d'Euler, suivant la convention de Bunge. Inspiré de Bunge **[82]** et Suzon **[81]**.

Toute orientation exprimée en termes d'angles d'Euler (φ_1, ϕ, φ_2) peut être représentée comme un point dans un système de coordonnées cartésiennes 3D défini par ces mêmes angles, et appelé espace d'Euler **Figure II. 9 [83]**. Il convient de représenter les fonctions des orientations par des surfaces d'équidensité, avec souvent une échelle de couleur pour différencier les surfaces. Pour représenter l'ODF (fonction 3D) dans le plan 2D, il est possible d'en montrer des sections en fixant la valeur d'un des trois angles d'Euler (φ_1, ϕ ou φ_2), comme exposé **Figure II. 9**.

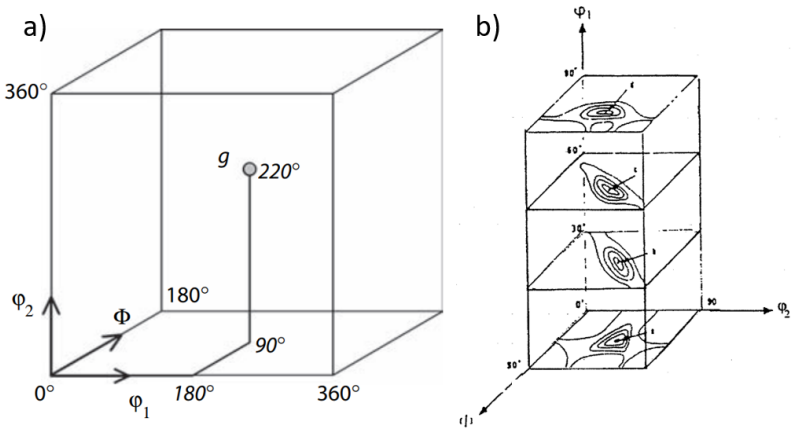


Figure II. 9 : **a)** représentation des orientations dans un espace 3D définis par les angles d'Euler (convention de Bunge). Par Engler et Randle **[83]** ; **b)** représentation de diverses sections de la fonction de densité des orientations (ODF), représentée par des surfaces d'équidensité. Par Suzon **[81]**.

Lorsqu'un cristal présente des symétries, plusieurs rotations équivalentes décrivent la même orientation. Dans le cas de la symétrie cubique, il y a 24 rotations équivalentes qui correspondent à la même orientation. Cela permet alors de réduire l'espace des orientations décrivant toutes les rotations possibles, et dans le cas d'une description avec les angles d'Euler,

celui-ci peut être subdivisé en 24 sous-espaces, et il suffit de montrer l'ODF dans un seul domaine, dit domaine fondamental. On a alors :

- $0° \leq \varphi_1 \leq 360°$;
- $0° \leq \phi, \varphi_2 \leq 90°$.

Pour caractériser la texture d'un matériau polycristallin (avec un très grand nombre de grains et donc d'orientations), on utilise la fonction de densité des orientations (ODF en anglais), notée f(g). Cette fonction donne la fraction volumique de grains dV(g) dont l'orientation est comprise entre g et g+dg, avec V le volume de cristaux considérés **[82]** :

$$\frac{dV(g)}{V} = f(g)\, dg \qquad \text{Eq. II. 1}$$

Compte tenu de cette définition, on a donc les deux propriétés :

- $f(g) \geq 0$;
- $\oint f(g)\, dg = 1$: c'est une fonction normée à l'unité ;

Les deux cas extrêmes sont :

- Texture isotrope (ou random texture en anglais) définie par $f(g) = 1$;
- Texture d'orientation unique, tous les grains possèdent la même orientation g0, soit $f(g) = 0$ partout sauf pour $g = g0$ où $f(g) \to \infty$;

Pour déterminer l'ODF, f(g), il faut des données expérimentales soit globales (figures de pôles obtenues par diffraction), soit locales (mesures d'orientations locales). Parmi ces techniques, on s'intéressera ici à la mesure de figures de pôles expérimentales par DRX.

II.2.2 La diffraction des Rayons X

II.2.2.1 Conditions de Bragg

Lorsque les RX interagissent avec de la matière ordonnée, un phénomène d'interférence peut se produire. Cela peut être vu comme la réflexion des RX sur des plans cristallographiques espacés d'une distance d_{hkl}. L'intensité réfléchie est maximale lorsque deux rayons réfléchis sont en phase, ce qui se produit lorsque la différence de marche entre eux est un multiple entier de la longueur d'onde λ, soit $n\lambda$. Cela a été découvert par Bragg, qui a donné son nom aux conditions permettant de voir les pics de diffractions. Pour des plans (hkl) de la même famille, espacés d'une distance d_{hkl}, et pour des RX incidents formant un angle θ avec la surface de l'échantillon, les conditions de Bragg se notent :

$$n\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta \qquad \text{Eq. II. 2}$$

L'intensité d'un pic de diffraction dépend du volume de cristaux appartenant à une même famille cristallographique. Dans le cas d'un matériau sous forme de poudre métallique, contenant toutes les orientations possibles, l'exposition aux RX dans les conditions de Bragg génère un cliché de diffraction circulaire, également appelé anneaux de Debye. En plaçant un détecteur pour intercepter le cône de diffraction, ces anneaux peuvent être observés et analysés pour produire un diffractogramme RX, comme illustré **Figure II. 10 [84]**. Parmi les nombreux montages expérimentaux, focalisons-nous sur le montage Bragg-Brentano **[85]**, qui est utilisé

pour les mesures durant la thèse. Pour un montage Bragg-Brentano, il existe deux types d'installation expérimentale permettant de faire varier l'angle θ :

- θ-2θ : le tube (source) reste fixe, tandis que l'échantillon et le détecteur peuvent se mouvoir de manière à faire varier l'angle θ et 2θ, respectivement ;
- θ-θ : la source et le détecteur peuvent simultanément se déplacer pour faire varier l'angle θ, tandis que l'échantillon reste fixe.

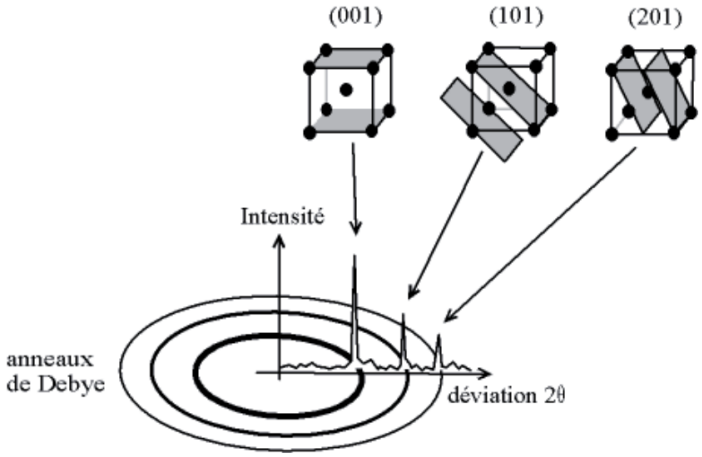


Figure II. 10 : représentation schématique de l'extraction d'un diffractogramme RX à partir des anneaux de diffraction de Debye. Par Serna et al. **[84]**.

Ce type de manipulation permet de détecter les familles de plans cristallographiques (hkl) qui sont en condition de Bragg. Bien que cette technique permette de déterminer rapidement la ou les orientations préférentielles du matériau, les informations ne sont pas suffisantes pour conclure sur le type de texture. Par exemple, cela se limite aux plans parallèles à la surface de l'échantillon, et il est possible de mesurer des figures de pôles pour avoir d'avantage d'information.

II.2.2.2 Mesure de la figure de pôles

La sphère des pôles, de rayon unitaire, est un objet conceptuel autour du cristal. Le point d'intersection de la normale à un plan cristallographique avec la sphère des pôles, c'est-à-dire son pôle, constitue une mesure de l'orientation de ce plan dans le cristal, voir **Figure II. 11 a) [83]**. Ensuite, la projection de chaque pôle sur le plan équatorial π, **Figure II. 11 b) [83]**, permet d'obtenir la représentation bidimensionnelle, c'est-à-dire la figure de pôles, **Figure II. 11 c) [83]**. Ainsi, la figure de pôles (FP) est la projection stéréographique (bidimensionnelle) de la sphère des pôles (tridimensionnelle) sur le plan équatorial π : elle permet de visualiser l'orientation du cristal dans le système de coordonnées de l'échantillon.

Plaçons-nous dans une situation d'un montage Bragg-Brentano avec un goniomètre 4 axes. Expérimentalement, pour pouvoir construire une FP, il faut animer l'échantillon de diverses rotations pour amener les plans cristallographiques (hkl) en condition de diffraction (et parallèles à la surface de l'échantillon). C'est le rôle du goniomètre, voir **Figure II. 11 d)**. Pour chaque coordonnées (φ, χ) de la sphère des pôles, la valeur de l'intensité de diffraction du plan (hkl) à faire diffracter est mesurée :

- φ : rotation autour de la direction normale (ND), correspond à l'angle β sur la **Figure II. 11 (a-c) [83]**. Ces coordonnées s'étendent de 0° à 360°, avec une résolution angulaire de 5° avec notre montage ;

- χ : rotation autour de la direction transverse (TD). Cela correspond à l'angle α sur la **Figure II. 11 (a-c) [83]**. Ces coordonnées s'étendent de 0° à 75°, avec une résolution angulaire de 2,5° avec notre montage.

Toutefois, à noter que dans le présent manuscrit, les coordonnées de la FP seront notées suivant (φ, χ), pour ne pas confondre avec d'autres angles α et β déjà employés.

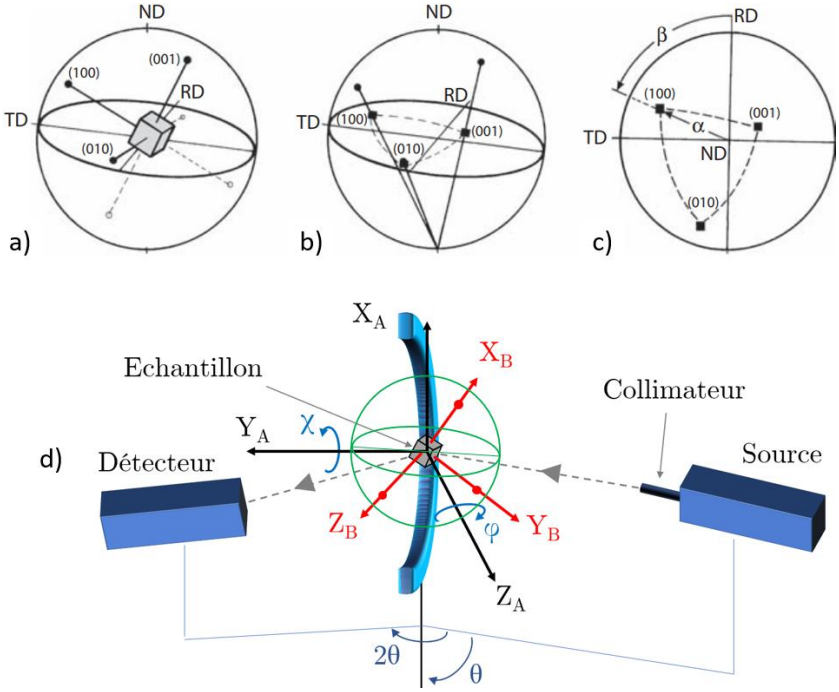


Figure II. 11 : a) cristal cubique au centre de la sphère des pôles ; **b)** projection des pôles {100} sur le plan équatorial π et **c)** représentation de la figure de pôles (100). Par Engler et Randle **[83]**. **d)** représentation schématique du montage expérimental Bragg-Brentano équipé d'un goniomètre 4 axes, permettant des rotations azimutales (χ) et polaires (φ). Ces rotations ont pour but de placer les plans en conditions de diffraction pour une mesure de l'intensité.

Comme le faisceau incident éclaire une surface de plus en plus grande au fur et à mesure de la déclinaison χ, on limite les mesures à une valeur χ_{max} (75° dans notre cas), ce qui donne une FP incomplète. Le détecteur est positionné à l'angle 2θ du pôle (du pic) considéré, par exemple la famille de plans (100), ce qui permettra la mesure de la FP (100) du matériau. En plaçant le détecteur successivement à différents angles 2θ, on peut alors mesurer plusieurs FP pour un échantillon. Par ailleurs, cela est nécessaire afin de pouvoir calculer l'ODF, qui permet de décrire avec précision la texture d'un matériau.

II.2.3 Calcul de la fonction de densité des orientations (ODF)

L'ODF décrite **Eq. II. 1** donne la fraction volumique de grains dont l'orientation est comprise entre g et g+dg. Pour calculer cette fonction à partir des mesures de FP par DRX, il faut réussir à relier mathématiquement la fonction de densité de pôles (fonction à deux variables φ et χ) à la fonction de densité des orientations f(g) à trois variables (φ_1, ϕ, φ_2). Afin de passer d'une relation à l'autre, et de pouvoir calculer l'ODF, une méthode a été principalement développée par Bunge **[82]**, reposant sur une décomposition de l'ODF en une série d'harmoniques sphériques généralisées (symétrisées) T_l^{mn} qui constituent une base **[82]** :

$$f(g) = f(\varphi_1,\phi,\varphi_2) = \sum_{I=I_{ini}}^{I=I_{max}} \sum_{m=-I}^{I} \sum_{n=-I}^{I} C_I^{mn}\ T_I^{mn}(\varphi_1,\phi,\varphi_2) \qquad \text{Eq. II. 3}$$

De cette manière, chaque fonction T_I^{mn} est multipliée par un coefficient C_I^{mn}, ce sont ces coefficients de texture qu'il faut calculer à partir des figures de pôles. Les détails mathématiques ne seront pas décrits dans ce manuscrit, et sont consultables en références **[82, 83]**. La série Eq. II. 3 est en principe infinie. En pratique, elle est calculée jusqu'à une valeur maximale de I notée I_{max}, en raison de sa convergence. Cela définit alors un maximum pour, respectivement l'indice de développement pair et impair I_{max}^{pair} et I_{max}^{impair} . La relation entre l'ODF, f(g), recherchée et les données expérimentales (FP) est décrite Eq. II. 4 **[82]** :

$$P_{hi}(y) = \oint_{hi\,//\,y} f(g)\ dg \qquad \text{Eq. II. 4}$$

L'intensité normalisée de la FP, dite densité de pôles, est notée $P_{hi}(y)$ avec y étant la direction de l'espace dans K_A et hi la direction du cristal dans K_B. Dans la méthode harmonique, les deux fonctions $P_{hi}(y)$ et f(g) sont développées sur les bases de fonctions harmoniques simples et fonctions harmoniques généralisées, respectivement. L'équation Eq. II. 4 permet de relier les coefficients de ces deux développements en série.

Il est également possible de quantifier l'intensité de la texture sans se soucier de sa distribution spatiale en calculant l'indice de texture J, comme cela a été introduit par Bunge **[82]** :

$$J = \oint f(g)^2\ dg \qquad \text{Eq. II. 5}$$

Par conséquent, l'indice de texture J varie entre 1, pour une texture isotrope (tous les grains ont une orientation différente), et l'infini, pour le cas où tous les grains ont la même orientation. Dès lors, plus l'indice de texture J est grand, plus la texture est marquée.

Une fois l'ODF calculée, il est possible de représenter l'orientation dans l'espace d'Euler introduit précédemment. Il devient également possible de tracer la figure de pôles (FP) recalculée, ainsi que la figure de pôles inverse (FPI) recalculée. La FP permet de visualiser l'orientation des grains dans le repère macroscopique de l'échantillon. A l'inverse, la FPI permet de visualiser quelle direction du cristal est parallèle à une direction macroscopique de l'échantillon considérée, elle est construite à partir d'une projection stéréographique et prend souvent la forme d'un triangle **[83, 86]**.

Les paragraphes suivants détailleront brièvement les conditions expérimentales associées aux mesures de FP par DRX, ainsi que le traitement des données expérimentales. Enfin, les paramètres utilisés pour le calcul de l'ODF seront également exposés.

II.2.4 Conditions expérimentales et calcul de l'ODF

II.2.4.1 Diffractogramme RX et cliché de diffraction

Dans la présente thèse, les diffractogrammes RX de films TiAlW et (Ti,Al)N ont été obtenus en utilisant une machine D8 Advance présente au LEM3, équipée d'un détecteur LynxEye. Les mesures sont effectuées avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA à une source de Co, générant des RX de longueur d'onde λ_{Co} = 1,789 Å. Il s'agit d'un montage Bragg-

Brentano avec détecteur plan qui couvre un domaine de 30° en 2θ. Le diffractogramme RX permet de vérifier la position des pics, et faire une estimation très grossière de l' « intensité » de la texture. Pour déterminer la texture, il est nécessaire de mesurer des figures de pôles (FP).

II.2.4.2 Mesures de FP

Les mesures de FP sont effectuées à l'aide d'une machine Diffraktometer 5000 au LEM3. Cette machine reprend également la géométrie Bragg-Brentano, en conditions θ-2θ, avec un goniomètre 4 axes pour mouvoir l'échantillon et amener les plans en conditions de diffraction. Un détecteur LynxEye est utilisé, composé de 94 canaux qui couvrent donc un domaine de 4° en 2θ. Les rotations φ sont effectuées de 0° à 360°, avec un pas angulaire de 5° tandis que les déclinaisons, ou rotations χ, sont effectuées de 0° à 75° avec un pas angulaire de 2,5°. Le montage a été schématisé **Figure II. 11 d)**. Toutes les mesures sont effectuées en appliquant une tension de polarisation de 40 kV et un courant de 30 mA à une source en cobalt, créant des RX de longueur d'onde λ_{Co} = 1,789 Å.

Les mesures de FP sont effectuées pour les films (Ti,Al)N en mesurant systématiquement les FP (111), (200) et (220), ce qui nécessite de se placer à un angle 2θ respectivement égal à 43,2°, 50,2° et 73,8°. A chaque point de la FP expérimentale, défini par la position (φ,χ) de l'échantillon, est attribuée l'intensité diffractée à cet angle 2θ. Pour les films possédant une épaisseur inférieure à 2 µm, le temps de mesure est respectivement de 3, 5 et 15 secondes pour les FP (111), (200) et (220). Et un temps de mesure de respectivement 1, 3 et 5 secondes pour la situation inverse.

Les mesures DRX sont effectuées sur des films, déposés sur des substrats. Il faut alors corriger le bruit de fond provenant du substrat et appliquer une correction relative à l'épaisseur du film. Concernant le bruit de fond, pour chaque position, un diffractogramme RX de 4° (correspondant à l'ouverture du détecteur linéaire) est mesuré, centré sur la valeur 2θ donnée précédemment. A l'aide d'un programme python, l'intensité mesurée en dehors du pic de diffraction, environ 1,5° « à gauche » et « à droite » du pic, est considérée comme du bruit de fond. Cette intensité est soustraite à l'intensité diffractée appartenant au pic. C'est cette intensité corrigée qui est affectée au point considéré de la FP. Pour les substrats en Si <100>, le rayonnement X continu (Bremsstrahlung) peut induire des pics parasites qui doivent être éliminés.

Pour un échantillon épais, la surface éclairée par le faisceau X incident augmente avec la déclinaison χ, mais la profondeur de pénétration diminue si bien que le volume diffractant reste constant au cours de l'expérience de mesure de FP. Pour un échantillon mince où toute l'épaisseur est éclairée, le volume diffractant augmente avec la déclinaison χ. On applique alors une correction basée sur la géométrie de l'expérience. La formule s'écrit **[85]** :

$$K = \frac{I_\chi}{I_{\chi=0°}} = \frac{1 - \exp\left(\frac{-2\,\mu t}{\sin\theta\cos\chi}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-2\,\mu t}{\sin\theta}\right)} \qquad \text{Eq. II. 6}$$

Avec $I_{\chi=0°}$ l'intensité mesurée à l'origine et I_χ l'intensité mesurée à la déclinaison χ considérée, µ correspond au coefficient d'absorption linéaire des RX, t correspond à l'épaisseur du film et θ correspond à l'angle de Bragg. Nous avons µ = 1233,7 cm^{-1} en considérant un coefficient d'absorption égal à 227,2 cm^2/g pour la gamme énergétique de la raie K_α du Co **[87]** et en considérant une densité du film égale à 5,43 g/cm^3 **[88, 89]**. A noter que cette correction s'effectue automatiquement une fois ces grandeurs indiquées dans le logiciel ATEX **[2]**. ATEX

(Analysis Tools for Electron and X-Ray diffraction) est un logiciel développé au LEM3, qui permet une analyse fine de la texture des matériaux supportant différentes données expérimentales : diffractogramme RX, cliché de diffraction RX, tracé de FP, calcul de l'ODF, calcul de FP recalculée, analyse de carte EBSD/TKD : phase, orientation, GND, etc. **[2]**.

Une fois les corrections appliquées aux FP expérimentales, l'ODF est calculée avec le logiciel ATEX **[2]** qui comprend des programmes dédiés correspondant à la méthode harmonique avec des conditions de positivité **[82, 90]**. Les coefficients de l'ODF sont calculés jusqu'au rang de développement $I_{max} = 34$. L'ODF peut être présentée sous forme de sections, ATEX permet aussi de calculer toute figure de pôles directe ou inverse. Les chapitres résultats présentent principalement des FP recalculées, c-à-d obtenues après calcul de l'ODF à partir des FP expérimentales incomplètes en utilisant le logiciel ATEX, comme décrit précédemment. Ces figures de pôles recalculées, notées FP dans la suite du document, se différencient donc des FP expérimentales incomplètes.

Il est également possible d'obtenir des informations relatives à la texture en utilisant un MEB muni d'un système EBSD comme expliqué dans la section suivante.

II.3 Etude de la microstructure et texture par MEB et EBSD

II.3.1 Analyse de la microstructure au MEB

II.3.1.1 Principe

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet d'obtenir des images de haute résolution en balayant la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau focalisé d'électrons, contrairement aux microscopes optiques utilisant la lumière visible. Grâce à ce principe, les MEB offrent un grossissement élevé, une grande profondeur de champ, et une résolution spatiale pouvant être de l'ordre du nanomètre. Le faisceau est généré par une source d'électrons puis focalisé par des lentilles électromagnétiques avant d'interagir avec la surface de l'échantillon, créant différentes émissions, telles que les électrons de Auger, les électrons rétrodiffusés (BSE), les électrons secondaires (SE), et des photons X. Ces interactions se produisent à différentes profondeurs, dans une zone nommée poire d'interaction.

L'image est obtenue en détectant soit les électrons rétrodiffusés, dont le contraste est lié à la composition chimique (zones claires pour les éléments à Z élevé), soit les électrons secondaires, plus sensibles à la topographie et permettant une meilleure résolution spatiale, mais peu informatifs chimiquement. Ces électrons sont captés par des détecteurs spécifiques, pouvant être placés dans dans la colonne (détecteur In-Lens) ou dans la chambre, selon le type d'analyse souhaité.

En complément, le MEB peut être équipé d'un détecteur SDD permettant de capter les photons X émis lors du bombardement électronique. Cette détection constitue la base de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray), utilisée pour déterminer la composition chimique locale. Bien que cette technique permette une caractérisation chimique précise, elle est soumise à certaines limites, en raison d'une profondeur d'analyse élevée (quelques μm^3) et la nécessité de corrections liées à l'absorption et à la fluorescence des RX (méthodes ZAF **[91, 92]** ou Phi-

Rho-Z φρz **[93]**). En plus des dispositifs standards (SE, BSE, EDX), d'autres modules comme l'EBSD peuvent être intégrés pour analyser la texture cristallographique des matériaux.

II.3.1.2 Paramètres expérimentaux des analyses MEB

Dans la phase de réalisation des dépôts, la composition chimique des films a été évaluée par EDX en utilisant un MEB Hirox SH-4000MB du LASMIS. Situé sur le même site que les machines PVD employées, il a permis de rapidement affiner les paramètres procédés pour obtenir la composition chimique souhaitée. En revanche, ce MEB de table est peu performant vis-à-vis des possibilités d'observation des microstructures, partie qui a été réalisée au LEM3.

Les observations et analyses fines des substrats et films ont été réalisées en utilisant principalement le MEB ZEISS Supra40 qui se situe au LEM3. Ce MEB permet une acquisition d'images BSE et SE, avec un détecteur In-Lens SE. Ce dernier détecteur a permis de faire la majorité des micrographies acquises durant la thèse, permettant d'atteindre une résolution spatiale très faible lorsque les conditions d'observations sont optimales. Pour ce faire, il faut se placer à une distance de travail (WD) entre 2 et 5 mm, en travaillant avec une ouverture du diaphragme de faible dimension, typiquement 20 µm, à une tension d'accélération à 10 keV, voire moins. En raison d'électrons peu énergétiques, il faut alors travailler avec un temps d'acquisition long (scan long ou moyenner de nombreuses passes) pour moyenner le signal reçu et éliminer le bruit. Il est également possible d'effectuer des mesures par EDX avec ce MEB, en prenant la précaution de travailler à une tension d'accélération au moins 3 fois supérieure à la raie la plus intense du matériau analysé.

Les clichés MEB ainsi obtenus permettent par exemple de visualiser la surface des grains colonnaires, et sont également utilisés pour étudier la largeur des grains colonnaires. Cela est effectué à partir de la détermination de l'intercept moyen (noté ici M) d'un échantillon. Pour cela, un masque consistant en 6 lignes équidistantes et de longueur identique est appliqué à 3 micrographies MEB de surface, où le nombre d'intersection entre deux grains colonnaires est compté pour chaque ligne. Ceci est répété pour 3 images, et suivant les directions X et Y ainsi que DR et DT pour des films de (Ti,Al)N obtenus respectivement en configuration colinéaire et en configuration orthogonale.

En plus des dispositifs standards (SE, BSE, EDX), d'autres modules comme l'EBSD peuvent être intégrés pour analyser la texture cristallographique des matériaux.

II.3.2 Analyse de la texture par EBSD

Les électrons rétrodiffusés heurtent les plans cristallographiques du matériau cristallin, et lorsque les conditions de Bragg sont réunies, cela provoque un phénomène de diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD (Electron Backscatter Diffraction). Les électrons sont alors réémis selon des cônes de diffraction, et l'intersection de ces cônes avec un écran phosphorescent forme un diagramme constitué de ce qu'on nomme des bandes de diffraction ou bandes de Kikuchi. Ces bandes dépendent directement des conditions de Bragg, et donc de la cristallographie du matériau, ainsi que de la distance entre l'échantillon et l'écran, voir **Figure II. 12 a)**. L'EBSP (Electron Backscatter Pattern) constitue donc la signature cristallographique du matériau, et son indexation permet de déterminer l'orientation du cristal localement **Figure II. 12 b)**.

L'automatisation de la technique EBSD, associée au déplacement contrôlé du faisceau électronique, permet la réalisation de cartographies détaillées, fournissant ainsi la distribution spatiale des orientations cristallographiques à la surface du matériau étudié **[94]**. Le traitement des EBSP a permis de créer de véritables bases de données regroupant les motifs de diffraction pour de nombreuses phases et orientations cristallographiques de divers matériaux. Désormais, l'indexation de ces bandes peut se faire automatiquement avec le logiciel de traitement adapté. A noter par ailleurs que pour optimiser les conditions de diffraction et d'observation des bandes de Kikuchi, l'échantillon doit être incliné dans la chambre à environ 70° par rapport au faisceau incident d'électrons. En outre, différentes techniques existent pour minimiser le temps d'indexation des logiciels, comme par exemple la transformée de Hough, qui cependant ne sera pas traitée dans ce manuscrit **[95]**.

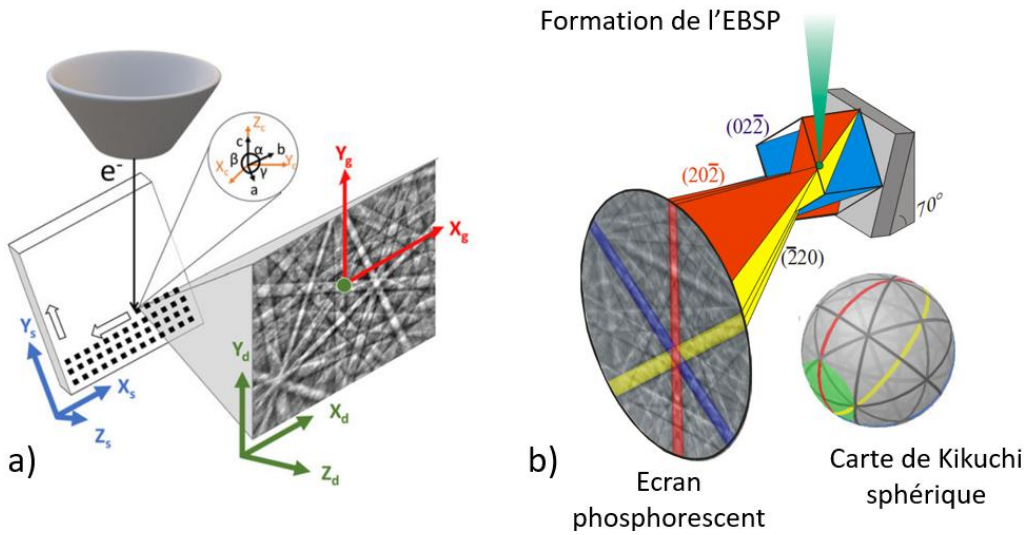


Figure II. 12 : représentation schématique **a)** des bandes de Kikuchi et des coordonnées de chaque système : repère cristal (orange), repère cristal orthonormé (noir), repère échantillon (bleu), repère du détecteur (vert) et repère de la projection de la sphère sur l'écran (rouge). Traduit de l'article de Zhu et al. **[96]** ; **b)** fraction des électrons rétrodiffusés formant l'EBSP sur l'écran phosphorescent, montrant le lien entre plan cristallographique et bande de Kikuchi **[97]**.

L'EBSD est une technique de surface, avec une très faible profondeur de pénétration. Toutefois, la résolution spatiale minimale des meilleurs équipements est de l'ordre de 25 à 100 nm **[98]**. Pour observer des nanostructures, comme c'est le cas de films ou revêtements, cette résolution est trop élevée, ce qui nécessite de faire des observations en TKD, où la résolution spatiale peut atteindre jusqu'à 2-10 nm **[98]**.

II.3.3 Analyse de la texture par TKD

II.3.3.1 Principe

Une approche alternative consiste à utiliser des échantillons suffisamment fins pour pouvoir être traversés par le faisceau d'électrons d'un MEB en travaillant avec une énergie de faisceau relativement élevée (par exemple, 25-30 kV). En utilisant les mêmes détecteurs et logiciels d'analyse que pour l'EBSD, un diagramme de diffraction peut alors être obtenu et traité non pas à partir de la réflexion des électrons rétrodiffusés (EBSD) mais de la diffraction des électrons traversant la lame mince (Transmission Kikuchi Diffraction) **[99]** et **Figure II. 13**. Cette configuration permet de réduire significativement le volume d'interaction par rapport à l'EBSD conventionnel réalisé sur des échantillons massifs inclinés **[98]** et d'atteindre alors une

résolution spatiale plus faible, de l'ordre de 2-10 nm. La TKD a de plus l'avantage d'utiliser le même matériel expérimental que l'EBSD, avec toutefois la nécessité de disposer d'un échantillon sous forme de lame mince.

La TKD peut être réalisée en positionnant le détecteur EBSD dans l'axe du faisceau primaire d'électrons (On-Axis TKD) ou bien légèrement incliné par rapport au faisceau direct (Off-Axis TKD), comme illustré **Figure II. 13 [98]**. Dans les deux cas, la résolution spatiale atteignable est identique. A noter que très souvent, parmi les composants de l'EBSD se trouve un assemblage de diodes FSD (Forescatter Diod) permettant de reconstruire une image de l'échantillon. Ainsi, il est possible de faire des images à haute résolution en TKD en employant ce type de diodes.

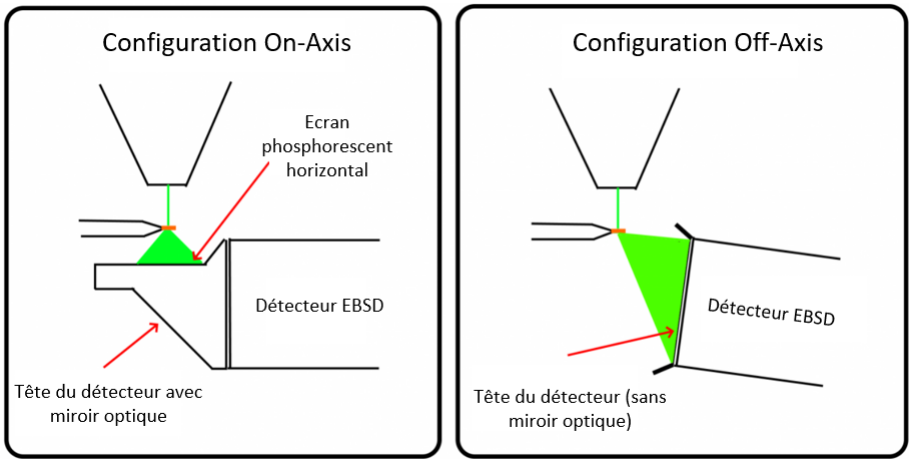


Figure II. 13 : représentation schématique de la TKD On-Axis et de la TKD Off-Axis, traduit du site Oxford Instruments **[98]**.

II.3.3.2 Paramètres expérimentaux des analyses TKD

En raison de la taille des grains colonnaires, des analyses TKD et non EBSD ont été réalisées. Certaines cartes TKD ont été acquises en travaillant en TKD Off-Axis et en utilisant le MEB JEOL F100, situé au LEM3, qui a la particularité de posséder une caméra permettant des acquisitions très rapides, avec une bonne résolution spatiale. Ces analyses ont été réalisées à une distance de travail de 2,1 mm, une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 2 nA de manière à obtenir un pas de mesure compris entre 2,5 nm et 10 nm.

Toutefois, les premiers grains proches de l'interface n'ont pu être indexés en raison d'une faible taille de grains et/ou d'un niveau élevé de contraintes. Des tentatives similaires ont été effectuées à l'aide de TKD On-Axis en utilisant l'équipement présent sur le ZEISS Supra40, mais nous nous sommes heurtés aux mêmes problématiques. Ces analyses ont été réalisées à une tension d'accélération de 30 kV et un pas de mesure égal à 5 nm. Pour les deux MEBs, la problématique du « drift », a été contrée en augmentant le temps de mesure et en séparant les cartes à analyser.

L'obtention des lames minces requises pour la TKD a été effectuée en employant le FIB (Focused Ion Beam) disponible dans le MEB ZEISS Auriga, également au LEM3. Par ailleurs, ce même FIB a été utilisé pour étudier la structure des films PVD, à l'aide d'une reconstruction 3D. Les paramètres du FIB seront décrits plus loin.

II.3.4 La découpe FIB

II.3.4.1 Principe

Le FIB est un dispositif expérimental à l'image d'un MEB, dans le sens où la surface de l'échantillon est balayée. Toutefois, il ne s'agit pas ici d'électrons mais d'ions (typiquement Ga^+) à haute énergie qui viennent éroder la surface de l'échantillon, ligne par ligne. Lorsque ce dispositif expérimental est positionné dans la chambre d'un MEB, il est possible d'effectuer des images de coupes, et donc de la reconstruction 3D ou bien l'extraction de lames minces.

La reconstruction 3D repose sur l'érosion d'une ligne par le FIB, et durant le temps nécessaire à son repositionnement pour passer à la ligne suivante (au cours du balayage), on effectue l'acquisition d'une image MEB de cette ligne. Le processus est donc maintenu pour un nombre donné de tranches, déterminant alors le volume total observé. La taille d'un voxel dépend de la profondeur d'érosion à chaque passe, ainsi que la résolution spatiale de l'acquisition, ce qui peut rapidement être très chronophage pour de grands volumes à analyser et une bonne résolution. Ensuite, il convient d'utiliser des logiciels de traitement d'image afin de reconstruire ce volume 3D et d'effectuer les analyses souhaitées. Dans la thèse actuelle, le logiciel ImageJ a été utilisé **[100]**. A noter qu'il est également possible d'effectuer également des reconstructions 3D de l'orientation des grains, si le MEB est équipé d'un FIB et de l'EBSD.

L'extraction d'une lame mince est également possible si le dispositif FIB est équipé d'autres buses, notamment au carbone, qui permettent d'effectuer une soudure très locale dans le MEB. Ainsi, une fois la zone dégagée, la lame est extraite, soudée à un support, puis affinée par passes successives à l'aide du FIB jusqu'à atteindre une épaisseur convenable pour pouvoir être transparente aux électrons.

II.3.4.2 Paramètres expérimentaux du FIB

Les manipulations au FIB ont été effectuées avec une tension d'accélération des ions Ga^+ égale à 30 kV, et les valeurs de courant ont été ajustées en fonction de la vitesse de coupe souhaitée. L'extraction des lames minces a été effectuée avec des courants de 1 à 10 nA, tandis que la finition et affinage de la lame avec des courants compris entre 120 et 50 pA. La reconstruction FIB 3D-MEB, quant à elle, a été réalisée avec un courant de 600 pA.

Les paragraphes de cette section ont présenté dans les grandes lignes le MEB ainsi que les différents dispositifs expérimentaux qui peuvent s'y rattacher, accompagné de nos paramètres d'analyse.

Conclusions du chapitre II

Ce chapitre est premièrement consacré à la présentation des deux machines PVD utilisées pour produire les films TiAlW et (Ti,Al)N étudiés dans la présente thèse, ainsi que les conditions expérimentales permettant leur élaboration. On note une machine PVD-CC en raison de sa configuration colinéaire (CC) et l'autre machine PVD-CO en raison de sa configuration orthogonale (CO). Cette seconde machine est dédiée à l'obtention de films sur des surfaces

cylindriques, telles que des éprouvettes de fatigue traction-traction. Pour les deux machines, des échantillons plans sont également positionnés afin de pouvoir caractériser ces films obtenus, et ce pour trois types de substrats : verre SiO_2, silicium monocristallin <100> et acier ferritique bas carbone API 5L X65. A noter que ces deux machines diffèrent également de par leurs conditions procédées inhérentes.

Une fois les films obtenus, une caractérisation de leur chimie, ainsi qu'une analyse fine de leur microstructure, de leur texture cristallographique voire d'une information combinée des deux est effectuée. Ce chapitre a donc également permis d'introduire les différentes techniques expérimentales requises pour ces caractérisations, à savoir la DRX pour la texture macroscopique, l'utilisation d'un MEB pour la microstructure, de l'EDX pour la quantification chimique et de la TKD pour une information locale de la texture dans le film. Entre autres, on note aussi l'utilisation d'un FIB pour des reconstructions 3D-MEB des films.

Malgré les efforts déployés pour optimiser le chargement d'hydrogène par voie électrochimique, l'absence de résultats exploitables et reproductibles a conduit à ne pas détailler ces expérimentations dans ce chapitre. La méthodologie appliquée est reportée en **Annexe D**. Initialement axée sur des essais de chargements cycliques mécaniques en atmosphère d'hydrogène, l'étude a progressivement évolué vers une caractérisation approfondie des films de TiAlW et de (Ti,Al)N élaborés durant la thèse. Suivant les conditions expérimentales exposées ici et en utilisant les machines PVD décrites, l'analyse s'est focalisée sur les mécanismes de formation et de croissance en co-pulvérisation, soulignant l'impact de la géométrie de la machine sur la texture des films. Cette réorientation vise ainsi à approfondir la compréhension des processus de formation des films et de leur évolution morphologique, tout en s'efforçant de conserver une dimension liée à leur potentiel rôle de barrières à l'hydrogène.

Chapitre III : étude et caractérisation de films PVD $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$

Le **Chapitre I** a permis de présenter différents films protecteurs. Parmi ces candidats, une attention particulière a été portée aux films amorphes $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, en raison de résultats prometteurs obtenus dans un travail antérieur **[11]** auquel ont participé les collègues du LASMIS qui effectuent les films de la présente étude. En combinant 17 at.% de tungstène et un ratio Ti/Al de 0,80, des films présentant une structure amorphe, dense et peu défectueuse ont été obtenus. Ces films ont démontré de bonnes performances en tant que barrière à hydrogène lors de chargements chimiques et électrochimiques statiques.

L'objectif du présent chapitre est de détailler la croissance des films TiAlW obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron et de caractériser leurs propriétés morphologiques et cristallographiques. Ces films sont élaborés en utilisant la machine PVD à configuration colinéaire (PVD-CC), dont les paramètres expérimentaux ont été détaillés dans le **Chapitre II**.

Dans un premier temps, une caractérisation des propriétés cristallographiques des films TiAlW est présentée, en lien avec un phénomène de pics satellites. Ensuite, l'aspect morphologique des films TiAlW est présenté dans l'objectif de comprendre et résoudre les problématiques d'adhérence rencontrées lors de la croissance de tels films sur des substrats en acier ferritique API 5L X65.

III.1 Pics satellites et période de bicouche de films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$

Cette section est dédiée à l'étude de l'architecture multicouche des films TiAlW obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron dans la machine PVD à configuration colinéaire PVD-CC. Dans un premier temps, les résultats obtenus par DRX permettent d'observer un phénomène de pics satellites. Ils seront ensuite utilisés pour calculer l'épaisseur des couches qui composent le film.

La **Figure III. 1** présente une observation MET HR publiée dans l'article de Ladkhar et al. **[11]**, pour un film de TiAlW obtenu dans des conditions similaires à celles de la présente thèse. Combiné aux mesures DRX effectuées par Lakdhar et al. **[11]**, les auteurs indiquent observer un matériau amorphe. Ce verre métallique est constitué de l'alternance de nano couches, comme exposé **Figure III. 1**.

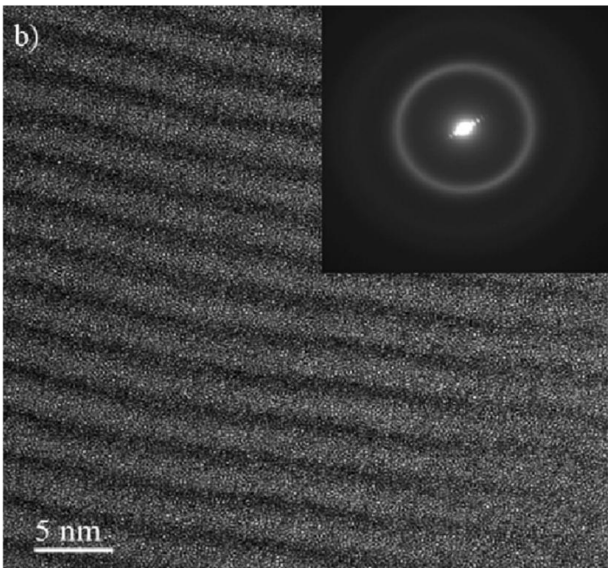


Figure III. 1 : image MET Haute Résolution en observation Bright Field du film $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenu par Lakdhar et al. **[11]**. Les couches claires sont pauvres en W tandis que les couches sombres sont riches en W.

A noter que durant les travaux de thèse, tous les films TiAlW obtenus sur des substrats en acier API 5L X65 sont partiellement cristallins et ne sont donc pas amorphes comme initialement prévu. Ces films présentent un phénomène de pics satellites, qui proviennent d'un phénomène d'interférence. En DRX, les interférences constructives peuvent provenir :

- Soit du réseau cristallin, suivant la loi de Bragg comme introduit dans le **Chapitre II** ;
- Soit par une modulation périodique d'un motif cristallin, qui perturbe la concentration ou le paramètre de maille **[101]**.

Dans la seconde situation, on note alors l'espacement périodique du motif Λ. Cette fonction modulée pourrait être une interface entre couches, ou bien pourrait être causée par des fautes d'empilements **[101]**. Les interférences proviennent d'une convolution périodique, dans l'espace, d'un objet cristallin qui altère périodiquement le paramètre de maille et/ou la composition chimique. Pour reprendre les descriptions effectuées dans la littérature dans le cas de films **[102-104]**, on émet dans un premier temps l'hypothèse que cette modulation périodique se situe à l'interface entre couches. La période Λ est alors considérée comme étant la distance séparant deux bicouches, comme illustré **Figure III. 2**.

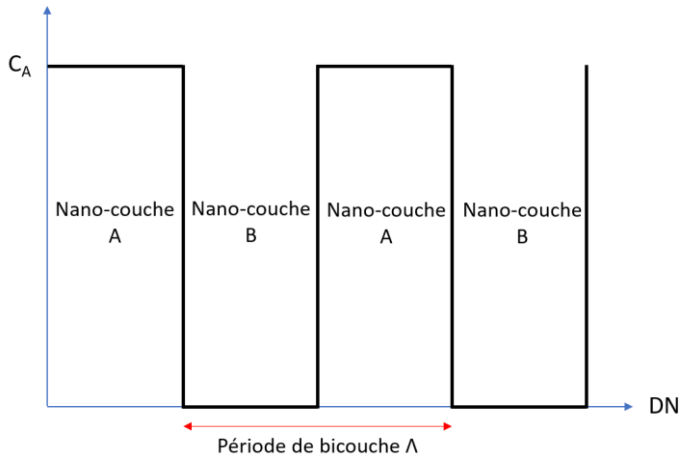


Figure III. 2 : représentation schématique d'une convolution périodique en créneau.

Compte tenu cette hypothèse, la littérature montre qu'il est possible de déterminer la période de bicouche Λ à partir de mesures DRX, mesures qui sont premièrement présentées dans les paragraphes suivants, et dont la période Λ sera déterminée plus loin, section III.1.3.

III.1.1 Pics satellites et cristallinité des couches

Des analyses DRX sont effectués pour les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ déposés sur des substrats en acier API 5L X65, et un exemple est présenté **Figure III. 3** pour la condition TiAlW-4. Le cliché de diffraction RX présenté **Figure III. 3 a)** montre les anneaux de Debye et la **Figure III. 3 b)** présente le diffractogramme RX dont il est extrait. Les pics situés à $2\theta = 53{,}6°$ et $2\theta = 77{,}11°$ correspondent respectivement aux plans (110) et (002) de la ferrite, pour une source en Co, proches des valeurs spécifiées par Bhadeshia **[105]**. Ces pics correspondent donc au substrat en acier.

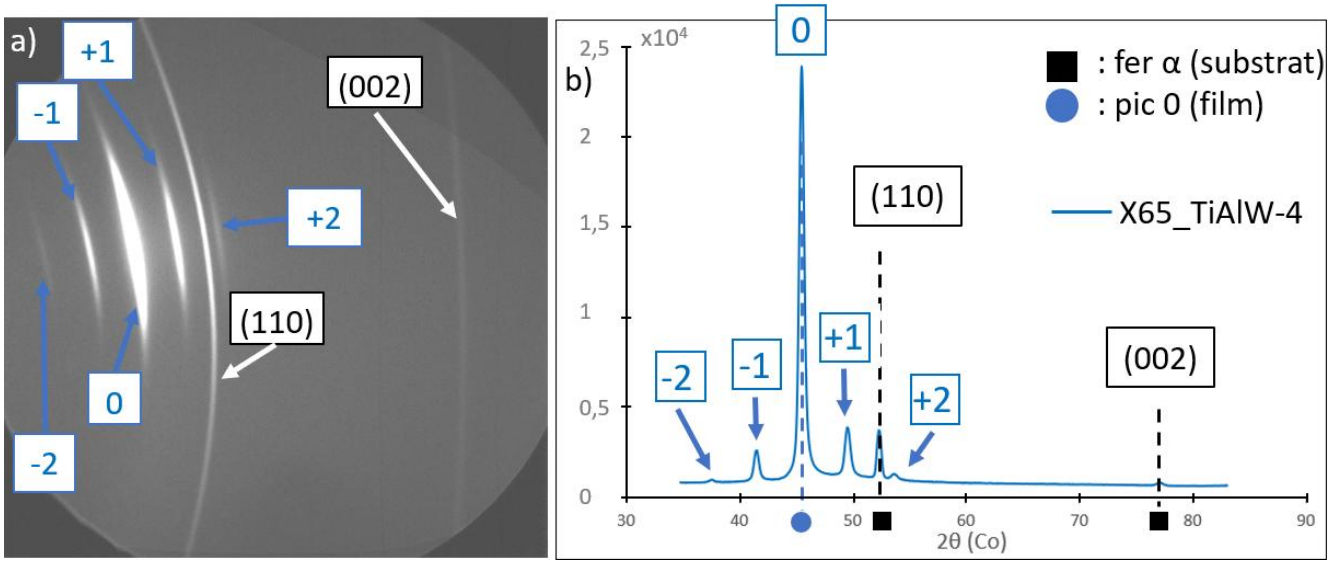


Figure III. 3 : a) cliché de diffraction RX du film X65_TiAlW-4 et **b)** diffractogramme RX correspondant.

Sur la **Figure III. 3 a)**, les anneaux continus correspondant aux plans (110) et (002) de la ferrite indiquent l'absence de texture du substrat, tandis que les anneaux discontinus sont attribués au film TiAlW. Ces anneaux de Debye, tout comme le diffractogramme RX dont il est extrait **Figure III. 3 b)**, révèlent des pics satellites. Ces pics, identifiés aux ordres m = 0 (central), m = ± 1, m = ± 2, etc., sont espacés régulièrement autour du pic central, **Figure III. 3**. L'intensité

est maximale pour le pic central, et décroissante à mesure que l'ordre m augmente, de telle sorte que sur la **Figure III. 3 b)** est observé un ordre maximal m = 2 pour le film TiAlW-5 possédant une épaisseur de 3,34 µm.

La **Figure III. 4** présente le diffractogramme RX d'un film X65_TiAlW-4 obtenu aux grands angles. La source RX **Figure III. 3** est en Co et celle **Figure III. 4** est en Cu, ce qui modifie la position des pics. En outre, la **Figure III. 4** met en évidence un phénomène de pics satellites observables « autour » des angles 2θ qui correspondent à des réflexions de la famille de plan (0002) et (0004) d'une structure hcp (hexagonal close packed). Compte tenu de la position de ces pics, ces derniers sont attribués à une cristallisation dans la phase Ti_3Al. Cela indique que le pic d'ordre 0 correspond ici au pic issu de la réflexion de la famille de plans (0002) et (0004). Les arcs de cercle discontinus du cliché de diffraction **Figure III. 3** suggèrent que la partie cristalline Ti_3Al est texturée, argument renforcé **Figure III. 4** car seul le plan basal est observé.

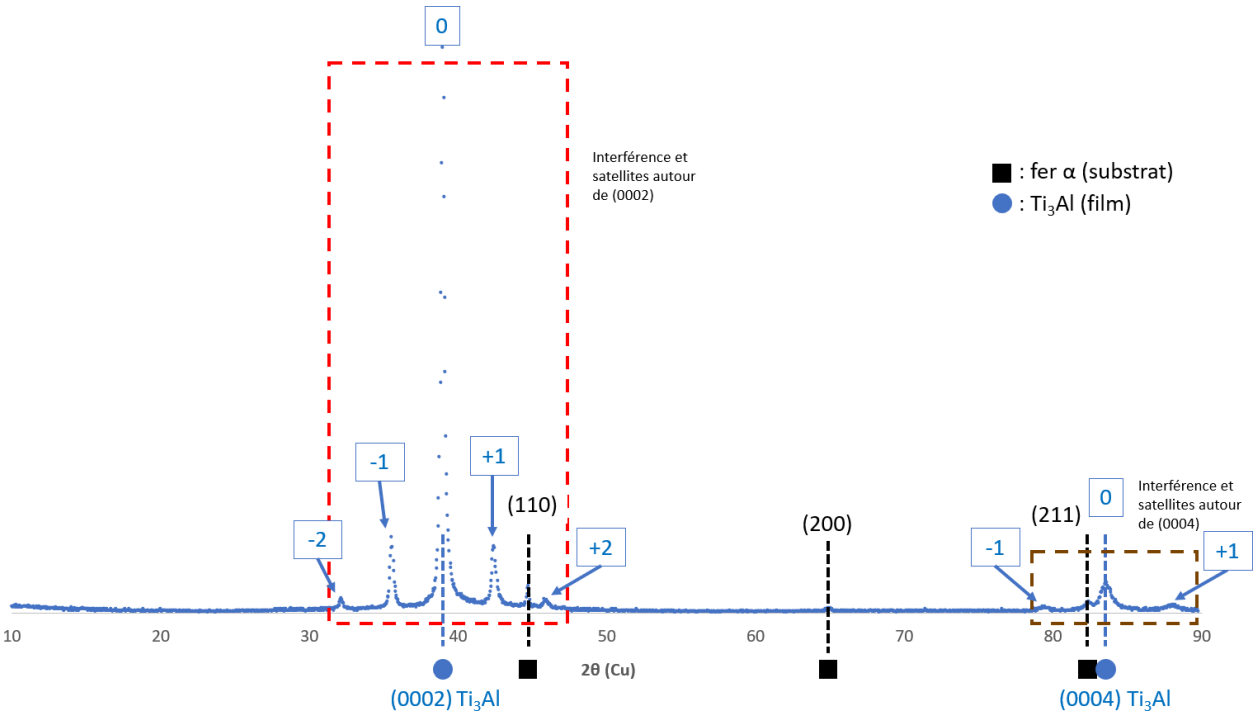


Figure III. 4 : diffractogramme RX du film X65_TiAlW-4 montrant les pics satellites « autour » des réflexions des plans (0002) et (0004) de Ti_3Al.

Suivant la précédente hypothèse quant à la phase Ti_3Al, en appliquant la loi de Bragg **Figure III. 4**, on détermine $d_{0002}^{Ti_3Al}$ = 2,31 Å et $d_{0004}^{Ti_3Al}$ = 1,16 Å. On trouve alors c_{Ti_3Al} = 4,62 Å. En raison de la texture (0002), seules les réflexions cristallographiques (000l) sont observées. Afin de déterminer le paramètre a, il est nécessaire d'observer la réflexion de plans possédant des indices h et/ou k.

La **Figure III. 5** présente le cliché de diffraction RX d'un échantillon X65_TiAlW-3 incliné à χ = 35°. En important un cliché de diffraction sur ATEX **[2]**, l'échelle de couleur combinée à l'affichage des coordonnées φ et χ du cliché de diffraction permet une mesure expérimentale de l'angle entre les deux plans, angle qui vaut environ 60°. D'après les travaux de Schwartz et al. **[106]** deux pics sont attendus aux valeurs voisines de 2θ = 45,6° et 2θ = 47,3° pour une source en Co. Le plan (0002) identifié précédemment est référencé **Figure III. 5**, et dont le maxima est observé pour 2θ = 45,7° tandis que le second plan est observé pour 2θ = 47,4°. Nous allons émettre l'hypothèse que le second plan est le $(20\bar{2}1)$, permettant de déterminer $d_{20\bar{2}1}^{Ti_3Al}$ = 2,23 Å

et a_{Ti_3Al} = 5,9 Å. Cela conduit à un ratio c/a = 1,27. A noter que ces paramètres a_{Ti_3Al} et c_{Ti_3Al} sont en accord avec les données publiées par Schwartz et al. pour du Ti_3Al **[106]**. De plus, en appliquant la formule permettant de calculer l'angle entre deux plans cristallins d'indices $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$ dans la symétrie hcp, et avec les paramètres a_{Ti_3Al} et c_{Ti_3Al}, il est possible de calculer un angle égal à 61,1° entre ces deux plans, ce qui confirme la mesure précédente. Ainsi, l'anneau de Debye de faible intensité pourrait provenir des plans $(20\bar{2}1)$, et permettrait de déterminer des paramètres de maille en accord avec la littérature.

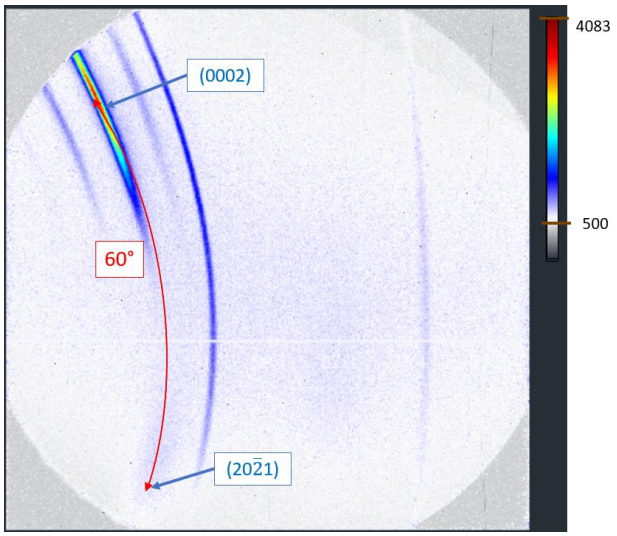


Figure III. 5 : clichés de diffraction RX du film X65_TiAlW-3 lors d'une inclinaison χ = 35°, l'intensité est représentée avec une échelle de couleur pour identifier le maxima.

Les paragraphes de cette sous-section ont mis en avant des arguments et résultats qui démontrent l'existence d'une phase cristalline dans les films TiAlW. Toutefois, ceux présentés dans les paragraphes suivants appuient le caractère semi-cristallin des films.

III.1.2 Caractère semi-cristallin des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$

La **Figure III. 6** présente des clichés de diffraction RX et les diffractogrammes RX correspondants obtenus pour un film X65_TiAlW-4 **(a-b)** sans intégration sur φ = 360° et **(c-d)** avec. Moyenner le signal durant la rotation laisse apparaître un anneau diffus et de faible intensité indiqué par des flèches jaunes **Figure III. 6 c)**. Ce signal pourrait provenir des plans $(20\bar{2}1)$: l'anneau de Debye est continu en raison de l'intégration sur φ = 360° (opération de détexturation). Le diffractogramme RX correspondant, **Figure III. 6 d)**, révèle une « bosse » caractérisée par une intensité faible et étalée sur une gamme 2θ. De manière générale, une telle caractéristique est attribuée aux matériaux « amorphes ». Notons que des analyses DRX effectuées sur les substrats en verre SiO_2 sont présentées plus loin dans le document **Figure III. 10 b)** pour la même condition TiAlW-4. En comparant l'intensité ainsi que la largeur à mi-hauteur d'une telle bosse pour les deux situations, **Figure III. 10 b)** et **Figure III. 6 d)**, on en déduit que ce signal DRX provient bien du film $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$. Ainsi, un certain volume du film PVD ne serait pas cristallin. Notons que le centre et maxima de cette bosse est localisée à 2θ = 47,20° avec la source en Co employée, **Figure III. 6 d)**. D'après les travaux de Radić et al. **[107]** visant à produire du tungstène amorphe par pulvérisation cathodique magnétron, cette position 2θ pourrait correspondre à du tungstène partiellement cristallin. Ainsi, cela suggère qu'un certain volume du film TiAlW est constitué de W semi-cristallin.

Reprenons ici les résultats MET HR montrés par Lakdhar et al. **[11]**, **Figure III. 1**. Les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ produits durant la thèse seraient composés d'une alternance périodique de couches aux densités électroniques différentes **Figure III. 1**, ce qui est directement lié au numéro atomique de la couche considérée. Les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ possèdent des nanocristaux de Ti_3Al, que l'on suppose localisés dans la couche claire. Afin d'obtenir la chimie mesurée macroscopiquement, les couches sombres sont nécessairement riches en W. Les résultats DRX **Figure III. 6 c)** suggèrent des couches de W semi-cristallines. Cela est confirmé avec une analyse complémentaire présentée **Figure III. 7**.

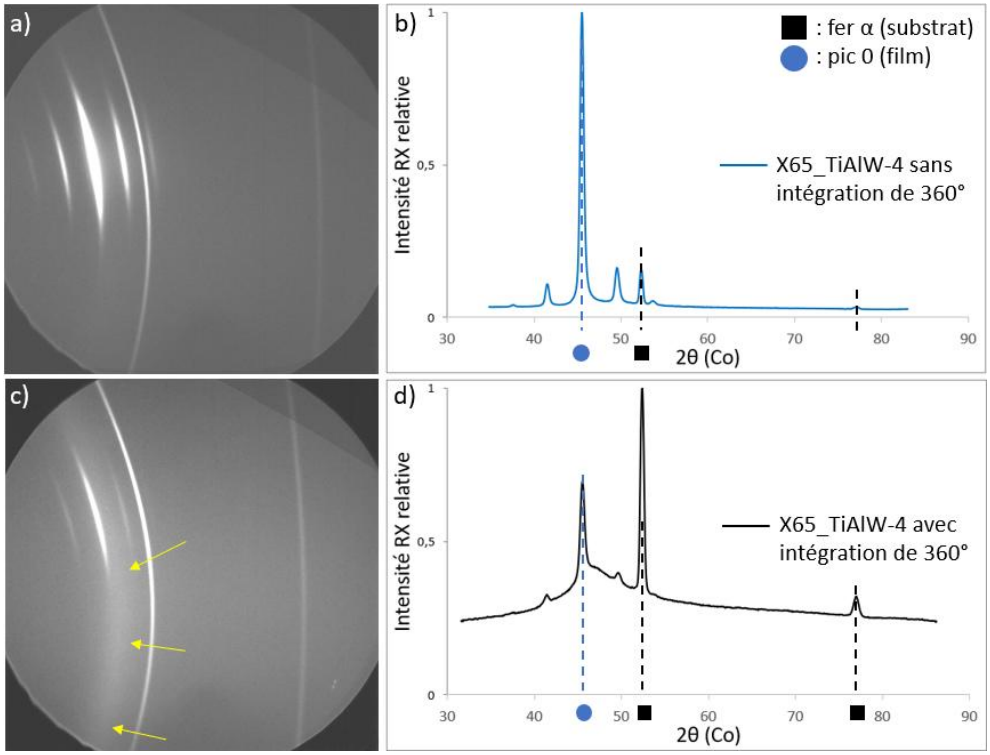


Figure III. 6 : (a-b) mesures sans intégration sur φ = 360° ; **(c-d)** mesures avec intégration en déclinaison. **a)** et **c)** clichés de diffraction RX et anneaux de Debye du film X65_TiAlW-4 ; **b)** et **d)** diffractogrammes RX correspondants.

La **Figure III. 7 a)** présente le cliché de diffraction RX partiel d'un film X65_TiAlW-5, possédant une épaisseur égale à 1,09 µm et la **Figure III. 7 b)** le diffractogramme RX correspondant. Le cliché de diffraction est partiellement coupé : l'anneau correspondant au substrat a été retiré car trop intense par rapport à l'intensité diffractée par le film. Les flèches jaunes **Figure III. 7 a)** montrent l'anneau qui pourrait être attribué à un matériau amorphe, tandis que la flèche rouge localise le maxima d'un anneau discontinu. Afin de visualiser le pic correspondant sur le diffractogramme RX, une vue aux faibles intensités est fournie **Figure III. 7 c)** et correspond à la partie encadrée en rouge indiquée par une flèche. D'après différentes données littéraires, ce pic pourrait correspondre aux plans (111) ou bien (003) de l'intermétallique WAl_2 **[108]** ou bien au plan (110) d'une solution solide de W **[109, 110]**. Radić et al. **[107]** observent également la diffraction du plan (110) de la phase α-W.

Différentes hypothèses peuvent ici être formulées à partir de ces résultats DRX. Soit les couches riches en W cristalliseraient partiellement en intermétallique WAl_2, avec une partie amorphe, ce qui permet de retrouver la composition chimique macroscopique du film. Soit les cristaux formés correspondraient à une solution solide d'aluminium dans le tungstène, et le gradient de composition contribuerait à l'étalement du pic et l'aspect diffus de l'anneau de Debye, additionné à un possible caractère amorphe. En somme, il faut prendre conscience des

dimensions des domaines cristallins dans la direction de croissance DN compte tenu de l'épaisseur supposée de telles couches. En outre, les résultats DRX à disposition restent insuffisant pour estimer avec précision l'état cristallographique des couches riches en W, et on supposera dans la suite des travaux qu'elles sont partiellement cristallines. Des analyses complémentaires au MET HR voire au STEM semblent nécessaires et constituent une perspective intéressante.

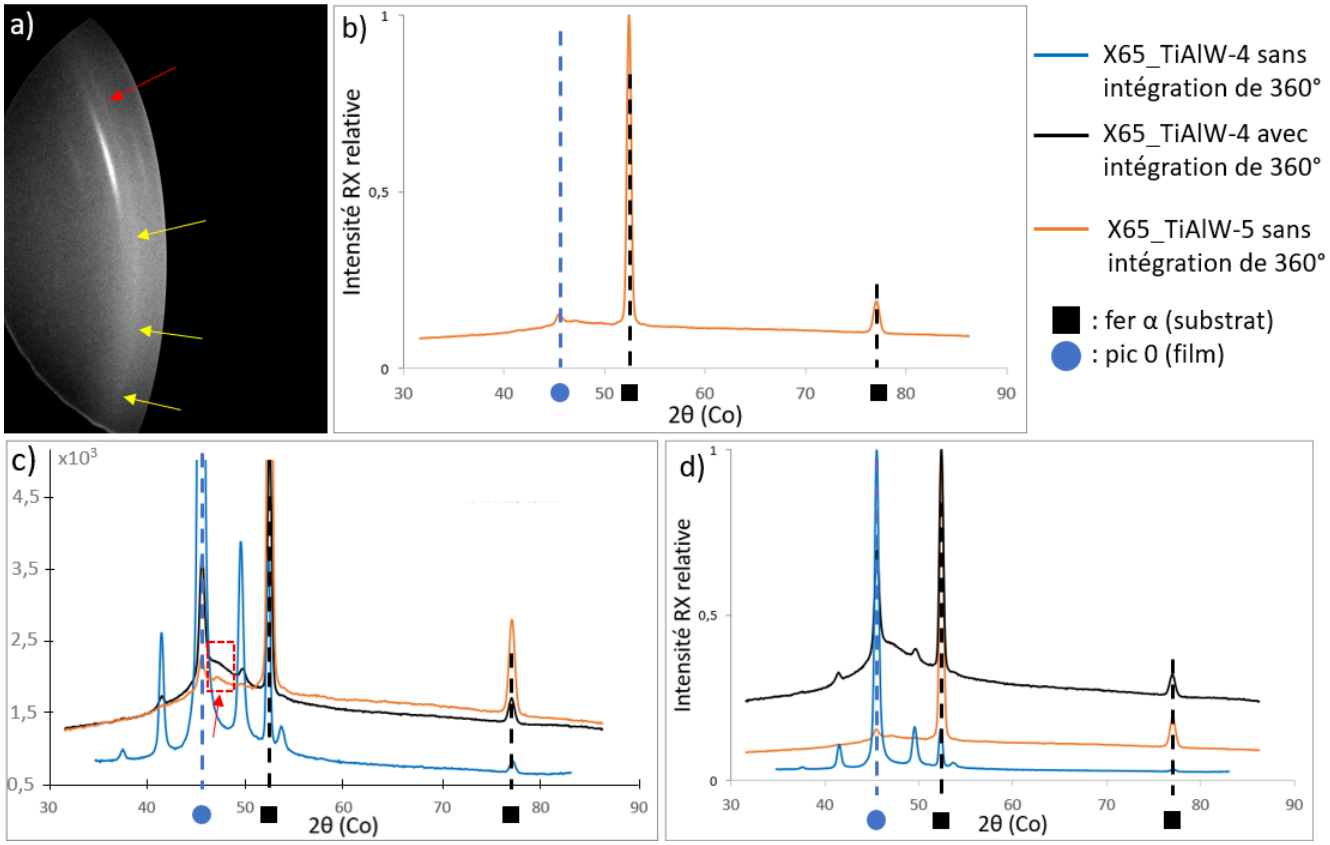


Figure III. 7 : a) cliché de diffraction RX, partiellement coupé, d'un film X65_TiAlW-5 et **b)** diffractogramme RX correspondant. **c)** et **d)** comparaison des diffractogramme RX TiAlW-4 et TiAlW-5 **c)** agrandissement aux faibles intensités et **d)** en intensité relative. Epaisseur des films TiAlW-4 : 3,34 µm et TiAlW-5 : 1,07 µm.

Les analyses DRX menées supposent qu'un certain volume riche en W serait partiellement cristallin, et qu'un certain volume cristallise suivant la phase Ti_3Al. Compte tenu des résultats MET HR montrés par Lakdhar et al. **[11]**, on en déduit que le film de $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ serait composé de l'alternance périodique d'une couche riche en W semi-cristalline et d'une couche riche en Ti_3Al. La modulation périodique dans l'espace d'un tel motif semble à l'origine des pics satellites observés.

III.1.3 Calcul de la période de bicouche Λ

La période de bicouche Λ peut être calculée à partir de mesures liées à la position relative de chaque pic satellite (d'ordre m) par rapport au pic central (m = 0). Là où Caicedo et al. **[102]** calculent la période de bicouche Λ aux faibles angles, $2\theta \leq 15°$, Yashar et Sproul **[104]** déterminent une période Λ aux grands angles à l'aide de l'équation **[104]** :

$$\sin\theta_{\pm} = \sin\theta_B \pm \left(\frac{\lambda}{2\Lambda}\right) m \qquad \text{Eq. III. 1}$$

Avec m l'ordre du pic satellite, $2\theta_{\pm}$ l'angle correspondant au m-ième pic satellite, $2\theta_B$ la position de Bragg du pic central, λ correspond à la longueur d'onde des RX et Λ est la période de bicouche **[104]**. En appliquant cette méthode via une représentation $\sin(\theta_{\pm}) = f(m)$, il est possible d'obtenir une fonction affine, permettant de déterminer la période Λ, comme présenté **Figure III. 8**. Sur cette figure, la position des pics satellites autour du plan (0002) et du plan (0004) est représentée respectivement en carré rouge et en losange marron.

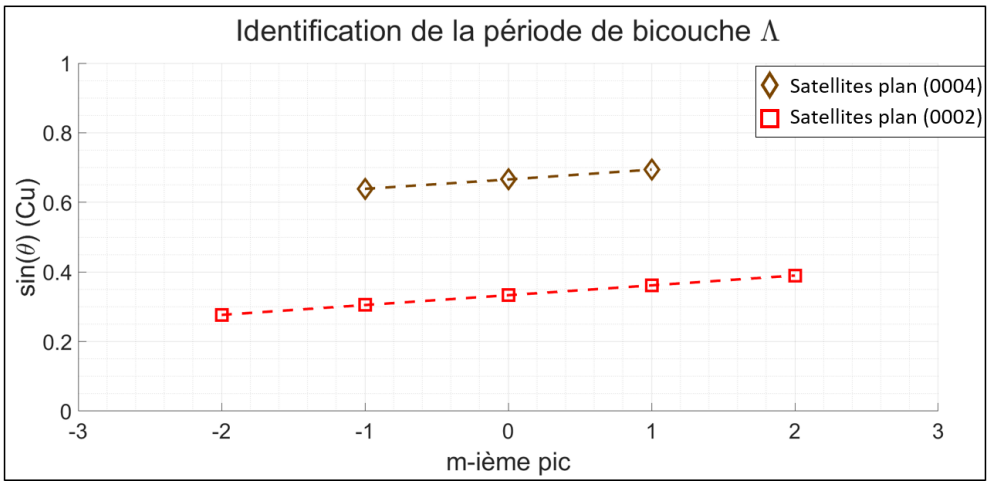


Figure III. 8 : représentation graphique de l'évolution de sin(θ) en fonction du m-ième pic (pic d'ordre m) pour le film X65_TiAlW-4.

Les données présentées **Figure III. 8** ont été obtenues avec une source en Cu, de longueur d'onde $\lambda = 1{,}4056$ Å. Pour le film X65_TiAlW-4, il est possible de calculer une période moyenne de bicouche $\Lambda_{1,DRX} = 2{,}72$ nm et $\Lambda_{2,DRX} = 2{,}78$ nm obtenue en appliquant l'équation Eq. III. 1 pour les pics satellites respectivement pour le plan (0002) et (0004). Ce qui donne la valeur moyenne $\Lambda_{DRX} = 2{,}75$ nm.

Des résultats similaires sont obtenus sur une autre machine DRX possédant une source en Co, de longueur d'onde $\lambda = 1{,}789$ Å où une période $\Lambda^{Co}_{1,DRX} = 2{,}76$ nm et $\Lambda^{Co}_{2,DRX} = 2{,}82$ nm ont été mesurées. Les légers écarts peuvent provenir de différences de résolutions et configurations liées au détecteur. Pour la suite des manipulations, la période de bicouche Λ sera mesurée en employant la source Co, et ce uniquement pour les pics satellites autour de la réflexion (0002).

III.1.4 Discussion – architecture et cristallinité du film PVD

Les paragraphes précédents ont mis en évidence que le pic central (d'ordre 0) correspond au pic de diffraction d'une famille de plan (000l). Cela suggère une corrélation entre le phénomène d'interférence lié à la période de bicouche Λ et le phénomène d'interférence lié aux conditions de Bragg qui nécessitent la présence d'une famille de plans cristallographiques, donc d'un matériau cristallin ou possédant des nano cristaux. Ces arguments sont en accord avec les travaux de Toso et al. **[111]**. Dans le cas des films PVD, certains auteurs indiquent que les pics satellites proviennent de la convolution périodique de l'interface entre deux couches **[102-104]**. L'alternance de couche ainsi que la présence de nano cristaux semble donc nécessaire à l'observation de ces pics satellites.

Prenons comme exemple les films TiAlW-4. La vitesse moyenne de croissance est de 0,025 µm/min, ce qui correspond à environ 2,5 nm/rotation pour une croissance à 10 rpm. Ce résultat est proche de la période de bicouche $\Lambda_{DRX} = 2{,}76$ nm mais aussi de la période $\Lambda_{MET} = 2{,}68 \pm$

0,12 nm. Le film X65_TiAlW-4 possède une épaisseur égale à 3,34 µm pour un temps de dépôt égal à 135 min à 10 rpm. Cela correspond à un total de 1350 tours au cours du procédé de pulvérisation. En multipliant le nombre de tours par l'épaisseur moyenne de bicouche, on retrouve l'épaisseur totale du film – dans la gamme limite des incertitudes liées à la position des pics DRX, la mesure au MET et l'épaisseur au profilomètre. Il est possible de mesurer expérimentalement une période de bicouche à partir d'une image MET Haute Résolution en conditions Bright Field obtenue par Lakdhar et al. **[11]**, présentée **Figure III. 9**. Pour 15 mesures sur plus de 10 bicouches, une période $\Lambda_{MET} = 2{,}68 \pm 0{,}12$ nm est mesurée, **Figure III. 9 [11]**. A noter que les films TiAlW obtenus dans la présente thèse reprennent les paramètres expérimentaux et la même machine PVD de Lakdhar et al. **[11]**, à savoir la machine PVD à configuration colinéaire (PVD-CC).

La **Figure III. 9 b)** montre un agrandissement du SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern. La présence d'un halo légèrement diffus montre qu'il existe un volume amorphe, où d'autres halos moins intenses et très diffus peuvent être observés en modifiant la luminosité/contraste de l'image. Ces derniers possèdent un rayon plus important. En raison d'une observation en Bright Field, cet anneau provient des couches plus sombres sur l'image MET HR. Cela souligne le caractère amorphe des couches sombres, correspondant à une région à l'élément atomique Z élevé, donc riche en W. A l'inverse, le spot central du SAED, aspect caractéristique de la cristallinité du matériau, provient des couches plus claires. Par ailleurs, l'aspect périodique discernable autour du spot de diffraction, indiqué par des flèches jaunes **Figure III. 9 b)**, démontre la convolution périodique d'un motif dans le matériau, comme cela a été mis en évidence par Hargreaves **[101]** et Champness **[112]**.

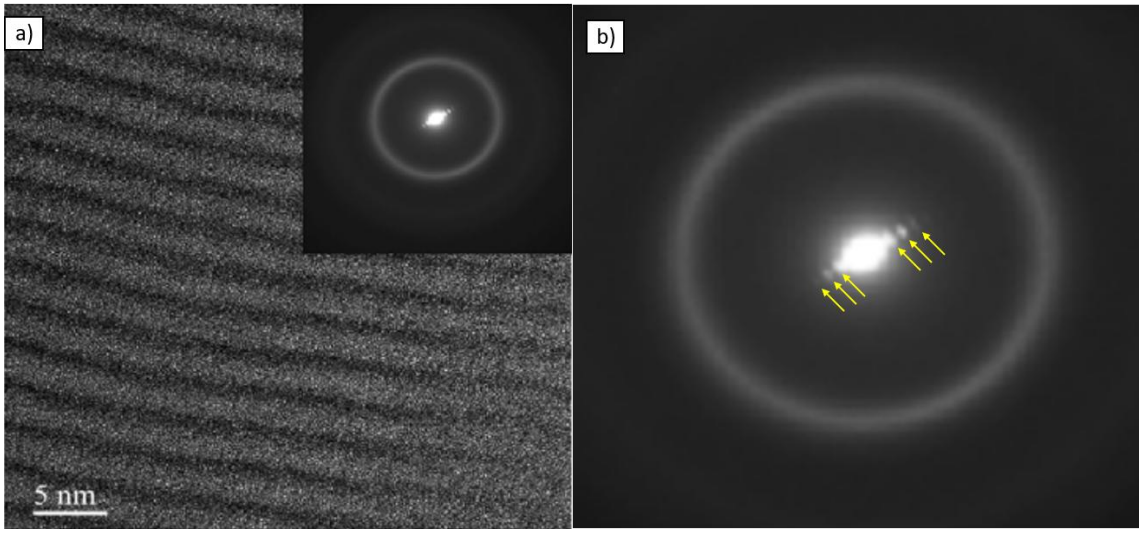


Figure III. 9 : a) image MET Haute Résolution en observation Bright Field du film $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$, les couches claires sont pauvres en W tandis que les couches sombres sont riches en W et **b)** vue agrandie du SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern. Par Lakdhar et al. **[11]**.

Par conséquent, d'après une analyse de la **Figure III. 9 [11]**, les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenus par Lakdhar et al. sont partiellement amorphes et partiellement cristallins, avec une taille des « grains » extrêmement faible : la période de bicouche Λ est en moyenne de 2,7 nm et la partie cristalline (couche claire) est de l'ordre de 2 nm. Toutefois, les auteurs n'observent aucun phénomène de pic satellite lors d'observations aux RX. Ainsi, les résultats présentés précédemment constituent une étude plus approfondie sur ce type de matériau, bien que des analyses plus poussées restent nécessaires. En comparant nos résultats précédents liés à la

période de bicouche déterminée par DRX Λ_{DRX} avec les résultats à partir de l'image MET HR, **Figure III. 9 [11]**, il sera considéré que les films TiAlW obtenus dans la thèse possèdent également une telle architecture multicouche.

Ainsi, les films de TiAlW sont constitués d'une alternance périodique de bicouches constituées d'une couche riche en W semi-cristalline et d'une couche pauvre en W qui est cristalline. La modulation périodique dans l'espace des cristaux riches en Ti et Al suivant la phase Ti_3Al, lorsque les conditions de Bragg sont remplies, semblent donc être à l'origine des pics satellites.

En multipliant le nombre de rotations avec l'épaisseur de bicouche, on obtient l'épaisseur totale du film. Ainsi, à chaque rotation se forme une bicouche formée d'une couche riche en W qui serait semi-cristalline et d'une couche pauvre en W qui serait cristalline. La modulation périodique d'un tel motif provoque des interférences avec les RX, d'où l'observation de pics satellites.

III.1.5 Etude pour divers substrats

La **Figure III. 10 a)** présente le cliché de diffraction RX du film Verre_TiAlW-4. Sur la **Figure III. 10 b)** sont représentés les diffractogrammes RX des films Verre_TiAlW-4 (en vert) et Verre_TiAlW-5 (en marron). Dans les deux situations, aucun pic satellite n'est observé au profit d'une région caractéristique d'un matériau amorphe. Le seul effet relatif à l'épaisseur est l'intensité de la bosse d'amorphe, en raison d'un volume plus important pour le film TiAlW-4 (les épaisseurs sont respectivement égales à 3,34 µm et 1,09 µm pour les films 4 et 5).

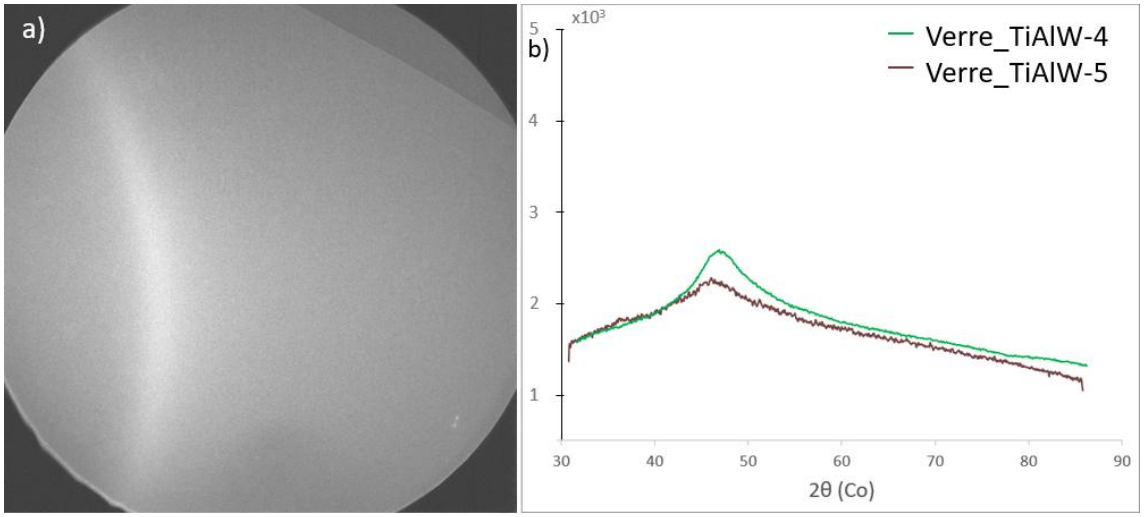


Figure III. 10 : a) cliché de diffraction RX du film Verre_TiAlW-4 et **b)** diffractogramme RX correspondant en bleu et celui en orange correspond au film Verre_TiAlW-5.

La **Figure III. 11** présente le cliché de diffraction du film Si_TiAlW-4, où le halo diffus caractéristique d'un matériau amorphe est également observable. Les points apparaissant sur le cliché de diffraction correspondent au substrat en Si <100>. Cette réponse est typique d'un matériau monocristallin exposé aux RX, où le rayonnement de freinage de la source sans monochromateur induit des conditions de Bragg du Si <100>.

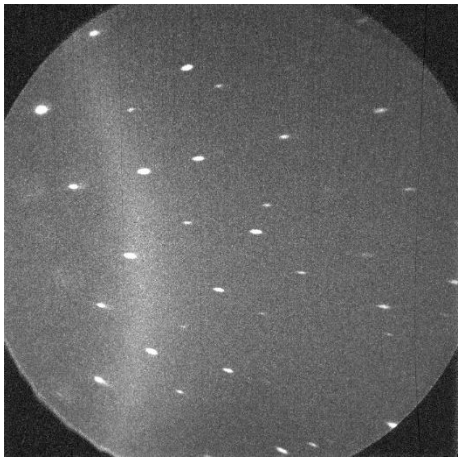


Figure III. 11 : cliché de diffraction RX du film Si_TiAlW-4.

A noter que la situation TiAlW-2 est l'unique condition qui conduit à l'observation de pics satellites pour les trois substrats étudiés. Pour toutes les autres conditions, aucun pic satellite n'a été observé lorsque le film est élaboré sur un substrat en verre ou en Si, laissant une bosse caractéristique d'un matériau amorphe, comme exposé **Figure III. 10** et **Figure III. 11**.

La **Figure III. 12 a)** montre les diffractogrammes RX de films TiAlW-2 obtenus sur différents substrats et la représentation graphique associée permettant de déterminer la période de bicouche est montrée **Figure III. 12 b)**. Il est possible de distinguer une légère variation de l'espacement entre pics. La position des pics satellites est similaire pour les films Verre_TiAlW-2 et Si_TiAlW-2 (courbe verte et marron foncé), mais elle diffère de celle observée pour une condition de substrat en acier (courbe rouge). A partir de la **Figure III. 12 b)** et de l'équation Eq. III. 1 les périodes de bicouches mesurées sont les suivantes : $\Lambda_{DRX}^{Verre_TiAlW\text{-}2} = 2{,}67$ nm, $\Lambda_{DRX}^{Si_TiAlW\text{-}2} = 2{,}65$ nm et $\Lambda_{DRX}^{Acier_TiAlW\text{-}2} = 2{,}96$ nm.

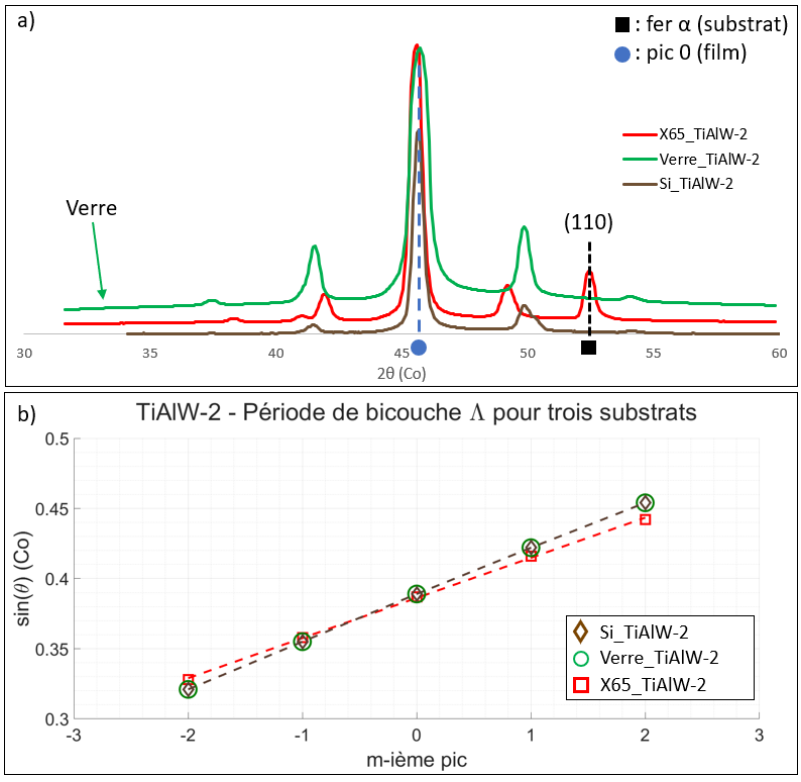


Figure III. 12 : a) diffractogramme RX de films obtenus en condition TiAlW-2 et sur différents substrats ; **b)** représentation graphique permettant de déterminer la période de bicouche associée Λ.

Une variation de la période Λ d'environ 10% est notée entre les situations d'un substrat en verre et d'un substrat en Si. Pour être exact, la nature du substrat ne semble pas être le mécanisme premier d'une telle variation. Rappelons ici que les substrats en verre, en acier API 5L X65 et en Si possèdent respectivement une hauteur de 0,1 cm, 1 cm et 0,025 cm. Comparativement, le porte-échantillon est positionné à 10 cm des cibles durant le processus de pulvérisation. La distance cible-substrat est donc ici variable pour les trois substrats. Du fait que la vitesse de croissance d'un film est plus importante pour une distance cible-substrat d_{c-s} inférieure, cela pourrait expliquer que la période Λ soit plus importante dans le cas de l'acier API 5L X65 en raison d'une distance d_{c-s} égale à 9,0 cm. A chaque rotation, d'avantage de matière se condense sur le film, ce qui accroit l'épaisseur de chaque bicouche, et donc Λ.

Les pics satellites sont observés lorsque le film TiAlW se développe sur un substrat en verre, en Si et en acier API 5L X65 uniquement pour la condition TiAlW-2. Pour cette condition, lors de l'emploi d'un substrat en acier, la période Λ est environ 10% plus importante que celle mesurée en utilisant un substrat en verre ou en Si. Ceci a été attribué à la diminution de la distance cible-substrat en raison des différentes épaisseurs/hauteurs des substrats.

III.1.6 Effet du flux atomique à chaque rotation

La **Figure III. 13** montre l'évolution de la période de bicouche Λ pour les différentes conditions X65_TiAlW-1 à X65_TiAlW-5 ayant différentes compositions chimiques. Sur la **Figure III. 13 a)**, l'effet de la teneur en tungstène est montré au travers d'une représentation en fonction du ratio W/(Ti+Al). A noter que les points encadrés d'un rectangle rouge et rectangle en pointillés bleus correspondent respectivement à une pression de dépôt égale à 0,3 et 0,35 Pa. Ceci est illustré **Figure III. 13 b)**, où il est possible de distinguer une variation de Λ pour une même pression. Cela montre que la composition chimique du film – à relier ici à la quantité d'atomes pulvérisés à chacune des cathodes, et ce pour chaque rotation – influence bien la période de bicouche Λ. En outre, un effet de la pression est également suspecté, bien qu'il n'ait pas été étudié séparément.

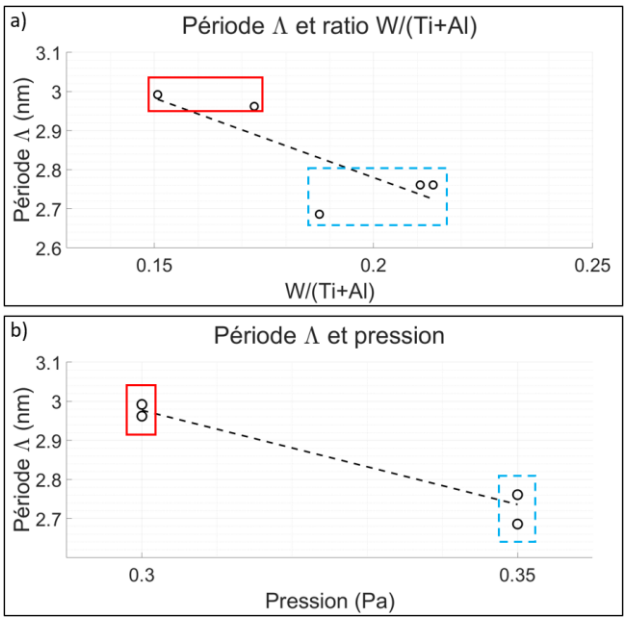


Figure III. 13 : évolution de la période de bicouche Λ en fonction de **a)** du ratio W/(Ti+Al) et **b)** de la pression de travail.

La période de bicouche a été mesurée pour différentes compositions chimiques de film TiAlW. La composition chimique macroscopique du film est inhérente au flux d'atomes émis par chacune des cathodes durant le processus de croissance et il est montré que varier ce flux d'atome influence la période de bicouche Λ.

III.1.7 Discussion – taille des domaines cristallins et observations des pics satellites

L'épaisseur des couches cristallines est estimée comme étant proche de 2 nm, soit quelques rangées atomiques. La condition TiAlW-2 se positionne parmi les situations montrant une période Λ supérieure aux autres conditions, voir **Tableau III. 1** . Ainsi, pour les autres conditions expérimentales, on émet l'hypothèse de pics satellites non observés lorsque le film TiAlW est élaboré sur un substrat en verre ou en Si, car la distance $d_{c\text{-}s}$ est plus importante pour ces deux substrats, conduisant à une réduction de la période de bicouche Λ. Au-delà d'un certain seuil et en raison d'une taille insuffisante des domaines cristallins (Λ faible), nécessaire au phénomène de diffraction, les pics satellites sur les substrats en verre et en Si <100> pour les autres conditions ne seraient donc pas observables car la taille des domaines cristallins serait insuffisante pour provoquer le phénomène de diffraction. Cependant, cette hypothèse n'est pas valide car la condition TiAlW-1 possède une période de bicouche supérieure à celle de TiAlW-2 et les pics satellites ne sont observés que lorsqu'un substrat en acier API 5L X65 est employé. Une autre hypothèse serait de considérer un effet lié à l'épaisseur du film, ramené à un nombre de bicouches éclairées nécessaires à l'observation des pics satellites en RX. Cependant, cette hypothèse est également réfutée car les films possèdent la même épaisseur pour les trois substrats plans employés. Enfin, un effet lié à la composition chimique du film devrait être étudié.

Tableau III. 1 : période de bicouche Λ et composition chimique des films TiAlW obtenus.

Substrat : acier ferritique API 5L X65					
Condition	Période Λ (nm)	Teneur en W (at.%)	W/(Ti+Al)	Epaisseur totale [profilomètre] (µm)	P (Pa)
TiAlW-1	2,99	13,1	0,15	1,34	0,3
TiAlW-2	2,96	14,6	0,17	4,60	0,3
TiAlW-3	2,69	15,8	0,19	2,26	0,35
TiAlW-4	2,76	17,6	0,21	3,34	0,35
TiAlW-5	2,76	17,4	0,21	1,09	0,35

La surface du film X65_TiAlW-4 a été analysée par EBSD afin d'estimer sa cristallinité. Aucune bande de Kikuchi n'a été détectée, ce qui traduit un matériau amorphe ou composé de nano cristaux. La réalisation d'une lame mince à des fins d'observations TKD ou MET a été effectuée au FIB. Cependant, une telle préparation ne peut être effectuée en raison de l'altération du film TiAlW élaboré en machine PVD-CC. En effet, une croissance de grain est observée suite aux découpes successives effectuées au FIB. Durant la reconstruction 3D de ce film, des grains se développant petit à petit à partir de la surface du film ont été observés, jusqu'à l'interface, voir **Figure III. 14 (a-d)**. Compte tenu des arguments des paragraphes précédents, on émet l'hypothèse que les cristaux se forment durant le procédé de pulvérisation, et que le faisceau d'ions Ga^+ au FIB apporte suffisamment d'énergie pour la croissance de tels cristaux.

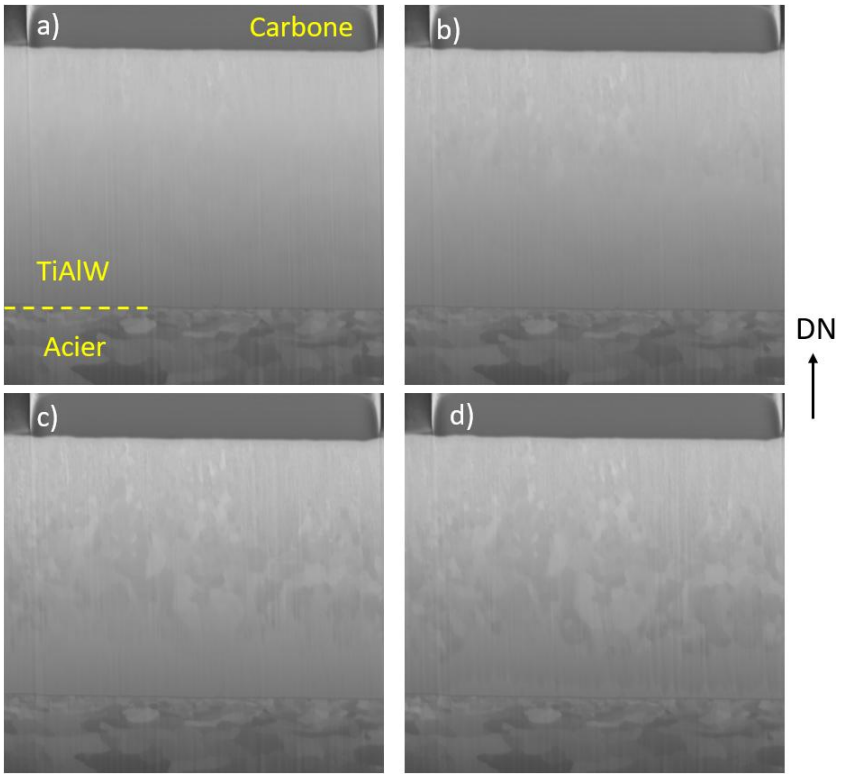


Figure III. 14 : micrographies MEB SE InLens d'une section transverse du film X65_TiAlW-4 découpé par FIB. Les quatre images ont été prises à des profondeurs croissantes de coupe entre **a)** et **d)**.

III.1.8 Conclusion partielle

Pour conclure sur cette partie, les résultats montrent qu'à chaque rotation, une bicouche est formée au cours du processus de pulvérisation. Compte tenu des conditions cinétiques de croissance, les adatomes qui se condensent n'ont pas l'opportunité de diffuser sur de longues distances. Cela explique ainsi leur accumulation et la formation de couches lorsque l'échantillon se retrouve tour à tour devant chaque cathode. De par un point de fusion élevé (T_f = 3420°C), la diffusivité du tungstène est faible pour nos conditions PVD (température flottante). Les diffusions tungstène-aluminium et tungstène-titane sont d'autant plus entravées, comparativement à la diffusion titane-aluminium, ce qui justifie l'apparition de couches riches en W, se formant face à la cathode en W, alternativement aux couches pauvres en W, se formant face aux cathodes en Ti et Al. Cette couche pauvre en W cristallise, bien que les domaines soient de l'ordre du nanomètre dans la direction normale DN. A l'inverse, il est possible que lors de la condensation du tungstène, en raison d'un grenaillage atomique, les atomes de W (Z = 74) désordonnent la structure cristalline de Ti_3Al (Z = 22 et Z = 13, respectivement) sur laquelle ils se déposent, conduisant à une couche semi-cristalline lorsque les substrats sont en face de la cible en W.

Le phénomène de pics satellites provient d'une action conjointe de la diffraction d'un plan cristallographique – ici le plan basal (0002) – avec une convolution périodique d'un motif suivant la direction DN. Motif qui dans notre cas correspond à l'interface entre bicouche, en considérant une bicouche comme étant une couche A riche en Ti_3Al cristalline et une couche B riche en W semi-cristallin. L'épaisseur de bicouche mesurée, Λ, est en moyenne égale à 2,7 nm, soit un domaine cristallin possédant une épaisseur proche de 2 nm. La période de bicouche semble être sensible à la distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$ ainsi qu'à la composition chimique du film, et au flux atomique pulvérisé à chaque rotation.

III.2 Adhérence et morphologie des films TiAlW

L'adhésion décrit les différents mécanismes physico-chimiques qui assurent la cohésion de l'interface entre deux matériaux, tandis que l'adhérence caractérise la résistance à la rupture de cette interface **[80]**. L'adhérence des films est un aspect critique dans ses divers domaines d'utilisation, et implique deux comportements mécaniques. Cela est influencé par l'interaction entre le film et le substrat au niveau de l'interface, qui est appelé l'adhérence du film au substrat. Également, la cohésion de masse, qui concerne la résistance interne ou bien les forces de cohésion au sein du film lui-même est importante.

Les films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ ont été réalisés en employant la machine à configuration colinéaire PVD-CC en reprenant les mêmes paramètres expérimentaux que dans les travaux de Lakdhar et al. **[11]**, dans lesquels les auteurs utilisent un substrat en acier 100C6, principalement perlitique. Durant la présente thèse, suite au procédé de pulvérisation, des problèmes d'adhérences ont été observés, et ce uniquement lorsque le substrat est en acier ferritique API 5L X65. Cette section est dédiée à la compréhension de ces problèmes d'adhérence, dans l'objectif d'en déterminer la cause afin de proposer des solutions.

III.2.1 Aspect macroscopique des films

La **Figure III. 15** présente l'aspect de surface de divers films X65_TiAlW, montrant des dégradations macroscopiques du film à l'issue du procédé de pulvérisation. Les principales caractéristiques observables à l'œil nu sont de la délamination et de l'écaillage sur des surfaces importantes. Comme brièvement exposé dans le **Chapitre II**, deux états de surface ont été testés pour les substrats en acier API 5L X65 : jusqu'au P1200 (15µm SiC) et jusqu'au 1 µm diamant. Ces conditions sont ajoutées à chaque image de la **Figure III. 15**. En comparant les aspects de surfaces caractérisés par de l'écaillage, par exemple **Figure III. 15 b)** et **Figure III. 15 d)** ainsi que les aspects caractérisés par de la délamination, **Figure III. 15 b)** et **Figure III. 15 e)** pour des conditions différentes de polissage, il est difficile de faire un lien direct entre la rugosité du substrat en acier API 5L X65 et l'adhérence film/substrat.

Cet aspect macroscopique lié à un problème d'adhérence des films est observé juste après le procédé de pulvérisation cathodique, lors de la sortie des échantillons. A noter que ces aspects sont remarqués uniquement lorsque les films TiAlW sont élaborés sur des substrats en acier API 5L X65, et ne concernent pas les films se développant sur des substrats en Si <100> ou verre SiO_2. Cela montre que l'adhérence du film, à savoir l'énergie de cohésion de l'interface, ou bien les valeurs de contraintes internes au niveau de l'interface, varient en fonction de la combinaison film-substrat.

Ces problématiques d'adhérence ont principalement été observées pour les conditions TiAlW-1 à TiAlW-3, lorsque la teneur en W était inférieure à 17 at.%. Les conditions 1 et 2 ont été réalisées à 0,3 Pa alors que les conditions 3 à 5 sont réalisés à 0,35 Pa. Cette augmentation de la pression a pour objectif de diminuer l'énergie des adatomes et limiter l'effet du grenaillage atomique qui provoque l'apparition de contraintes élevées (compression ou traction) dans le film, et qui sont supposées responsables des défaillances d'adhérence. Cet accroissement de la pression a réduit le nombre de films protecteurs sujets à des problèmes d'adhérence et d'aspect de surface, mais certains ont tout de même présenté ce type de dégradation précoce. Nonobstant, ces défauts macroscopiques de délamination et d'écaillage ne se présentent plus

pour les films 4 et 5, lorsque la composition chimique $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ a été obtenue, bien que quelques régions délaminées au niveau des bords des films restent observables, dues à un effet de bord en raison de la géométrie du substrat.

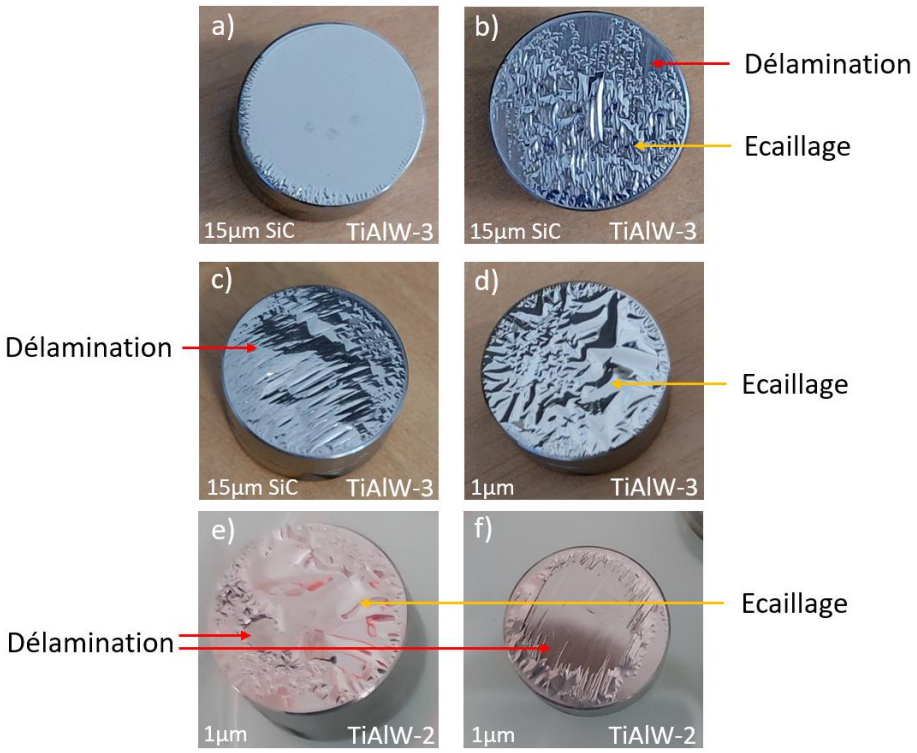


Figure III. 15 : aspect de surface détérioré des films X65_TiAlW **a)** correct, malgré un effet de bord observable ; **b)** écaillage central et délamination ; **c)** délamination ; **d)** délamination marquée ; **e)** délamination et écaillage et **f)** écaillage global.

III.2.2 Adhérence à l'échelle microscopique

III.2.2.1 Aspect de surface du TiAlW

La **Figure III. 16 (a-c)** présente des micrographies MEB illustrant l'aspect de surface de la condition TiAlW-2, pour des films obtenus respectivement sur un substrat en acier API 5L X65, verre SiO_2 et Si <100> monocristallin. Ces trois clichés sont obtenus à un grossissement similaire. A faible grossissement, **Figure III. 16 (a-c)**, le film est dense et toutefois peuplé de défauts de protrusion de dimensions variables. La présence de ces défauts peut s'avérer nocive pour l'adhérence du film en raison d'une discontinuité locale combinée à la présence d'une impureté à l'interface film/substrat, pouvant être un site préférentiel d'amorçage de fissure. De plus, ces défauts accroissent la rugosité de surface du film.

On notera **Figure III. 16 b)** et **c)**, l'apparition de légères « marches », supposées comme étant des bandes de glissement. Les micrographies **Figure III. 16 b)** et **c)** correspondent respectivement à une observation de la surface de film TiAlW-2 sur substrat en verre et Si <100>, qui ont été préalablement rompus à la main. Bien que la surface observée soit située à quelques millimètres de la rupture, ces bandes restent observables.

La **Figure III. 16 d)** montre l'aspect de surface à plus fort grossissement d'un film Verre_TiAlW-4. Cette micrographie démontre que le film est constitué de différents domaines de taille nanométrique. L'objet globulaire sur la **Figure III. 16 a)** est une pollution de l'échantillon, et la région carrée alentour est la pollution au carbone provoquée par le balayage

lors de scans précédents. A noter que les observations présentées **Figure III. 16** sont caractéristiques et représentatives de tous les films TiAlW obtenus dans la thèse.

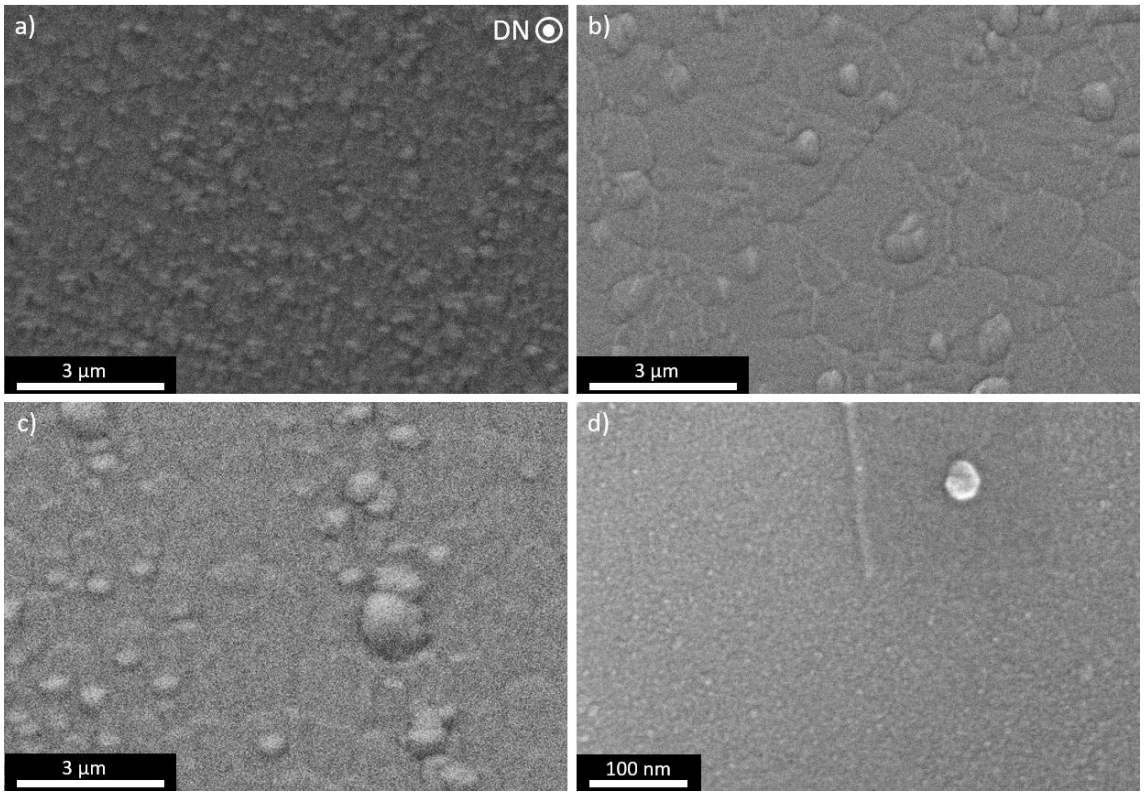


Figure III. 16 : (a-b) micrographies MEB montrant la surface d'un film TiAlW-2 à faible grossissement sur des substrats **a)** en acier API 5L X65 ; **b)** verre SiO_2 et **c)** Si <100>. **d)** vue à plus fort grossissement du film Verre_TiAlW-4 illustrant les nano domaines.

III.2.2.2 Problématique de délamination

La **Figure III. 17** présente l'observation MEB de la délamination d'un film X65_TiAlW-5. Cette perte d'adhérence est observée sur le bord du substrat en acier. La vue à grossissement plus élevé, **Figure III. 17 b)**, permet de visualiser la manière dont rompt le film en raison de contraintes dépassant sa contrainte à rupture, provoquant alors sa délamination. On constate la présence de fissures au niveau du substrat en acier et une altération de sa surface, phénomènes provoqués par la délamination du film TiAlW-5. Les analyses EDX réalisées et dont les diffractogrammes RX sont présentés **Figure III. 17 (c-d)** permettent de confirmer la délamination en identifiant respectivement le substrat en acier et le film TiAlW-5.

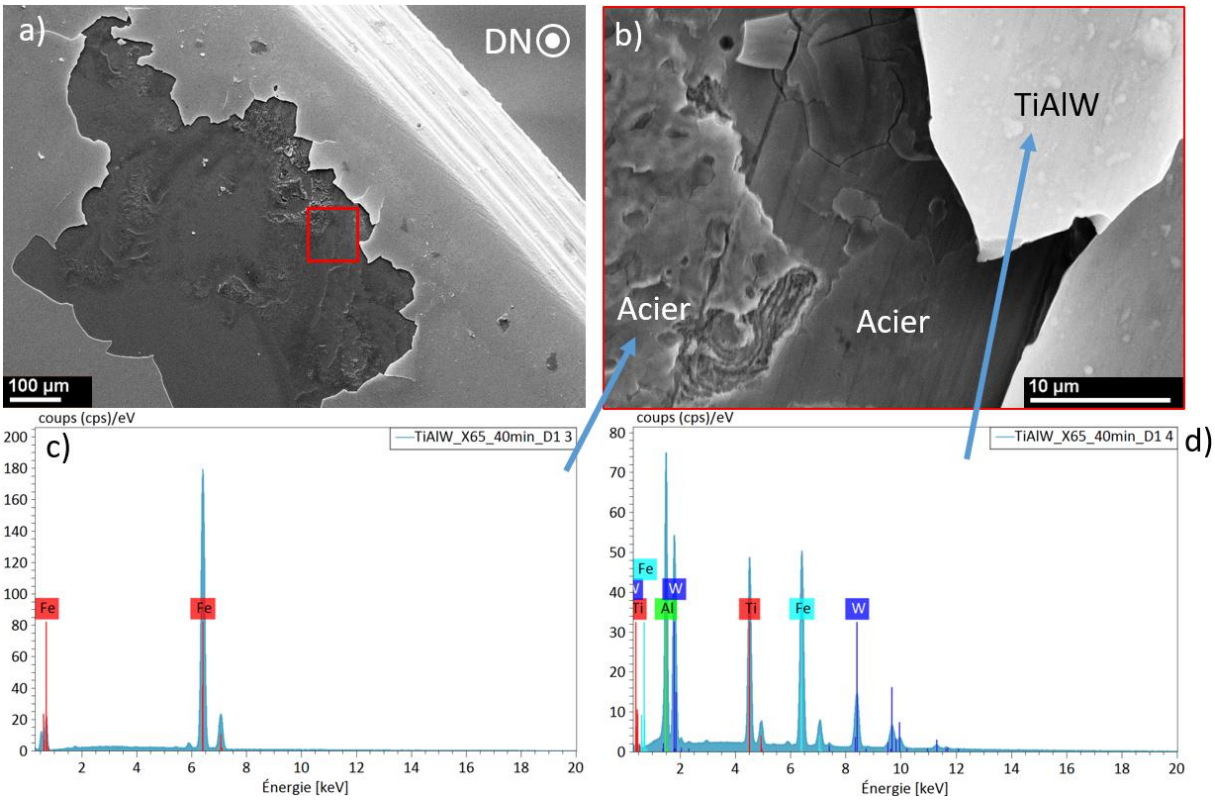


Figure III. 17 : (a-b) micrographie MEB montrant la délamination d'un film X65_TiAlW-5 pour une condition de polissage du substrat en acier jusqu'au diamant 1 µm ; **b)** vue à grossissement plus important ; **(c-d)** spectre EDX correspondant **c)** à l'acier et **d)** au film TiAlW-5.

La **Figure III. 18** présente des micrographies MEB montrant des observations en section transverse d'un film X65_TiAlW-4 après tronçonnage puis polissage jusqu'au diamant 9 µm de la section transverse. La flèche en pointillés jaunes **Figure III. 18** montre la délamination du film, ainsi que la perte de l'interface film/substrat. Cela implique que l'abrasion causée par l'opération de polissage provoque des contraintes mécaniques suffisantes pour initier et propager des fissures le long de l'interface substrat/film, provoquant à terme un arrachement du film et donc sa délamination. L'observation à grossissement plus important, **Figure III. 18 b)**, montre l'existence de fissures au sein du volume du film, qui peuvent provenir de l'abrasion et des contraintes mécaniques lors du polissage. Ou bien, la délamination du film peut provoquer une courbure causant une déformation trop importante et conduisant à la fissuration. En outre, cela montre des problématiques de fissuration de long de l'interface film/substrat, mais également au sein du film.

La **Figure III. 18 c)** montre un faciès de rupture en section transverse, car le film a rompu sous l'effet du polissage mécanique, comme cela est illustré **Figure III. 19**. Le faciès de rupture présenté **Figure III. 18 c)** montre un film dense, non colonnaire et dépourvu de porosités dans le volume. Il est également possible d'apercevoir un défaut de protrusion sur la partie droite.

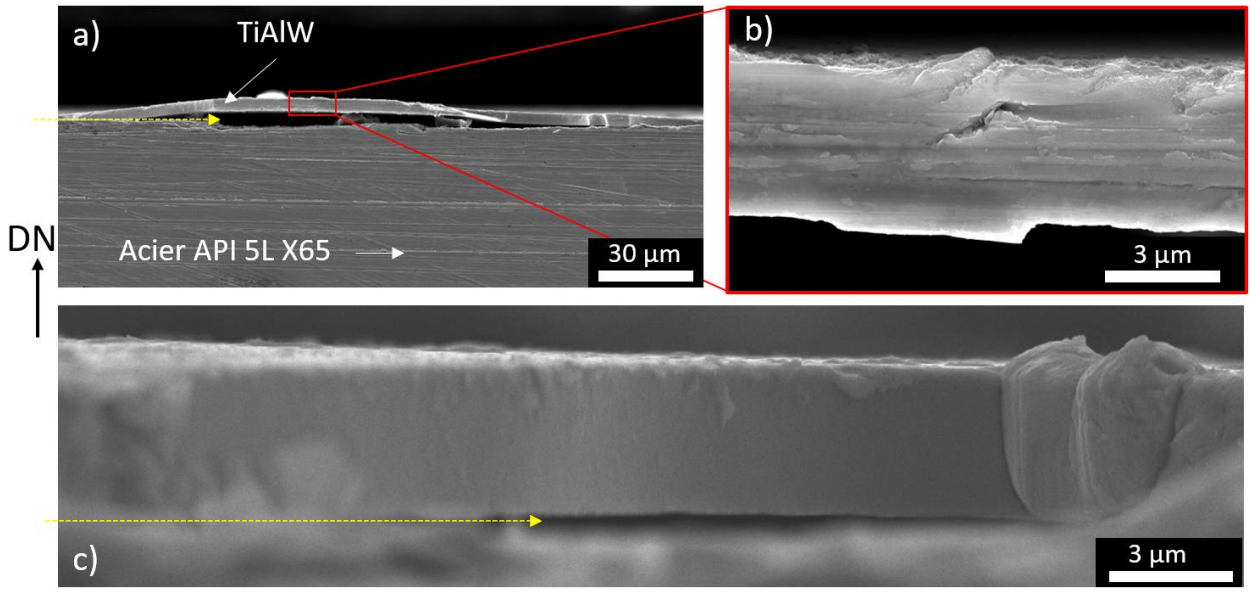


Figure III. 18 : micrographies MEB en section transverse d'un film X65_TiAlW-4 **a)** à faible grossissement, zone délaminée ; **b)** à grossissement plus important montrant une fissure dans le film et **c)** faciès de rupture montrant une décohésion de l'interface film/substrat ainsi qu'un défaut de protrusion nodule. Les flèches en pointillés jaunes indiquent la perte de l'interface film/substrat.

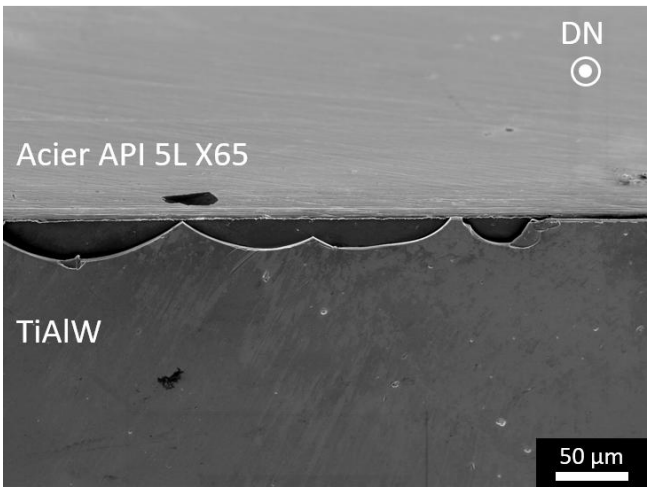


Figure III. 19 : observation MEB après inclinaison à 45° de l'échantillon X65_TiAlW-4 dans la chambre, illustrant l'arrachement du film sous l'effet du polissage mécanique de la section transverse.

Une autre stratégie a été choisie afin de visualiser correctement le film, consistant à effectuer une opération de nickelage avant polissage. L'objectif étant de confiner le film entre le substrat et une couche de Ni, afin de le maintenir et d'éviter son arrachement lors du polissage. Après de nombreuses tentatives infructueuses de nickelage électrolytique, une alternative a été d'enrober avec une résine à chaud la face qui correspond à la section transverse.

La **Figure III. 20** montre une vue en section transverse du film X65_ TiAlW-4 enrobé à chaud avec une résine PolyFast, suivi d'une étape de polissage jusqu'au diamant 9 µm. On constate la présence de résine qui s'est incorporée entre le substrat et le film, preuve d'une délamination du film déjà présente. De plus, une fissure dans l'épaisseur est remarquée, fissure ayant pu se former avant ou durant l'étape d'enrobage à chaud. A noter que la fissure ne traverse pas directement les deux extrémités du film, avec une déviation de sa trajectoire au centre du film.

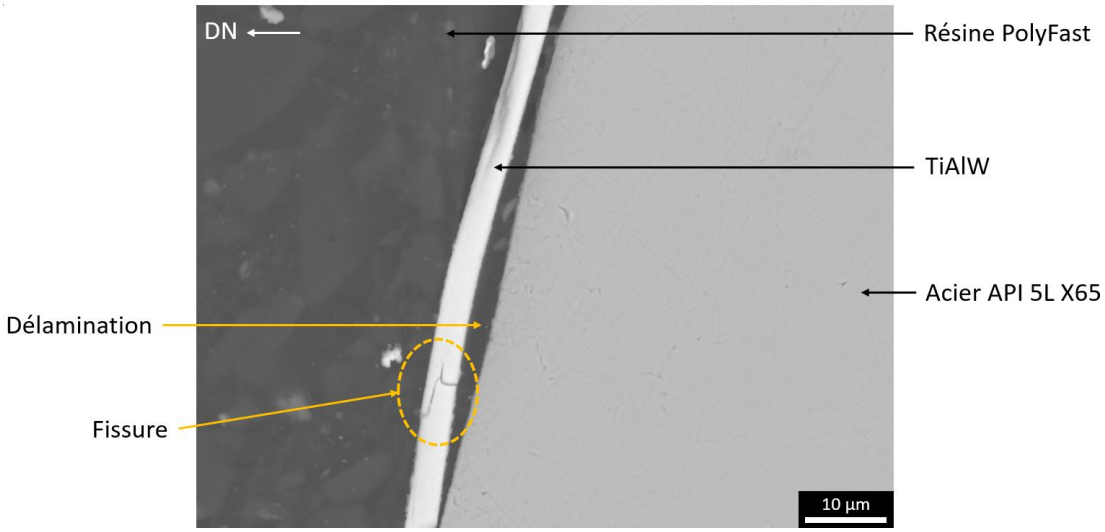


Figure III. 20 : observation MEB en section transverse d'un film X65_TiAlW-4 enrobé à chaud (PolyFast).

Afin de comprendre l'origine de telles délaminations, les paragraphes suivants se penchent sur l'analyse du faciès de rupture des films TiAlW, dans l'objectif d'identifier les modes de fissuration et la manière dont se propagent les fissures.

III.2.2.3 Fissuration des films TiAlW

Les échantillons ont été rompus à la main, ce qui correspond à une situation de flexion 3 points avec le substrat en compression et le film en traction. Cela diffère de situations « classiques » lors d'essais normalisés où le site d'amorçage est plus facile à identifier. Toutefois, les différents mécanismes d'accommodation de la déformation plastique et de fissuration qui seront ici discutés convergent vers un comportement mécanique appartenant à un verre métallique.

La **Figure III. 21** présente des clichés MEB montrant des faciès de rupture de la section transverse de film Si_TiAlW-3. La **Figure III. 21 a)** et **c)** montrent deux exemples de fissures se propageant le long de l'interface entre le film et le substrat avec une vue à grandissement plus important **Figure III. 21 b)** et **d)**. Les observations MEB **Figure III. 21 (a-b)** montrent un aspect strié, à la fois pour le substrat en Si et le film TiAlW, ce qui diffère de la situation **Figure III. 21 (a-b)**, caractérisée par un aspect lisse et homogène autour de l'interface rompue.

Dans un premier temps, d'après la revue de Greer et al. **[113]**, l'aspect lisse **Figure III. 21 (c-d)** se localise aux premières étapes du glissement des bandes de cisaillement, et donc dans les régions proches de l'amorçage de fissure **[114]**. On peut donc supposer que le site d'amorçage ici est l'interface film/substrat. L'inclinaison de la fissure à 45° de la direction de sollicitation en traction, **Figure III. 21 (c-d)**, est un aspect caractéristique du cisaillement. La **Figure III. 21 e)** montre l'extrémité du cisaillement, du côté interface substrat/film. Ce cliché MEB illustre l'aspect rugueux caractérisé par des « veines » au sein du matériau (flèche orange), contrairement à l'aspect lisse et brillant (flèche bleue) en bordure – conformément aux résultats de Han et al. **[113]**. Ces particularités d'accommodation de la déformation plastique par cisaillement démontrent ici un comportement qui s'apparente à un verre métallique plutôt ductile (relativement à la « ductilité » d'un verre métallique).

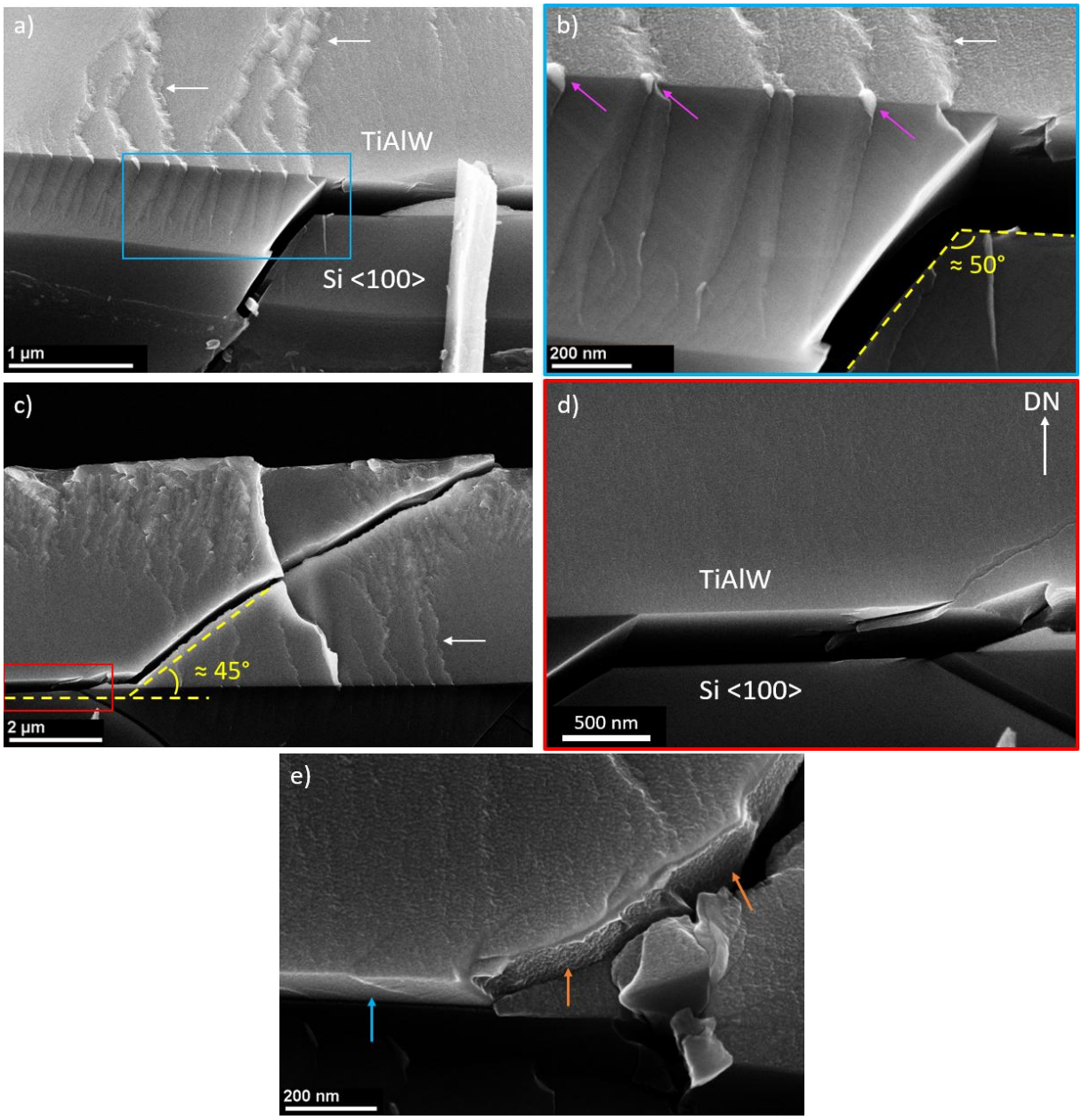


Figure III. 21 : clichés MEB de faciès de rupture montrant la section transverse du film Si_TiAlW-3 rompu à la main montrant deux fissurations de l'interface film/substrat. **(a-b)** fissure originaire du substrat stoppée et se propageant le long de l'interface ; **(c-d)** fissure à 45° indiquant le cisaillement du film ; **e)** extrémité du cisaillement à plus fort grossissement.

On constate **Figure III. 21 (a-b)** des reliefs qui s'apparentent à des plans {110} de clivage du Si <100> car perpendiculaires aux plans (100) qui sont parallèles à la surface. Au niveau de l'interface film/substrat, on constate une certaine continuité entre les plans de clivage du Si et les bandes formées dans le film (flèche blanche), qui laissent apparaître un objet à forme globulaire (flèche magenta), **Figure III. 21 (a-b)**. Il est difficile d'estimer si ces bandes correspondent à des bandes de cisaillement **[113-116]**, ou bien à la combinaison hackle/ridge d'un verre métallique fragile **[117]**.

La **Figure III. 22 a)** montre un autre cliché MEB présentant le faciès de rupture en section transverse d'un film Si_TiAlW-2 et la **Figure III. 22 (b-d)** révèle des vues à plus fort grossissement qui correspondent respectivement au rectangle rouge, bleu et jaune. Sur la **Figure III. 22 a)**, le rectangle en pointillés vert illustre une surface lisse et dépourvue de bandes proche de l'interface substrat/film.

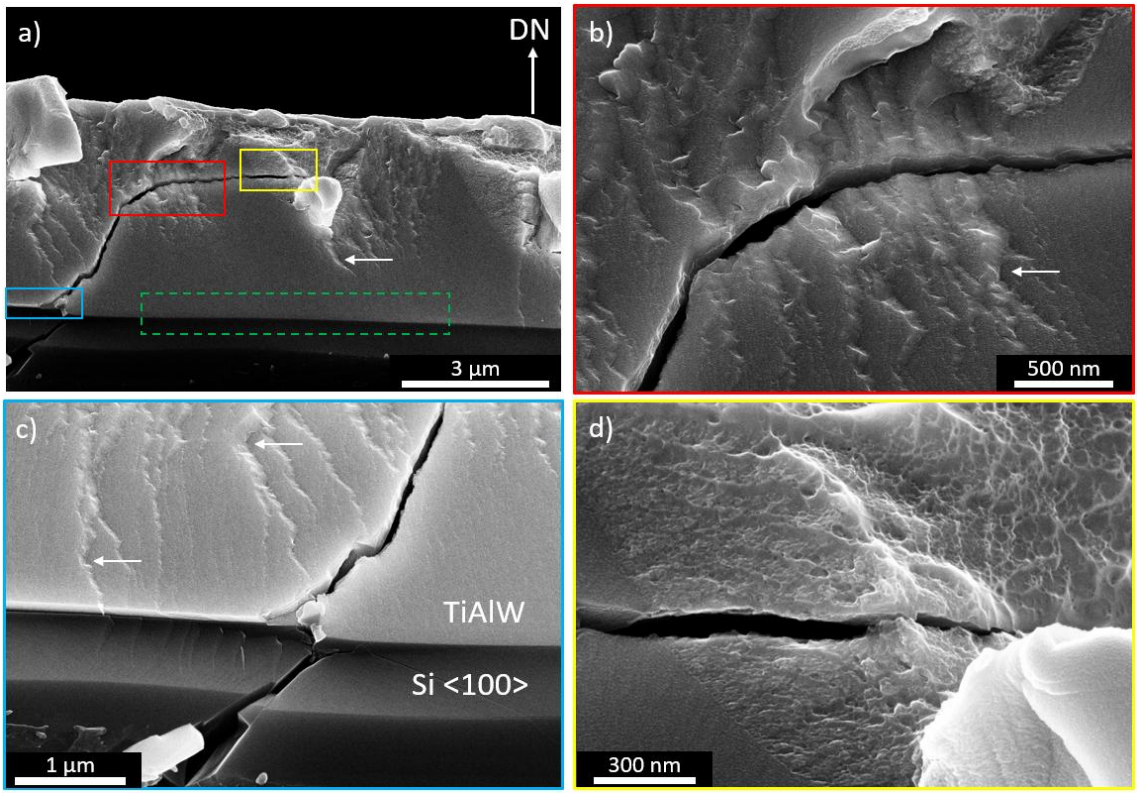


Figure III. 22 : clichés MEB montrant le faciès de rupture d'un film Si_TiAlW-2 rompu à la main. **a)** vue globale ; **(b-d)** sélection à plus fort grossissement illustrant **(b-c)** courbure de la fissure et formation de bandes et **d)** aspect de veine autour de la fissure.

Dans le cas extrême des matériaux fragiles, la déformation plastique provoque immédiatement la fissuration du matériau. Les différentes courbures et changements de pente de la fissure, **Figure III. 22**, sont des aspects qui appuient le caractère ductile du film TiAlW. De plus, on constate sur la partie supérieure droite de la **Figure III. 22 b)** la présence de « veines », ainsi que des cupules qui s'estompent et sont de nouveau observables sur la partie droite de la **Figure III. 22 d)**.

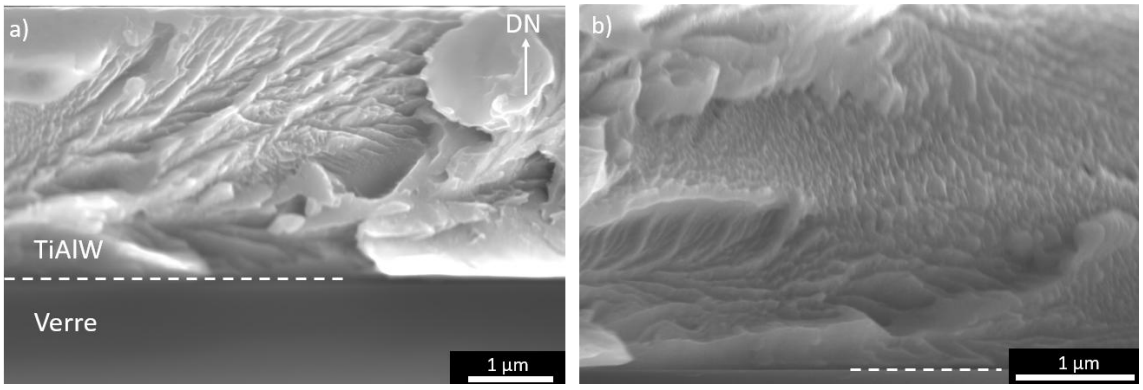


Figure III. 23 : cliché MEB d'un film Verre_TiAlW-4 montrant le faciès de rupture en section transverse illustrant **a)** veines grossières et objet globulaire et **b)** veines de taille hétérogène.

A noter que les caractéristiques des faciès de rupture évoquées précédemment sont observées pour les films TiAlW obtenus sur des substrats en verre et en Si <100>. Analyser un faciès de rupture d'un film TiAlW déposé sur un substrat en acier est plus délicat, toutefois les micrographies obtenues démontrent des résultats similaires. Ainsi, aucun effet relatif au substrat n'est observé quant aux mécanismes de déformation du film TiAlW. On retiendra

toutefois qu'une fissuration plus importante est observée pour des substrats en acier et en Si <100> comparativement à une interface de meilleure qualité pour des substrats en verre.

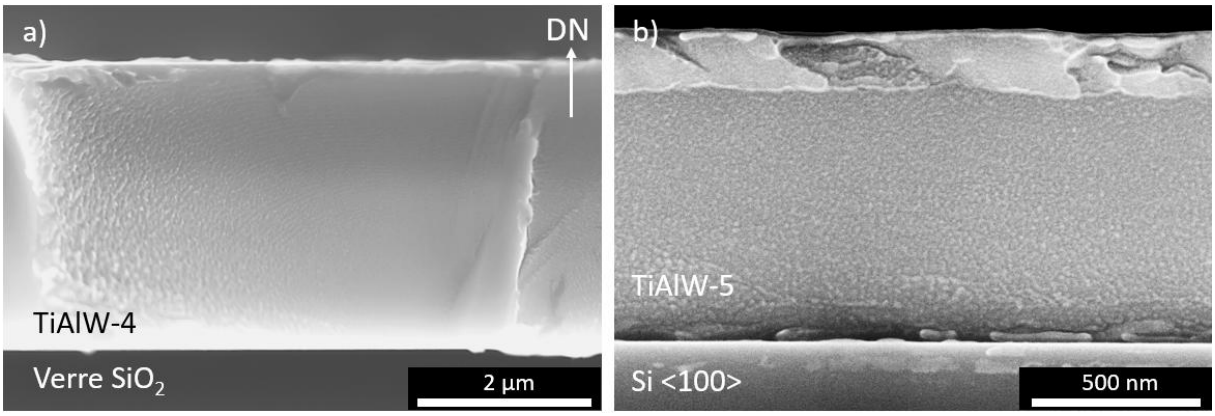


Figure III. 24 : cliché MEB montrant un faciès de rupture **a)** Verre_TiAlW-4 et **b)** Si_TiAlW-5. Un effet de bord est notable à l'extrémité supérieure du film.

Les films TiAlW semblent accommoder la déformation plastique de la même manière que certains verres métalliques. Ceci peut expliquer les pertes d'adhérence observées, en raison de contraintes à l'interface élevées favorisant l'amorçage de fissures, combinées à l'absence de mécanismes d'arrêt de fissures dans le film TiAlW. Des problématiques de fissuration le long de l'interface film/substrat soulèvent une question liée à l'adhésion, et les fissures dans le volume du film une question de cohésion.

A présent que les principaux résultats liés à l'adhérence des films TiAlW ont été exposés, les paragraphes suivants s'orientent sur la discussion de l'adhérence des films.

III.2.3 Discussion – adhérence des films

Tout d'abord, de nombreuses irrégularités de type protrusion ont été observés sur les micrographies MEB de la surface des films TiAlW, **Figure III. 16 (a-c)**. Ces défauts peuvent être nocifs pour l'adhérence du film, bien qu'aucun site préférentiel d'amorçage de fissures n'ait été observé au niveau de ces défauts en analysant les faciès de rupture.

III.2.3.1 Contraintes internes

D'après les travaux de Teixera **[118]**, une délamination d'un film produit par PVD est provoquée par un film sous contraintes internes de traction, combiné à une énergie d'interface faible. A l'inverse, l'écaillage serait provoqué par un film sous contraintes internes de compression. Cependant, les observations macroscopiques présentées **Figure III. 15 b)** et **Figure III. 15 e)** montrent que certains échantillons possèdent un aspect caractéristique de la délamination et de l'écaillage simultanément. Bien que les valeurs de contraintes résiduelles puissent varier en fonction des conditions d'élaborations, du substrat, ainsi que du matériau déposé et de son épaisseur, il est surprenant de voir deux états de contraintes différents pour des mêmes conditions, substrats, chimie et épaisseur de film TiAlW.

Les contraintes internes à l'issue du procédé PVD sont la somme des contraintes internes intrinsèques, provoquées par le bombardement des adatomes, et des contraintes thermiques, notamment lors du refroidissement des échantillons **[119, 120]**. Dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron, la température flottante peut atteindre 100°C **[32]**. Les contraintes

thermiques restent minoritaires devant les contraintes internes provoquées par le grenaillage des adatomes lors de leur condensation. A noter que comparativement au titane (Z = 22) et à l'aluminium (Z = 13), le tungstène (Z = 74) est un élément lourd et massif. Ce dernier provoque un effet de grenaillage bien plus important, ce qui peut accentuer le niveau de contraintes internes dans le film ainsi qu'au niveau de l'interface.

Comme démontré par Peng et al. **[120]** sur des films à haute entropie AlCrSiTiZr, augmenter négativement la polarisation du substrat de 0 à -150 V peut provoquer une transition de contraintes internes de traction vers des contraintes internes de compression et une densification du film. Comme exposé **Chapitre II**, durant les dépôts TiAlW de la thèse, une polarisation négative du substrat est effectuée pendant les 5 premières minutes du dépôt, susceptible d'accroître le niveau de contraintes internes. Cette polarisation s'effectue de -200 W à 0W en 5 min par marche de 40 W/min. En reprenant les résultats de Peng et al. **[120]** on peut donc ici supposer qu'il s'effectuerait progressivement une transition de premières bicouches TiAlW en contraintes de compression vers des bicouches en contraintes de traction lors de la croissance du film. Ceci permet donc d'ajouter des éléments de réponses quant à l'observation de la rupture de certains films par délamination (traction) et d'autres par écaillage (compression).

Les problèmes d'adhérence macroscopique évoqués précédemment, **Figure III. 15**, se manifestent lorsque les films TiAlW sont élaborés sur des substrats en acier API 5L X65, et ce pour les deux états de rugosité testés. Toutefois, à noter que ces problématiques ne concernent pas les situations où un substrat en Si <100> ou verre sont employés. Le niveau de contraintes internes semble donc être un facteur suffisant à la rupture de l'interface film/substrat.

III.2.3.2 Fissuration et déformation plastique des films

Après rupture de l'interface, liée à l'adhérence du film, les fissures se propagent facilement dans le film, ce qui est associé à son absence d'accommodation de la déformation plastique, comme observé à partir des sections transverses et clichés MEB. Ce comportement est attribué à leur structure partiellement amorphe démontrée dans les sections précédentes et se traduisant d'ailleurs par des faciès de rupture caractéristiques des verres métalliques amorphes **[113-116]**.

Comme démontré par Wang et al. **[116]**, le domaine de déformation plastique de certains verres métalliques est presque inexistant, conduisant à une rupture fragile brutale. Cela a été expliqué par Greer et al. **[113]** dans une revue scientifique : là où les matériaux cristallins peuvent accommoder la déformation plastique par écrouissage, les rendant d'ailleurs encore plus résistant à la déformation plastique, l'absence d'ordre à grande distance des verres métalliques rend cette particularité impossible. L'accommodation de la déformation plastique dans les verres métalliques se fait par la formation de bandes de glissement, en amont de l'amorçage de la fissure, et ces bandes peuvent se déplacer dans le matériau. Ainsi, compte tenu des données littéraires, les bandes indiquées par des flèches blanches sur les **Figure III. 21** et **Figure III. 22** peuvent être attribuées à des bandes de glissement **[113-116]**. Cette hypothèse est également appuyée par l'observation de veines s'écoulant, notamment observables sur les faciès **Figure III. 22 d)** et **Figure III. 23**. Par ailleurs, loin du point de rupture, des bandes de glissement sont observées en surface, comme illustré **Figure III. 16 b)** et **Figure III. 16 c)**, ce qui renforce les propos précédents. D'après la littérature, ces motifs de bandes de glissement et de veines sont donc caractéristiques d'une rupture par cisaillement **[114, 121]**, traduisant une certaine ductilité des verres métalliques.

III.2.4 Conclusion partielle

Les paragraphes de cette section ont exposé des problèmes d'adhérences des films TiAlW observés macroscopiquement dans le cas de substrats en acier API 5L X65. Des investigations au MEB de l'aspect de surface, l'intégrité du film et la qualité de l'interface film/substrat ont été menées.

Les résultats montrent que les films TiAlW présentent des aspects caractéristiques de la fissuration et rupture d'un verre métallique. Ces films possèdent une certaine ductilité en raison de l'activation de différents mécanismes permettant d'accommoder la déformation plastique sans provoquer de rupture brutale. Ceci peut être dû à leur caractère partiellement amorphe (partiellement cristallin). Toutefois, les faciès montrent que les films TiAlW appartiennent à une classe de matériau très fragile, où l'amorçage de fissures d'interface est critique pour l'adhérence du film car ce dernier n'a presque aucun mécanisme d'arrêt de fissures et d'accommodation de la déformation plastique. On émet alors l'hypothèse que les pertes d'adhérences observées macroscopiquement proviennent de contraintes internes trop élevées, particulièrement au niveau de l'interface film/substrat, et en raison de l'absence d'accommodation de la déformation plastique, cela provoque sa délamination.

III.3 Conclusions du Chapitre III

Pour conclure, ce chapitre est dédié à la caractérisation, l'étude microstructurale et l'estimation de l'adhérence de films TiAlW élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron, dans l'objectif initial de les employer comme barrière à hydrogène. Ces derniers ont été obtenus sur trois types de substrats, à savoir du verre SiO_2, du silicium monocristallin <100> et de l'acier polycristallin API 5L X65 dans la machine PVD à configuration colinéaire (PVD-CC). Ces différents substrats plans sont employés pour les diverses caractérisations microstructurales et morphologiques.

Les analyses DRX ont permis de mettre en avant que les films TiAlW sont composés de nano couches de densité électronique différentes. Cet arrangement de couches provoque une modulation de la composition chimique et/ou du paramètre de maille, périodiquement dans l'épaisseur. Ainsi, sous certaines conditions expérimentales en DRX, ce matériau engendre l'apparition de pics de diffraction spécifiques, dénommés pics satellites. L'espacement entre chaque pic est directement dépendant de l'espacement périodique de bicouches nanométriques. La période Λ calculée par DRX est comparée à celle issue de la littérature sur les observations au MET Haute Résolution, ainsi que celle obtenue macroscopiquement via une mesure d'épaisseur totale, ramenée au nombre de rotation pendant le procédé. Ces trois méthodes permettent d'obtenir une période de bicouche correspondant en moyenne à l'épaisseur de film déposé à chaque rotation du porte-substrat durant le dépôt. Ainsi, à chaque rotation, une bicouche est formée, composée d'une couche riche en W semi-cristallin, et d'une couche riche en Ti_3Al et cristallisant suivant une symétrie hcp. On remarque que ces pics satellites s'observent de manière à avoir le pic d'ordre 0 sur la réflexion n = 1 et n = 2 du plan basal

(0002) de Ti_3Al. En outre, les films de TiAlW sont considérés partiellement cristallins (partiellement amorphes).

Les observations MEB de surface révèlent des domaines témoignant de la rugosité du film, avec quelques défauts de croissance par protrusions. Concernant les observations en section transverses, les films TiAlW sont denses et non colonnaires, dépourvus de cavités et de porosités. Les faciès de rupture analysés possèdent des caractéristiques appartenant à une réponse d'un verre métallique, qui possède alors très peu de mécanismes de déformation plastique. Les contraintes internes du film, induites par le processus de grenaillage atomique lors de la pulvérisation, ont été supposées suffisamment élevées pour engendrer une déformation plastique, provoquant alors la délamination du film TiAlW. Ces problématiques sont observées lors de l'utilisation de substrats en acier API 5L X65, qui témoignent d'une mauvaise adhérence pour cette combinaison film/substrat.

Ces problématiques sont critiques pour une l'utilisation de tels films comme barrières à hydrogène. Il est important de noter que ces dépôts ont été effectués en fin de première année de thèse, et celle-ci n'avait pas vocation à ajuster les paramètres expérimentaux afin de développer une barrière à hydrogène par PVD, car ces travaux sur le TiAlW ont fait l'objet d'une précédente thèse. Nos conditions expérimentales de croissance des films TiAlW se basaient sur les travaux de Lakdhar et al. **[11]** qui ont déposé de tels films en employant comme substrats un acier 100C6, là où un acier API 5L X65 est employé dans la présente thèse. Il n'était pas possible d'effectuer des manipulations visant à estimer l'adhérence du film TiAlW pour ces deux substrats en acier. En dépit de cela, à partir de l'expertise accumulée au cours de la thèse, on peut suggérer que l'application d'une couche d'adhérence, par exemple en Ti, devrait améliorer l'adhérence du TiAlW sur le substrat en acier API 5L X65, problème critique pour son rôle de barrière à hydrogène.

Compte tenu des problèmes d'adhérences rencontrés sur ces films survenus pour des dépôts obtenus en milieu de première année de thèse, il a été décidé d'opter pour l'emploi d'un autre film barrière à hydrogène, le nitrure de titane aluminium, (Ti,Al)N. Ce film a été introduit dans le **Chapitre I** et une analyse fine de sa microstructure et texture cristallographique pour différentes conditions expérimentales et géométriques de croissance est présentée dans le **Chapitre IV**.

Chapitre IV : Effet de la géométrie et des paramètres PVD sur le développement morphologique et cristallographique de films (Ti,Al)N

Les films (Ti,Al)N produits par PVD figurent parmi les candidats les plus prometteurs pour des applications de barrière à hydrogène en raison de facteurs d'atténuation de perméation (PRF) extrêmement élevés **[15,26]**. Dans le cadre de la thèse, le $(Ti_{40},Al_{10})N_{50}$ est la seconde chimie de film choisie. Cela s'inscrit dans l'objectif initial d'appliquer ces films protecteurs en surface d'éprouvettes cylindriques de fatigue pour faire des essais de fatigue traction-traction in-situ en chargement d'hydrogène par voie électrolytique. Une partie de la thèse a donc été consacrée à l'obtention de films protecteurs (Ti,Al)N sur des éprouvettes cylindriques.

Afin d'effectuer une étude sur la texture cristallographique et la microstructure des films de nitrure de titane aluminium, (Ti,Al)N, des substrats plans de différentes natures sont également employés : verre SiO_2, silicium <100> et acier ferritique de pipeline, bas carbone, API 5L X65. Les films sont obtenus en utilisant deux machines PVD en co-pulvérisation cathodique magnétron à configurations distinctes (voir **Chapitre II**) : une pour laquelle la direction de croissance du film est parallèle à l'axe de rotation du plateau échantillons (configuration colinéaire CC) et une autre où direction de croissance et axe de rotation sont perpendiculaires entre eux (configuration orthogonale CO). Cela s'inscrit dans l'objectif de comparer les mécanismes de germination et croissance afin d'optimiser les conditions d'élaborations et améliorer l'efficacité de la barrière à hydrogène des films.

Cependant, certaines études ont montré une dépendance de la texture cristallographique de films TiN en fonction de la géométrie du procédé, voir **Chapitre I**. Ainsi, l'utilisation de deux machines PVD permettra l'apport d'éléments complémentaires à la littérature. Dans cette optique, dans le **Chapitre IV**, sont premièrement analysées les différences morphologiques et topographiques des films de (Ti,Al)N. Ensuite, les aspects cristallographiques des films seront traités, en accentuant le lien existant entre la géométrie du procédé et la texture du film, souvent appelé « symétrie d'échantillon ». Cela s'effectuera pour plusieurs conditions expérimentales, telles que l'épaisseur et la pression, et ce pour les trois substrats étudiés.

IV.1 Description morphologique des films (Ti,Al)N

Cette section est consacrée à l'étude de la morphologie des films de (Ti,Al)N. L'objectif est de montrer les ressemblances et différences notables en fonction de la configuration, symétrie de rotation et paramètres procédé de la machine PVD utilisée. Les détails concernant ces paramètres expérimentaux, ainsi que les schémas correspondant aux deux machines sont présentés **Chapitre II**. Certaines nomenclatures sont utilisées pour désigner les échantillons. CC-X : configuration colinéaire (CC), condition X et CO-Y : configuration orthogonale (CO), condition Y. Le substrat est spécifié en premier lorsque nécessaire, conduisant au dépôt substrat_CC-X. Se référer au **Chapitre II** pour plus de détails.

IV.1.1 Morphologie : substrats plans

La **Figure IV. 1** regroupe différentes micrographies MEB montrant le faciès de rupture en section transverse de films (Ti,Al)N déposés sur du Si <100> pour les deux machines PVD. La **Figure IV. 1 (a-b)** présente les situations de films obtenus en configuration PVD-CC, tandis que la **Figure IV. 1 (c-e)** montre les situations de films en configuration PVD-CO. Pour ces derniers, l'angle δ résultant du positionnement des échantillons à une hauteur h et à une distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$ est mentionné à titre indicatif. Les échantillons sont positionnés à h ≈ -2,5 cm.

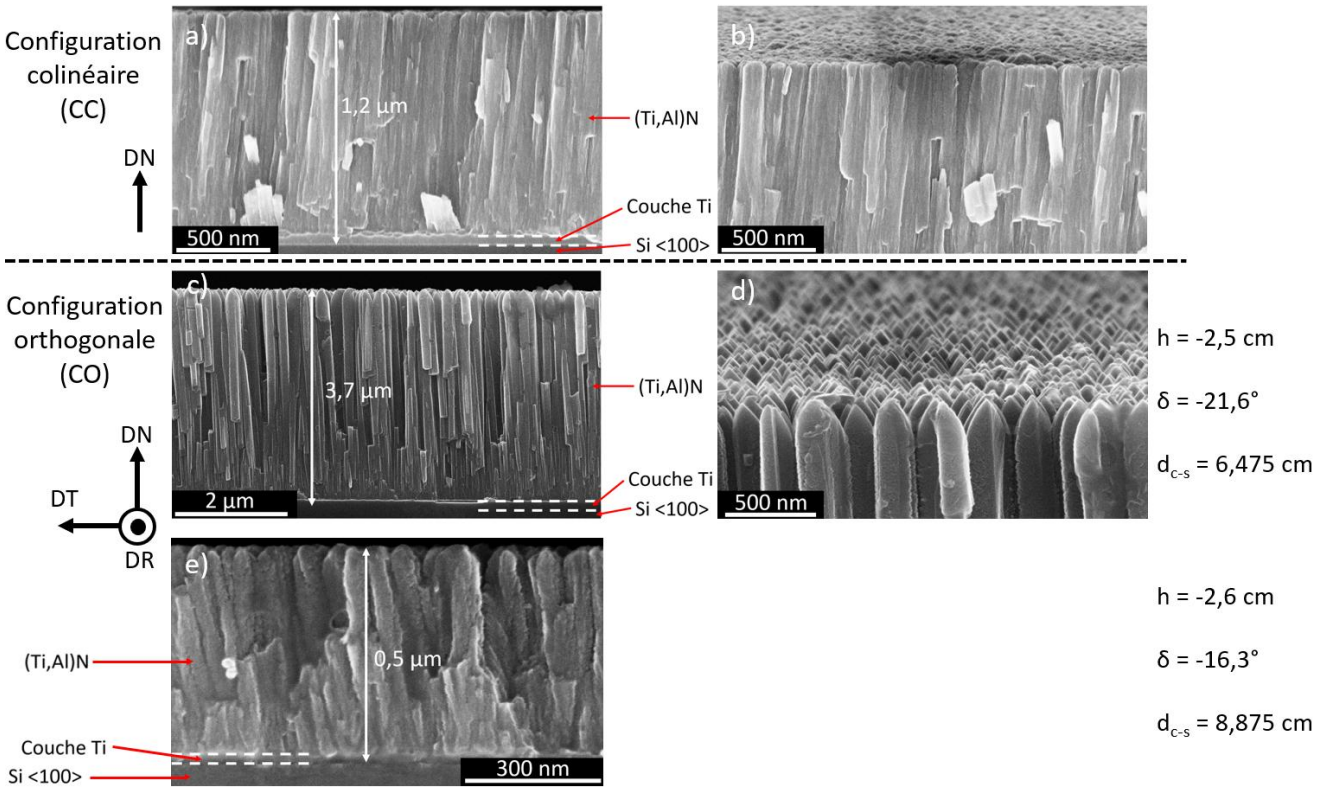


Figure IV. 1 : micrographie MEB montrant les faciès de rupture en section transverse de divers films (Ti,Al)N élaborés sur du Si <100> **(a-b) en** configuration colinéaire pendant 4,5 heures (condition CC-3) ; **(c-d)** en configuration orthogonale pendant 4 heures (condition CO-4) ; **e)** configuration orthogonale pendant 1 heure (condition CO-1).

Une sous-couche de Ti pur est premièrement déposée sur le substrat, dans le but d'améliorer l'adhérence film/substrat et donc l'adhésion du film sur le substrat **[BCAR91, 80]**. La couche d'adhérence en Ti est dense, homogène et sans défauts d'interface, et ce pour tout film (Ti,Al)N obtenu avec les deux machines. Ces caractéristiques sont typiques d'une bonne interface. Cette

couche de Ti possède une épaisseur égale en moyenne à 50 nm pour les films CC, **Figure IV. 1 a)**, et d'environ 40 nm pour les films CO, **Figure IV. 1 c)** et **e)**. Sur la couche de Ti intermédiaire se développe le film de (Ti,Al)N qui est colonnaire, avec des grains légèrement évasés (largeur croissante aux épaisseurs croissantes).

Tous les films de (Ti,Al)N obtenus sur substrats plans possèdent un aspect colonnaire similaire, quels que soient le substrat et l'épaisseur du film, et ce pour toutes les conditions expérimentales testées dans les deux machines PVD utilisées. Le substrat utilisé **Figure IV. 1** est du silicium monocristallin <100>, avec des observations similaires pour les 2 autres substrats plans utilisés : verre SiO_2 et acier API 5L X65. Cependant, des différences sont observées au niveau de l'extrémité supérieure des colonnes. Dans la situation de films de (Ti,Al)N PVD-CC, l'extrémité de surface des colonnes est plutôt arrondie, comme cela est observé **Figure IV. 1 b)**. En revanche, l'extrémité supérieure des colonnes de films (Ti,Al)N PVD-CO est pointue et facettée, **Figure IV. 1 d)**, avec un angle d'environ 55° entre la direction normale (DN) et le plan des facettes.

La **Figure IV. 2** présente des micrographies MEB illustrant l'aspect de surface typique de films (Ti,Al)N déposés sur les trois substrats et dans les machines PVD à configuration : CC, **Figure IV. 2 (a-f)** et CO **Figure IV. 2 (g-o)**. Pour la machine PVD-CO, les hauteurs h respectives et l'angle δ associé sont mentionnés à titre indicatif.

Pour une configuration de dépôt donnée, la morphologie de surface des grains colonnaires de (Ti,Al)N est similaire quel que soit le substrat employé. Cependant, on note un aspect de surface différent en fonction de la machine PVD utilisée. On constate **Figure IV. 2 (a-f)** que les grains colonnaires sont globulaires, équiaxes et de taille homogène en surface dans la machine PVD-CC. A l'inverse, dans la machine PVD-CO, les colonnes sont tronquées par des facettes, **Figure IV. 2 (m-o)**, les pointes des grains pouvant être schématisés comme des pyramides à base triangulaire. Cet aspect facetté, qui est évident après 4h de croissance, est plus difficile à détecter pour une croissance de 1h, **Figure IV. 2 (g-l)**. Bien que des vues à plus fort grossissement soient fournies, **Figure IV. 2 (j-l)**, les facettes ne sont pas parfaitement définies pour un temps de dépôt de 1h dans la machine PVD-CO. On constate donc que les facettes sont plus « planes » lorsque le temps de dépôt (et l'épaisseur du film) augmente. Même si la largeur des colonnes augmente avec l'épaisseur du film – comparer **Figure IV. 2 (d-f)** et **Figure IV. 2 (g-i)** – ces aspects de surface globulaire et équiaxe d'un côté (CC) et pyramidal de l'autre (CO) sont propres aux grains colonnaires de (Ti,Al)N pour chacune des deux machines PVD testées.

Pour la machine PVD-CO, il est intéressant de souligner qu'à faible épaisseur, les pyramides semblent orientées aléatoirement dans le plan (DR,DT) du dépôt, **Figure IV. 2 (g-l)**, ce qui n'est plus le cas à épaisseur plus importante, **Figure IV. 2 (m-o)**. Pour cette seconde situation, les facettes possèdent une orientation spatiale définie, avec une des arêtes entre facettes qui est parallèle à la direction de rotation DR. Pour reprendre un résultat évoqué dans la littérature, **Chapitre I [46]**, cette situation correspond à un alignement dans le plan $\omega \approx 30°$ (formé entre la direction du flux d'atomes et le bord d'une facette). Cela définit la situation d'un sommet de la pyramide orienté vers le flux d'atomes. En outre, le plan (DR,DN) agit comme un plan miroir, imposant ainsi une orientation spatiale aux facettes. Cela est plus évident pour les situations **Figure IV. 2 m)** et **n)**, que pour la situation **Figure IV. 2 o)**, en raison d'un alignement non parfait entre le repère de l'échantillon et celui de la chambre du MEB. On remarque **Figure**

IV. 2 une légère différence de largeur de colonne, provoquée par l'utilisation des divers substrats. Ce point sera traité plus loin dans le document, section IV.1.4.

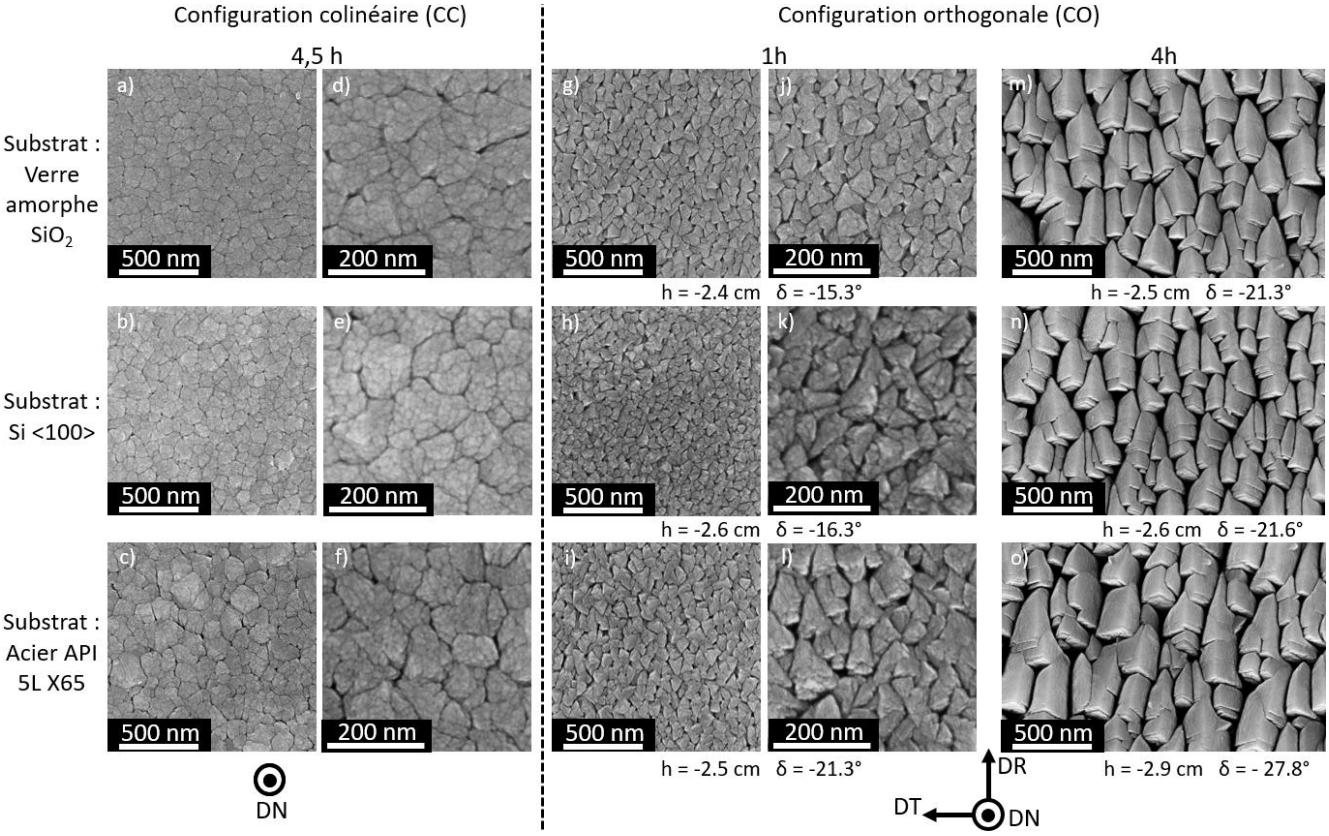


Figure IV. 2 : micrographies MEB illustrant la surface de films de (Ti,Al)N obtenus sur les trois substrats et élaborés avec la machine PVD à **(a-f)** configuration colinéaire pendant 4,5 heures, condition CC-3 ; **(g-l)** configuration orthogonale pendant 1 heure, condition CO-1 et **(m-o)** configuration orthogonale pendant 4 heures, condition CO-4.

Les films de (Ti,Al)N sont colonnaires pour les deux machines PVD utilisées et ce quel que soit le type de substrat plan étudié. L'aspect de surface des colonnes est indépendant du substrat utilisé. Cependant, l'extrémité supérieure des colonnes diffère pour les films obtenus via chacune des deux machines PVD, à savoir un aspect arrondi pour la situation PVD-CC et facetté pour la situation PVD-CO.

IV.1.2 Discussion

IV.1.2.1 Aspects morphologiques des films de (Ti,Al)N

Les différences morphologiques entre les films de (Ti,Al)N PVD-CC et PVD-CO ont été documentées pour diverses catégories de films polycristallins. Les films déposés dans la configuration orthogonale, PVD-CO, **Figure IV. 1 (c-e)**, présentent une structure colonnaire évasée, en forme de V, avec des facettes distinctes à la surface, **Figure IV. 2 (g-o)**, générant une rugosité substantielle de la surface libre. Ces caractéristiques morphologiques sont typiques de films se développant dans la zone T du modèle SZM décrit par Barna **[45]** ou du modèle SZM étendu proposé par Mahieu et al. **[46]**.

En revanche, l'évasement des grains colonnaires de (Ti,Al)N, machine PVD-CC **Figure IV. 1 (a-b)**, est moins prononcé. De plus, la surface de ces grains est plus plane voire relativement arrondie, marquée par des sillons séparant différents grains ou domaines, **Figure IV. 2 (a-f)**. Des aspects de surface similaire à ceux des films de (Ti,Al)N obtenus en configuration colinéaire

sont également observés par Nourolahi et al. **[122]** lors de dépôts PVD en or sur des ailes de Cicadas et également par Hovsepian et al. **[123]** pour des films CrN/NbN réalisés par HiPMS. Les auteurs indiquent un aspect de surface comme étant fait de « choux-fleurs ». D'autres auteurs comme Lewis et al. **[124]**, pour des dépôts CrN/NbN en utilisant une technologie magnétron combinée à un arc cathodique, observent un aspect de surface identique sans employer cette expression. On notera d'ailleurs que la terminologie de « choux-fleurs » est principalement utilisée par Panjan et al. **[125]** pour désigner les défauts de croissance de protrusion lors de croissance de films par PVD, ce qui peut aussi porter à confusion. Par conséquent, l'appellation de chou-fleur sera ici réservée pour la discussion relative aux défauts de protrusion nodules (cf. **Chapitre V**).

Cette architecture de divers domaines colonnaires est en accord avec le modèle SZM proposé par Messier et al. **[126]**. A noter que cet aspect plus arrondi dans la configuration colinéaire pourrait être causé par un bombardement ionique plus intense, conformément aux résultats de Bland et al. **[127]** montrant l'érosion des facettes au profit d'un aspect plus lisse à plus fort bombardement. Les ions impactant la surface du substrat cèderaient une partie de leur énergie cinétique, améliorant ainsi la mobilité des espèces adsorbées voire jusqu'à provoquer leur re-pulvérisation. Ces phénomènes conduisent à une vitesse de croissance moins élevée et un film plus dense, aspects observés pour les films (Ti,Al)N PVD-CC.

IV.1.2.2 Densité et rugosité des films de (Ti,Al)N

Comme exposé dans le paragraphe précédent, les films de (Ti,Al)N PVD-CC semblent posséder un aspect de surface plus dense que les films PVD-CO. Toutefois, cette affirmation peut sembler subjective. Différentes techniques expérimentales existent pour estimer la densité d'un film. Compte tenu des résultats basés sur la littérature et des moyens expérimentaux à disposition, une mesure de la nano dureté du film a été faite pour étudier la densité des films.

La **Figure IV. 3 a)** et la **Figure IV. 3 b)** représentent l'évolution de la nano dureté H et du module d'élasticité E en fonction de l'épaisseur totale des films de (Ti,Al)N. Le losange bleu ainsi que les cercles rouges représentent respectivement des films de (Ti,Al)N obtenus dans la machine PVD-CO à 0,52 Pa et à 0,27 Pa. Aucun effet notable lié à l'épaisseur du film n'est observé.

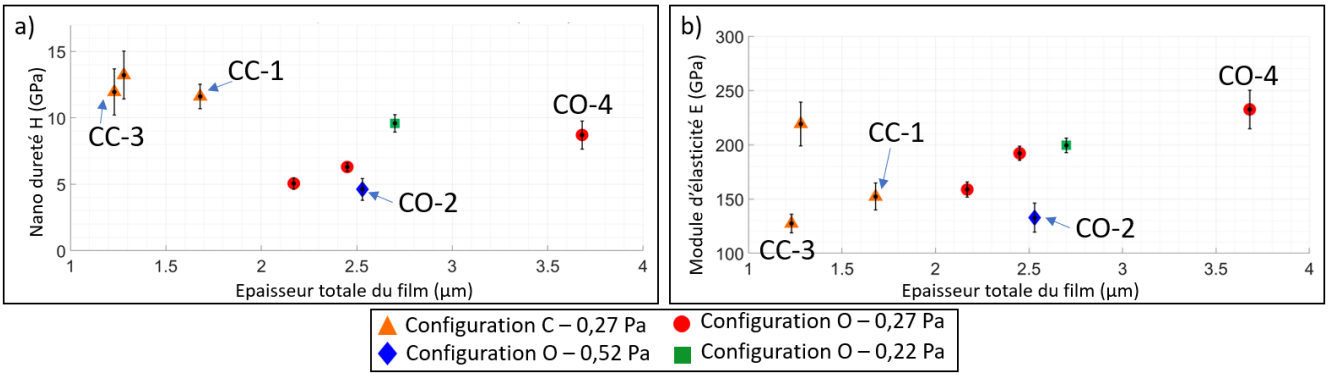


Figure IV. 3 : évolution **a)** de la nano dureté H et **b)** du module d'élasticité E en fonction de l'épaisseur totale de films de (Ti,Al)N déposés sur un substrat en acier API 5L X65.

La **Figure IV. 4** présente différentes micrographies MEB illustrant la surface de films de (Ti,Al)N PVD-CO, **Figure IV. 4 (a-e)**, et PVD-CC, **Figure IV. 4 f)**. Ces clichés sont triés par ordre croissant de dureté mesuré par nano-indentation, suivant les résultats présentés **Figure IV. 3.** Dans la littérature, divers auteurs indiquent qu'un film plus dense possèdera une dureté

plus importante, et donc que mesurer cette grandeur permet une estimation de la densité relative des films. Ce résultat qui semble admis a été reporté par différents auteurs, notamment Karimi et al. **[128]**, puis Rebholz et al. **[129]** et plus récemment Aarik et al. **[130]**. Karimi et al. ainsi que Aarik et al. montrent que le module d'élasticité E est croissant avec la densité du film **[128, 130]**, tandis que Rebholz et al. montrent que la nano dureté H ainsi que E sont proportionnelles à la densité du film étudié **[129]**.

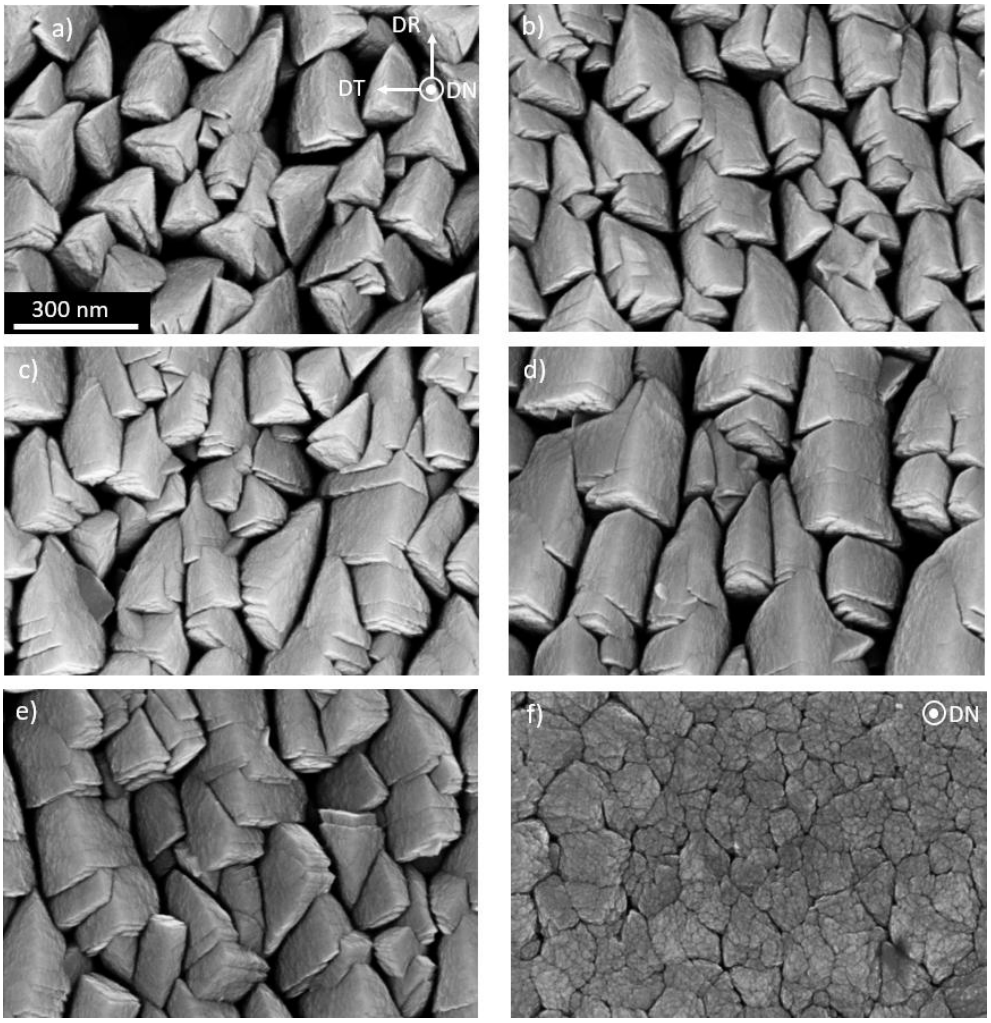


Figure IV. 4 : micrographies MEB de la surface de divers films (Ti,Al)N déposés sur des substrats en acier. **(a-e)** configuration orthogonale : **a)** condition CO-2 – 0,52 Pa ; **b)** condition CO-5 – 0,27 Pa ; **c)** condition CO-6 – 0,27 Pa ; **d)** condition CO-4 – 0,27 Pa ; **e)** condition CO-10 – 0,22 Pa et **f)** configuration colinéaire, condition CC-3. Les valeurs de dureté sont croissantes de **a)** à **f)**. Même échelle pour tous les clichés MEB.

Ainsi, en reprenant d'un côté les résultats de Rebholz et al. **[129]**, liés aux valeurs de nano dureté H, les films obtenus avec la machine PVD-CC seraient les plus denses, car possédant une dureté H plus élevée **Figure IV. 3 a)**. En se basant sur ces résultats de la littérature, un tel raisonnement a été suivi pour justifier la diminution de la pression de 0,52 Pa à 0,27 Pa puis à 0,22 Pa dans la machine PVD-CO, afin d'égaler la densité des films PVD-CC et d'obtenir des films barrière à hydrogène plus performants. D'un autre côté, les résultats liés aux valeurs de module d'élasticité E **[128-130]** et présentés **Figure IV. 3 b)** suggèrent que les films CC devraient avoir des densités différentes (voir les triangles oranges). En l'occurrence, les conditions CC-3 et CO-2, présentées respectivement **Figure IV. 4 f)** et **a)**, devraient avoir la même densité car possédant des valeurs de E proches sur la **Figure IV. 3 b)**. Enfin, des mesures

de densité par réflexion des rayons X (XRR) auraient permis d'obtenir des éléments de discussion supplémentaires pour conclure sur la densité des films (Ti,Al)N déposés.

La morphologie des films de (Ti,Al)N sur substrats plans a été précédemment montrée, les paragraphes suivants se focalisent sur la morphologie des films de (Ti,Al)N lorsqu'élaborés sur des éprouvettes cylindriques de fatigue.

IV.1.3 Morphologie : substrat cylindrique

La **Figure IV. 5** présente la caractérisation d'un film de (Ti,Al)N déposé sur une éprouvette cylindrique, après rupture. Cet échantillon est obtenu dans la machine PVD-CO avec une pression de travail égale à 0,52 Pa. La **Figure IV. 5 a)** montre une photo de la longueur utile d'une éprouvette de fatigue rompue, révélant les régions d'observations pour les micrographies MEB servant à estimer l'aspect de surface des grains colonnaires présenté **Figure IV. 5 b)**. De plus, la morphologie des colonnes en faciès de rupture est présentée **Figure IV. 5 c)**, avec deux vues à plus fort grossissement proposées **Figure IV. 5 d)** et **Figure IV. 5 e)**.

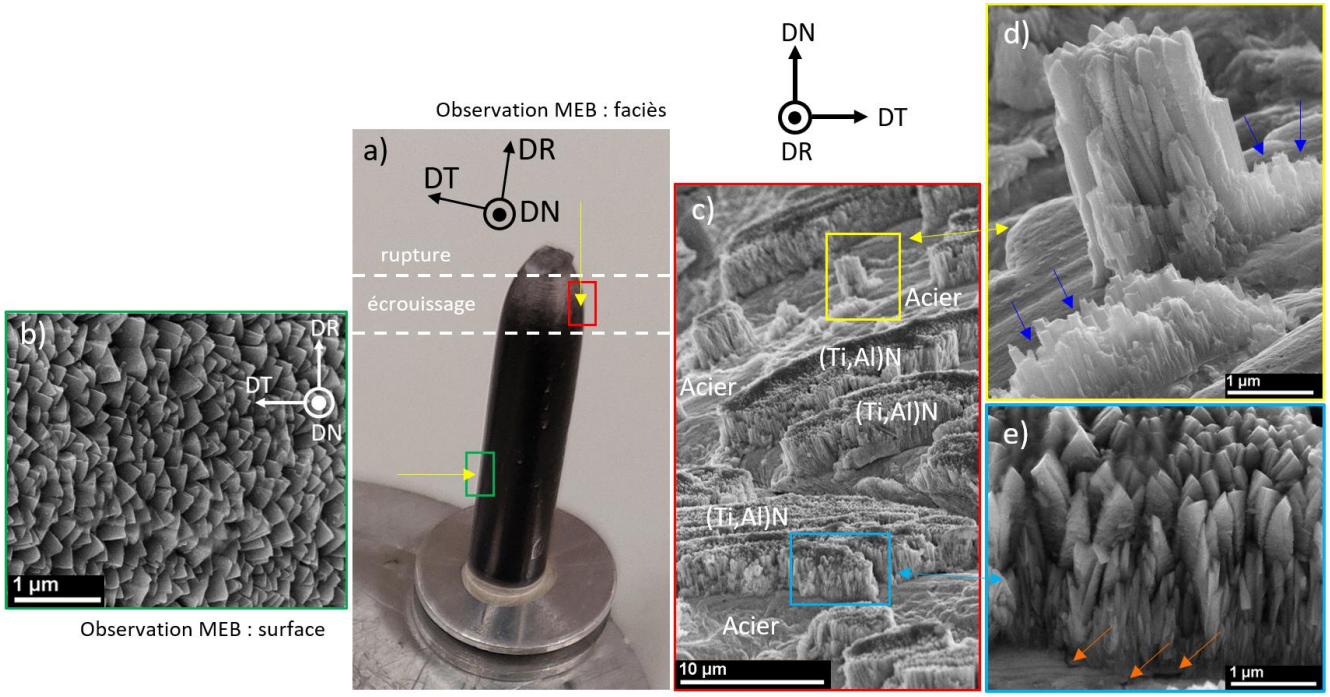


Figure IV. 5 : a) photo de la partie utile d'une éprouvette de fatigue en acier API 5L X65 revêtue d'un film de (Ti,Al)N obtenu dans la machine PVD à configuration orthogonale (condition CO-F1) et rompue en traction, montrant les zones d'intérêt : micrographies MEB **b)** en surface dans la zone non déformée ; **c)** de la surface de la zone de striction avec **d)** et **e)** des vues à plus fort grossissement révélant des faciès de rupture en section transverse.

Le cliché MEB montrant la surface des colonnes de (Ti,Al)N sur substrat cylindrique dans des régions peu déformées, **Figure IV. 5 b)**, dévoile un aspect de surface similaire à celui observé pour des substrats plans dans la sous-section précédente. Les observations du faciès de rupture, **Figure IV. 5 c)**, sont effectuées au niveau de la zone d'écrouissage de l'éprouvette qui a été rompue en traction uniaxiale. Macroscopiquement sur la **Figure IV. 5 a)**, la couleur de cette région diffère des zones non déformées, en raison d'une certaine délamination du film protecteur, mise en évidence **Figure IV. 5 c)**. Certaines régions délaminées permettent l'observation du faciès de rupture du film (Ti,Al)N, révélant la croissance de grains colonnaires légèrement évasés. Les faciès présentés **Figure IV. 5 (c-e)** montrent que peu de régions sont caractérisées

par une rupture du film protecteur en (Ti,Al)N dans le volume du film (correspondant à la situation présentée **Figure IV. 5 d)** et indiquée par des flèches bleu foncé). Dans la majorité des cas, la rupture s'effectue le long de l'interface entre le Ti et le substrat en acier API 5L X65, voir les flèches oranges **Figure IV. 5 e)**, et correspondant à la délamination du film.

Le (Ti,Al)N se développant sur la couche d'adhérence en Ti est colonnaire, avec un évasement discernable des colonnes avec l'épaisseur. Ces colonnes sont également terminées par des facettes. En outre, que le substrat soit plan ou cylindrique, l'orientation spatiale des facettes terminant les colonnes est identique.

Les paragraphes précédents ont montré les différences morphologiques des grains de (Ti,Al)N obtenus en employant les deux machines PVD. Dans la suite, on se propose de suivre précisément l'évolution de la taille des domaines (largeur des grains colonnaires) en fonction de l'épaisseur des films, par la méthode de intercepts moyens, décrite un peu plus loin.

IV.1.4 Croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N

La **Figure IV. 6 a)** et la **Figure IV. 6 b)** présentent l'évolution de l'intercept moyen M (proportionnel à la largeur des grains colonnaires) en fonction de l'épaisseur des films de (Ti,Al)N élaborés dans les machines PVD-CO et PVD-CC, respectivement. Les trois différents substrats utilisés sont représentés **Figure IV. 6** à l'aide de différents symboles : acier API 5L X65 jusqu'au polissage diamant 1µm (carré rouge), verre SiO_2 (cercle vert) et silicium monocristallin <100> (losange marron foncé).

Une augmentation de la largeur des colonnes aux épaisseurs plus importantes de film est observée pour les films de (Ti,Al)N PVD-CO, **Figure IV. 6 a)**, et cette évolution semble sensiblement linéaire. Ceci confirme l'évasement des colonnes reporté plus haut. Une telle évolution n'est par contre pas avérée dans le cas de films PVD-CC, **Figure IV. 6 b)**. Il est cependant difficile de savoir si elle est absente ou si la faible gamme des épaisseurs déposées ne permet simplement pas de la mettre en évidence. Pour illustrer cette interrogation, la fenêtre rectangulaire reportée **Figure IV. 6 a)** indique la gamme des épaisseurs CC, alors que les courbes en pointillés de la **Figure IV. 6 b)** représentent les évolutions attendues dans le cas d'une évolution similaire à CC. En outre, pour les deux machines PVD-MS, il semble que la largeur de la colonne dépende du substrat, les colonnes développées sur l'acier étant plus larges que celles sur le verre SiO_2, qui sont elles-mêmes légèrement plus larges que celles formées sur du Si <100>.

Il convient de noter que les points alignés dans la **Figure IV. 6 b)** correspondent à des dépôts effectués à une pression de travail de 0,27 et 0,52 Pa, indiquant que ce paramètre n'a pas d'effet significatif sur la largeur des grains colonnaires de (Ti,Al)N. Toutefois, on verra plus loin que l'alignement dans le plan des facettes en surface est plus prononcé lorsqu'une pression de travail de 0,27 Pa est employée pour déposer les films dans la machine PVD-CO.

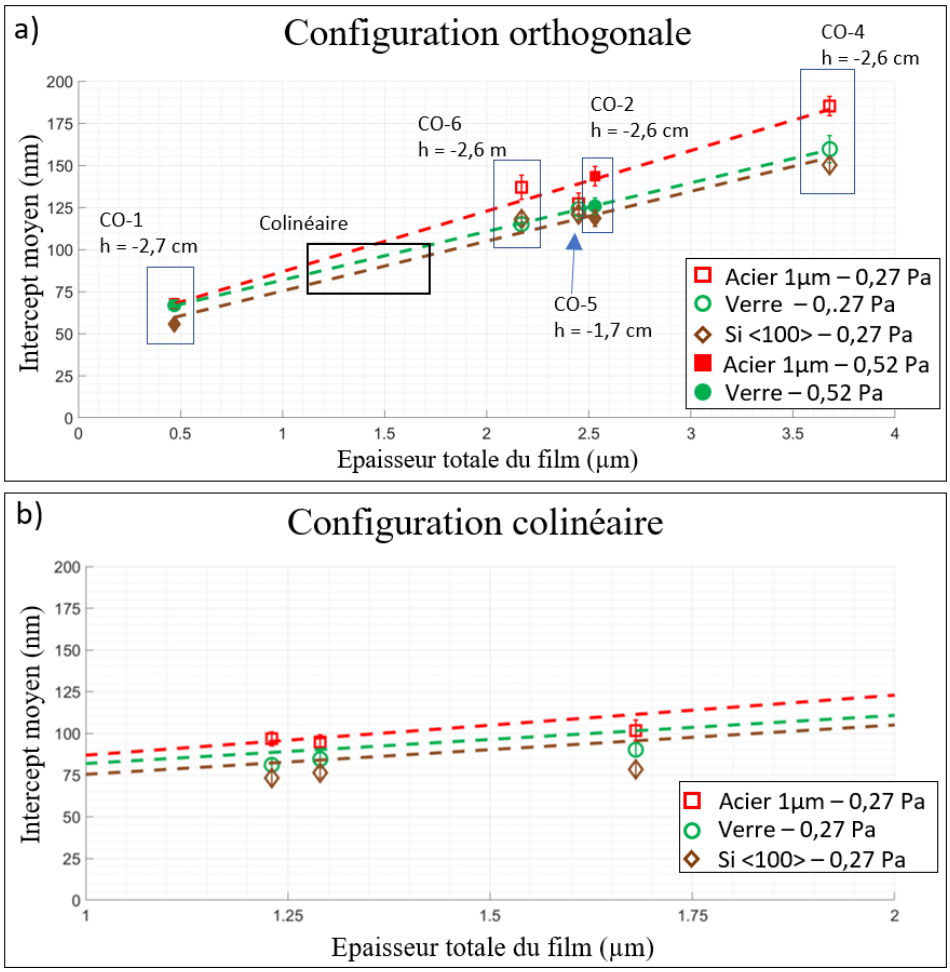


Figure IV. 6 : intercept moyen des grains colonnaires de (Ti,Al)N pour différentes épaisseurs totales de films obtenus sur trois substrats dans la machine PVD à configuration **a)** colinéaire et **b)** orthogonale (avec deux pressions de travail).

L'évasement des colonnes avec l'épaisseur du film a été étudié à l'aide d'une méthode des intercepts moyens. Cela révèle des grains colonnaires plus larges pour des substrats en acier que pour des substrats en verre, eux-mêmes légèrement plus larges que pour des substrats en Si <100>. Cela suggère donc une sensibilité au substrat. L'évasement des colonnes avec des épaisseurs croissantes a été confirmé pour la configuration orthogonale.

Comme détaillé dans le **Chapitre II**, l'intercept moyen (noté ici M) d'un échantillon, est obtenu en comptant le nombre d'intersection entre deux grains colonnaires pour 6 lignes équidistantes sur 3 clichés MEB de surface. Ceci est réalisé pour les deux direction X et Y ainsi que DR et DT pour des films de (Ti,Al)N respectivement en configuration colinéaire et orthogonale. Pour des intercepts moyens inférieurs à 100 nm, les grains sont équiaxes, voir **Figure IV. 7**. En revanche, pour des valeurs supérieures, on constate que les grains ne le sont plus. Pour cette raison, on différenciera dans le manuscrit le diamètre des grains et l'intercept moyen (car le diamètre des grains peut être déterminé à partir de l'intercept moyen M, cependant uniquement pour des grains équiaxes).

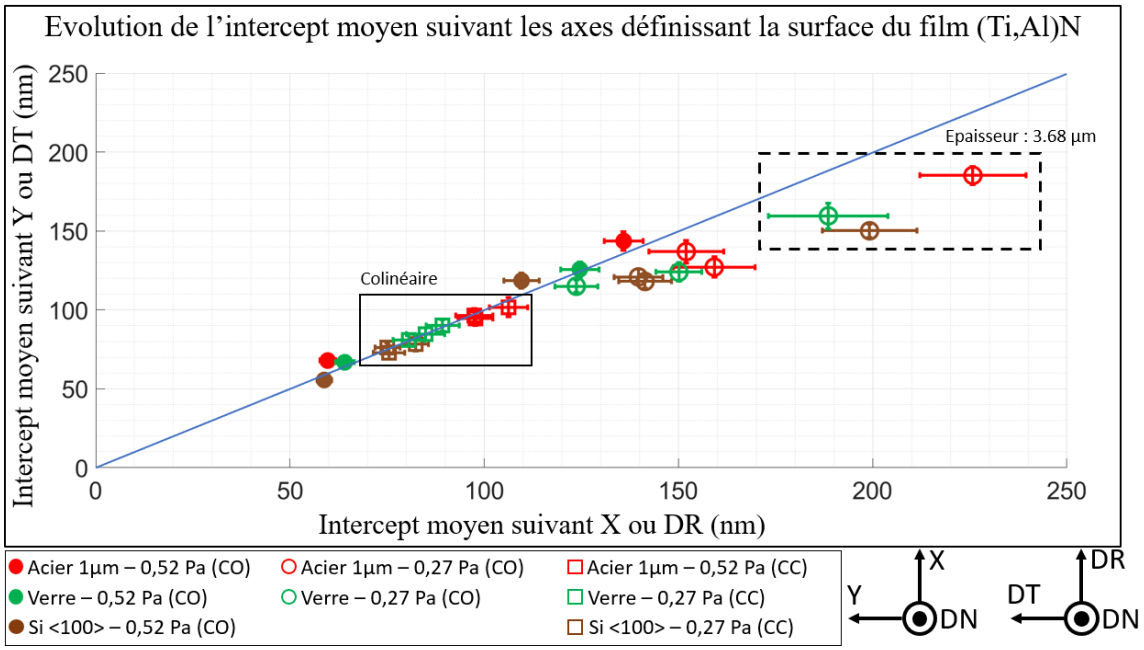


Figure IV. 7 : évolution de l'intercept moyen, de films de (Ti,Al)N, mesuré suivant Y (PVD-CC) et DT (PVD-CO) en fonction de l'intercept moyen mesuré suivant X (PVD-CC) et DR (PVD-CO). Trois substrats sont utilisés.

Comme présenté **Figure IV. 7**, dans le cas des films de (Ti,Al)N élaborés dans la machine PVD-CO, les mesures d'intercept moyen le long des directions DR et DT ont confirmé le constat fait qualitativement **Figure IV. 2** : les colonnes obtenues ont un aspect pyramidal qui est isotrope à faible épaisseur de film (environ 0,5 µm). Cependant, avec l'augmentation de l'épaisseur du film, il se produit un allongement progressif des grains plus marqué dans la direction DR que dans la direction DT.

IV.1.5 Caractérisation et effets de la couche d'adhérence en Ti

Lors de la fabrication des films de (Ti,Al)N, une première couche de Ti pur est déposée afin d'améliorer l'adhésion du film sur le substrat **[80]**. Un essai sans croissance ultérieure de (Ti,Al)N a été effectué, et la **Figure IV. 8** présente des micrographies MEB de la couche de Ti obtenue sur les 3 substrats dans la machine PVD-CO à 0,27 Pa. Cette couche d'adhérence possède une épaisseur environ égale à 70 nm (mesurée au MEB sur des faciès de rupture). Les grains de Ti sont majoritairement arrondis et globulaires, même si quelques-uns présentent un aspect un peu plus pointu et facetté. Les grains ont des dimensions homogènes dans les situations de substrat en verre, **Figure IV. 8 b)** et en Si <100>, **Figure IV. 8 c)**. En revanche, on constate que la taille de grain est plus hétérogène dans la situation d'un substrat en acier API 5L X65, **Figure IV. 8 a)**. Les valeurs des intercepts moyen, et l'écart associé, des grains de Ti déposés sur les trois types de substrats étudiés sont également renseignées **Figure IV. 8.** De plus, on remarque une tendance similaire à celle observée pour les grains colonnaires de (Ti,Al)N loin de l'interface présentés **Figure IV. 6** à savoir $M_{acier} > M_{verre} > M_{Si}$.

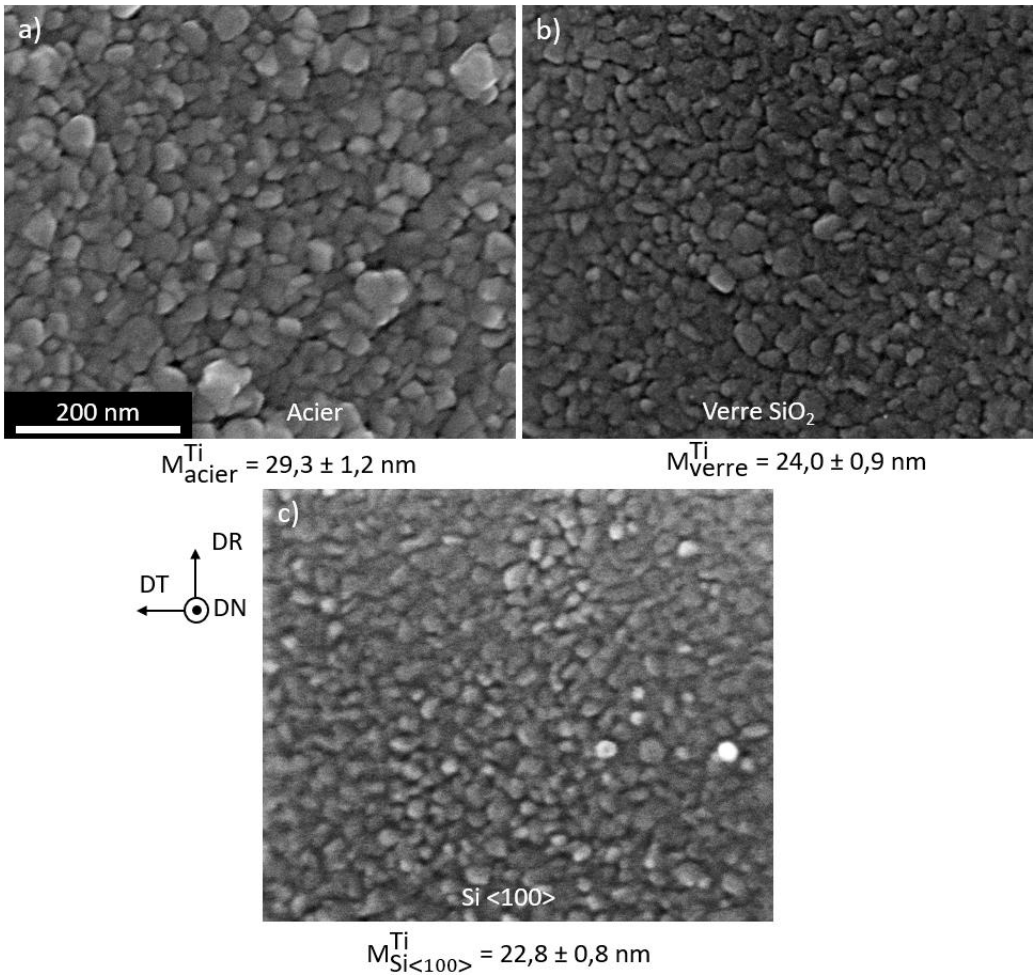


Figure IV. 8 : micrographies MEB de surface montrant les grains de la couche d'adhérence en Ti obtenus dans la machine PVD-CO à 0,27 Pa sur trois substrats **a)** acier API 5L X65 ; **b)** verre SiO_2 et **c)** Si <100>. Même échelle pour les trois micrographies.

Cette couche préliminaire de Ti pur est déposée pour tous les films de (Ti,Al)N, à l'exception de la condition CO-3 destinée à étudier le potentiel impact de cette couche d'adhérence sur la croissance du (Ti,Al)N. Le **Tableau IV. 1** présente les valeurs des intercepts moyen pour deux films (Ti,Al)N possédant une épaisseur proche et des conditions d'élaborations similaires : avec et sans couche préalable de Ti (films CO-1 et CO-3, voir **Chapitre II** pour plus de détails). Premièrement, on retrouve la tendance précédemment observée **Figure IV. 6** avec $M_{acier}>M_{verre}>M_{Si}$, qui correspond à la partie gauche de la **Figure IV. 6**. On remarque ensuite, **Tableau IV. 1**, que la largeur des colonnes est légèrement inférieure dans la situation sans couche d'adhérence en Ti. Pour cette condition CO-3, l'intercept moyen mesuré est inférieur de respectivement 1,8%, 1,9% et 4,3% par rapport à une extrapolation linéaire de l'évolution de l'intercept pour un substrat respectivement en acier, en verre et en Si <100>. On en conclut sur l'absence d'effet significatif de la couche d'adhérence en Ti sur la largeur des grains colonnaires de (Ti,Al)N.

Tableau IV. 1 : valeurs des intercept moyen mesurés pour deux films (Ti,Al)N obtenu à 0,52 Pa dans la machine PVD-CO : avec et sans couche d'adhérence en Ti.

	Intercept moyen suivant DT (nm)	
Substrat	CO-1 : avec Ti	CO-3
Acier API 5L X65	67,9 ± 3,0	64,3 ± 1,9
Verre	66,8 ± 3,2	63,1 ± 2,4
Si <100>	55,6 ± 1,7	53,9 ± 2,3
	épaisseur totale : 0,47 µm	épaisseur totale : 0,44 µm

L'analyse des tailles de grains de la couche d'adhérence en Ti montre les mêmes tendances que celles détectées pour l'intercept moyen des grains colonnaires, c.-à-d. $M_{acier}>M_{verre}>M_{Si}$. Cependant, dans la mesure où cette hiérarchie est observée même en l'absence de la couche d'adhérence en Ti, l'effet de cette couche sur la largeur des grains colonnaires de (Ti,Al)N n'est pas avéré

IV.1.6 Discussion – croissance des grains colonnaires

La croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N a été caractérisée en mesurant l'intercept moyen M des grains pour différentes épaisseurs du film. La **Figure IV. 6** démontre un évasement des grains colonnaires avec l'épaisseur dans la machine PVD-CO, en accord avec les travaux de Burmeister et al. **[61, 131]**. Ces derniers justifient une croissance compétitive, comme cela est expliqué par Van der Drift **[48]** et Mahieu et al. **[46]**. En revanche, l'évasement des colonnes dans la machine PVD-CC n'est pas mis en évidence. Compte tenu d'un aspect de surface plutôt arrondi, et d'un évasement non marqué, ces deux arguments pourraient soutenir l'idée d'une transition de la zone T vers la zone II du modèle SZM étendu de Mahieu et al. **[46]**. En revanche, d'après la littérature, cette transition s'accompagne d'une modification de l'orientation préférentielle des grains colonnaires, ce qui nécessite les résultats de texture et sera donc évoqué plus loin dans le manuscrit.

A noter que les résultats présentés **Figure IV. 6** démontrent que cet évasement est plus prononcé pour la situation d'un substrat en acier. Les mesures d'intercept montrent également que la densité de germination est plus élevée pour le substrat en Si <100>, car les grains sont moins larges. A l'inverse, la densité de germination est plus faible pour le substrat en acier, caractérisé par des grains systématiquement plus larges que pour les substrats en verre et en Si. Cette tendance est identique aux très faibles épaisseurs, au niveau des grains composants la couche d'adhérence de Ti, **Figure IV. 8**, et également pour les grains de (Ti,Al)N plus loin de l'interface. Cela est en accord avec la situation de germination hétérogène de colonnes de (Ti,Al)N sur un substrat de Ti, car le classement de la taille des domaines de Ti $M^{Ti}_{acier}> M^{Ti}_{verre}> M^{Ti}_{Si}$, **Figure IV. 8**, reflète la taille des colonnes observée **Figure IV. 6** pour diverses conditions expérimentales. Une densité de germination plus faible correspond à des domaines de Ti plus grands. Cela favoriserait alors la croissance de grains de (Ti,Al)N plus larges, et cet avantage initial de taille serait conservé tout au long du processus de croissance.

A noter qu'en incorporant ici les résultats d'intercept présentés **Tableau IV. 1**, on remarque que l'absence de la couche d'adhérence en Ti possède un effet négligeable sur la largeur des colonnes de (Ti,Al)N. En outre, cette couche peut être considérée comme un substrat à part entière. Toutefois, les mesures d'intercept montrent qu'en dépit d'une croissance préliminaire de Ti, la nature du substrat possède et conserve une influence sur le développement du (Ti,Al)N.

IV.1.7 Conclusion partielle

Cette section a été consacrée à l'étude de la microstructure des films de (Ti,Al)N obtenus en utilisant deux machines PVD aux géométries et paramètres procédés différent. Les films de (Ti,Al)N sont colonnaires, et ce pour les deux machines et quel que soit la nature du substrat étudié. L'évasement prononcé des colonnes obtenues dans la configuration orthogonale CO, combiné à des grains colonnaires tronqués par des facettes, constituent des arguments de croissance en zone T du modèle SZM étendu de Mahieu et al. **[46]**. Toutefois, des analyses de textures sont requises pour analyser l'orientation préférentielle de tels films. Idem pour les films de (Ti,Al)N obtenus en configuration colinéaire CC, dont l'évasement est peu discernable, avec un aspect de surface globulaire et plutôt arrondi.

La largeur des grains de (Ti,Al)N a été analysée à partir de mesures d'intercept moyen, M, en surface. Cela a démontré une dépendance quant à la nature du substrat employé, avec la hiérarchie suivante : $M_{acier} > M_{verre} > M_{Si<100>}$. Une tendance similaire a été remarquée dès les premières étapes de la croissance, pour les grains de Ti qui composent la couche d'adhérence. La densité de germes semble être dépendante de la nature du substrat employé, et cet avantage de taille est conservé lors de la croissance ultérieure des colonnes de (Ti,Al)N. Une analyse de la texture et de l'état cristallographique proche de l'interface devrait permettre de comprendre ces mécanismes sous-jacents.

Par conséquent, à présent que les aspects morphologiques liés au développement des grains colonnaires de (Ti,Al)N ont été présentés, la section suivante a pour objectif d'analyser la texture cristallographique des films. Cela sera également fait pour les deux machines PVD étudiées, en mettant l'accent sur les différences liées aux symétries de rotation.

IV.2 Texture cristallographique des films (Ti,Al)N

Cette section est consacrée à l'étude de la texture cristallographique de films (Ti,Al)N élaborés avec deux machines PVD distinctes, qui se différencient principalement par la symétrie du procédé. Dans cette optique, un lien entre cette symétrie et la texture cristallographique des films sera montré.

A noter que tous les films de (Ti,Al)N obtenus cristallisent suivant la phase TiN, cubique à faces centrées de type rocksalt B1 NaCl et appartenant au groupe d'espace Fm3m (225), conformément aux fiches JCPDS et comme rapporté par Mahieu et al. **[132]**.

IV.2.1 Machine de pulvérisation à configuration colinéaire (PVD-CC)

Pour la suite du document, les figures de pôles recalculées seront indiquées comme « FP » et les figures de pôles inverses (FPI) recalculées seront indiquées comme « FPI ».

La **Figure IV. 9 a)** et la **Figure IV. 9 b)** présentent les FP (111) et (100), respectivement, d'un film (Ti,Al)N Verre_CC-3. L'intensité maximale est localisée au centre de la FP (111), ce qui implique que la majorité des cristallites ont leur direction <111> alignée avec la direction normale à la surface de l'échantillon DN, qui correspond à la direction de croissance. Dans la littérature, ce type d'orientation préférentielle est communément appelé <111> « out-of-plane

alignment » **[46]**. Ce résultat est confirmé en observant la FPI suivant DN **Figure IV. 9 e)**. En outre, sur la FP (100) **Figure IV. 9 b)**, une couronne d'intensité constante est située à un angle égal à 54,7° du centre. Cette valeur correspond à l'angle entre les plans (100) et (111) dans le système cubique Fm3m, ce qui confirme la texture dite « de fibre » <111>//DN : les directions <111> sont parallèles à DN, et les directions perpendiculaires à <111> sont orientées aléatoirement dans le plan (X,Y) définissant la surface de l'échantillon. Un substrat en verre est ici employé, cependant des textures de fibres <111>//DN sont observés pour tous les films PVD-CC, et ce quels que soient le substrat et l'épaisseur étudiée.

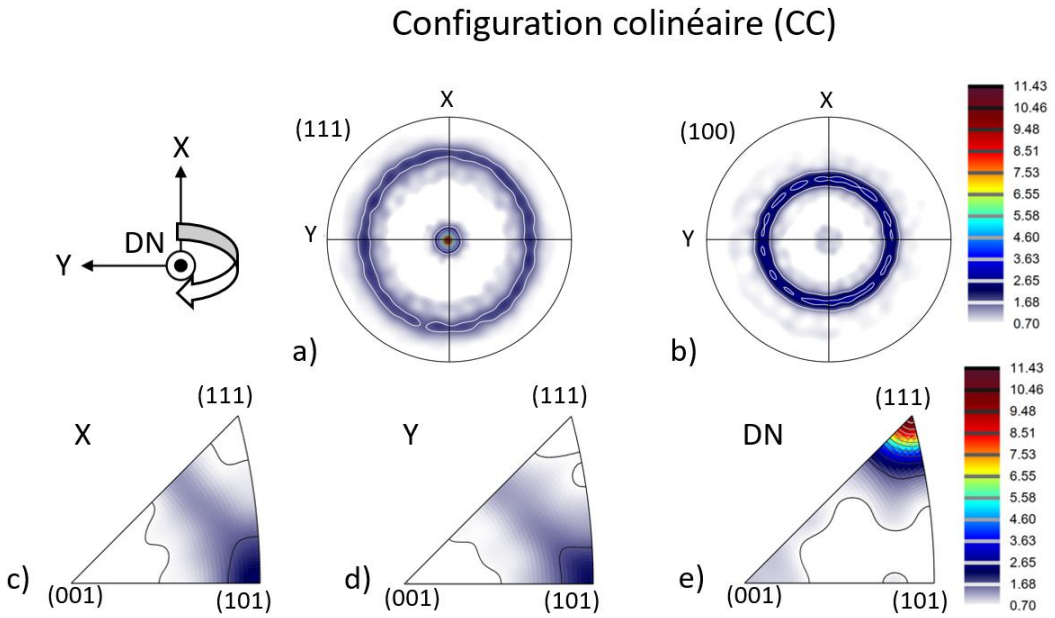


Figure IV. 9 : figures de pôles (FP) recalculées **a)** (111) et **b)** (100) ; **c), d)** et **e)** figures de pôles inverse (FPI) recalculées, suivant respectivement les directions X et Y du plan de la surface et la direction normale DN, d'un film de (Ti,Al)N Verre_CC-3. Epaisseur du film : 1,23 µm. Même échelle pour les deux FP et les trois FPI.

La texture de fibre est également vérifiable en analysant l'absence de composante de texture sur les FPI **Figure IV. 9 c)** et **d)**, correspondant aux directions de l'échantillon X et Y formant le plan de la surface (X,Y). Pour aller plus loin, il est possible d'identifier les directions cristallographiques <hkl> en présence dans un matériau en analysant la section constante de l'ODF à $\varphi_1 = 0°$, comme cela a été expliqué dans les travaux de Suzon **[81]**. Dans ses travaux, une cartographie des composantes de texture est tracée pour une section de l'ODF à $\varphi_1 = 0°$ pour la symétrie cubique, représentée en couleur **Figure IV. 10 b)**. Comparativement, la section de l'ODF $\varphi_1 = 0°$ d'un film Verre_CC-3 est exposée **Figure IV. 10 a)**. On constate que le maximum d'intensité, **Figure IV. 10 a)**, est localisé aux coordonnées (φ_1, ϕ, φ_2) correspondant au losange orange, **Figure IV. 10 b)**, traduisant une forte quantité de cristallites ayant la direction <111>//DN. En outre, il est possible de vérifier la texture de fibre en effectuant diverses sections de l'ODF à φ_1 = constante pour différentes valeurs de φ_1. Dans le cadre d'une fibre parfaite, toute les sections φ_1 = constante sont équivalentes. Par convention, on peut étudier la section $\varphi_1 = 0°$. Cette particularité est vérifiée pour les films de (Ti,Al)N PVD-CC, ce qui confirme la texture de fibre précédemment observée.

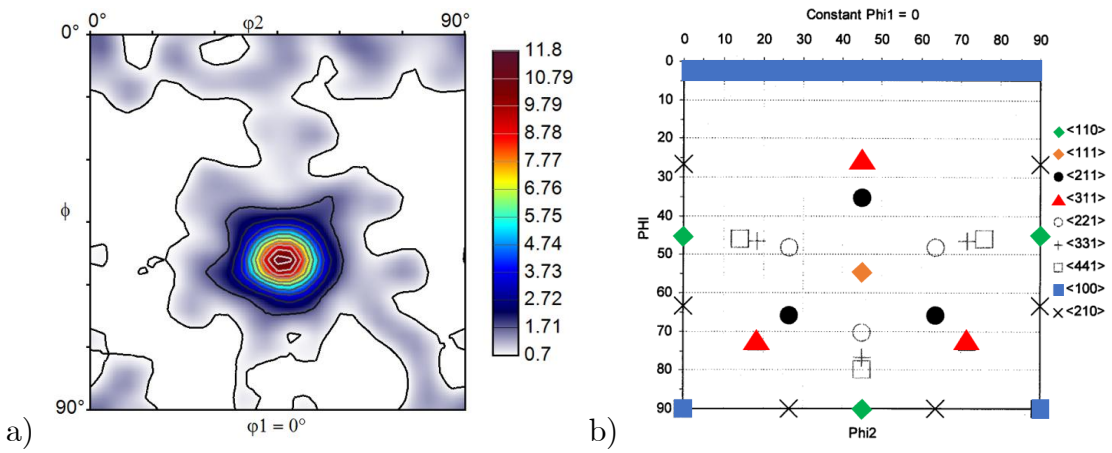


Figure IV. 10 : a) section de l'ODF à $\varphi_1 = 0°$ d'un film de (Ti,Al)N obtenu sur un substrat en verre SiO_2 dans la machine PVD à configuration colinéaire (condition CC-3, épaisseur : 1,07 µm) ; **b)** cartographie des composantes de texture pour la symétrie cubique, par Suzon **[81]** (modifiée car recolorée).

Les films de (Ti,Al)N obtenus avec la machine à configuration colinéaire (PVD-CC) présentent tous une texture de fibre <111>//DN. Ce comportement est observé pour tous les films de (Ti,Al)N obtenus en configuration C, quels que soient le type de substrat utilisé et l'épaisseur de film étudiée.

IV.2.2 Machine de pulvérisation à configuration orthogonale (PVD-CO)

La **Figure IV. 11 a)** et la **Figure IV. 11 b)** présentent respectivement les FP (111) et (100) d'un film de (Ti,Al)N obtenu avec la machine PVD à configuration orthogonale (PVD-CO), échantillon Verre_CO-4. Cet échantillon est représentatif des films de (Ti,Al)N testés, et les observations suivantes sont valables – à partir d'une certaine épaisseur – pour tous les films de (Ti,Al)N PVD-CO pour des angles δ négatifs et ce quel que soit le type de substrat utilisé. (La situation d'angles δ positifs est illustrée **Figure IV. 20** plus loin dans le document). Rappelons ici que l'angle δ est formé entre la direction normale au substrat DN et la direction normale à la surface de la cible, mesuré entre le substrat et le centre de la cible, voir **Chapitre II**.

L'intensité maximale n'est pas tout à fait localisée au centre de la FP (111), **Figure IV. 11 a)**, ce qui implique que la majorité des cristallites ont leur direction <111> presque alignée avec la direction normale DN. La déviation entre <111> et DN, notée γ, peut être mesurée à partir de la FP (111), traduisant un angle $\gamma \approx 9°$ pour cet échantillon. En outre, γ est plus important pour les films de (Ti,Al)N élaborés à 0,27 Pa qu'à 0,52 Pa, sans effet notable du substrat, comme discuté section 0. Pour la suite du document, on considèrera une texture <111>≈//DN pour ces échantillons, en raison d'un angle γ.

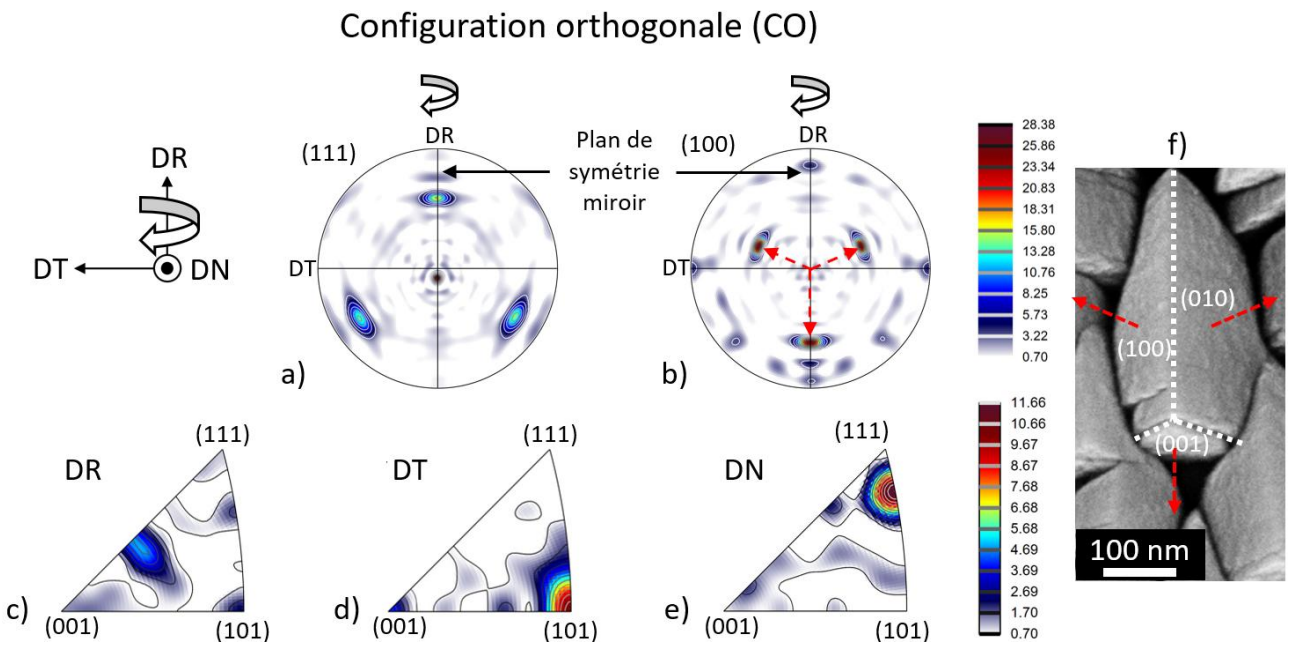


Figure IV. 11 : figures de pôles (FP) **a)** (111) et **b)** (100) ; **c)**, **d)** et **e)** figures de pôles inverse (FPI) respectivement suivant la direction de rotation DR, la direction transverse DT et la direction normale DN, d'un film de (Ti,Al)N obtenu à des angles δ négatifs. Echantillon Verre_CO-4. Epaisseur du film : 3,68 µm ; **f)** micrographie MEB de la surface du film, illustrant l'aspect facetté des grains, avec les flèches rouges indiquant les directions <100> de chaque facette. Même échelle pour les deux FP, différente de celle des trois FPI.

Ici, aucune couronne n'est observée sur les FP (111) et (100). On note plutôt la présence de « spots », correspondant à des pôles, et qui indiquent que les directions perpendiculaires à <111> ne sont plus aléatoirement distribuées dans le plan (DR, DT) définissant la surface de l'échantillon. En plus de l'orientation préférentielle <111>//DN présentée plus haut (« out-of-plane alignment »), les directions perpendiculaires à <111> sont cette fois-ci majoritairement orientées dans des directions particulières, situation parfois nommée « in-plane alignment » dans la littérature des films PVD **[46]**. Dans la suite, nous appellerons cette texture particulière orientation unique avec dispersion, pour rappeler la dispersion cristallographique traduite par l'étendue des spots sur les FP (111) et (100). A noter que cette dispersion apparaît anisotrope, plus prononcée suivant la direction DT que la direction DR, puisque les pôles ne sont pas circulaires, mais plutôt elliptique et allongés suivant DT. La symétrie de rotation du procédé semble en être la cause. Plus particulièrement, il est possible de constater sur les FP (111) et (100), **Figure IV. 11 a)** et **b)**, respectivement, qu'il existe une symétrie miroir localisée le long de l'axe DR correspondant à l'axe de rotation des échantillons lors du dépôt dans la machine PVD-CO. Ce plan (DR,DN) agit comme un miroir sur la position des pôles, reflétant alors la symétrie du procédé. Ceci est en accord avec des observations de surface effectuées précédemment **Figure IV. 2 (d-f)**. Comme illustré **Figure IV. 11 f)**, l'analyse comparative d'un cliché MEB et de la FP – à l'aide de flèches en pointillées rouges – révèle que les orientations préférentielles dans le plan sont inhérentes à la croissance de grains colonnaires via un développement de facettes correspondant aux plans cristallographiques (100).

L'alignement des cristallites dans le repère de l'échantillon est donné par les FP, **Figure IV. 11 a)** et **Figure IV. 11 b)**. Les FPI permettent d'identifier la population de directions cristallographiques présentes dans les différentes directions de l'échantillon, suivant DR, DT et DN, **Figure IV. 11 (c-e)**, respectivement. On en déduit alors que les grains colonnaires se développent avec leur direction <111> parallèle – ou presque – à la normale DN, **Figure IV. 11 e)**, tout en conservant leur direction <101> parallèle à la direction transverse DT, **Figure IV.**

11 d). Cela permet de décrire l'orientation unique « idéale », autour de laquelle une dispersion plus ou moins marquée est notable.

Les films de (Ti,Al)N obtenus avec la machine à configuration orthogonale (PVD-CO) présentent tous une orientation préférentielle <111>≈//DN, caractérisée par un angle γ entre la direction <111> des cristallites et la direction de croissance DN. De plus, les cristallites possèdent un alignement dans le plan (DR,DT) correspondant à la surface de l'échantillon, traduisant une texture d'orientation unique avec une dispersion anisotrope. Le plan (DR,DN) agit comme un miroir, imposant une symétrie aux facettes (100) tronquant les grains colonnaires, et donc observable également sur les figures de pôles. Ce comportement est observé pour tous les films de (Ti,Al)N, quel que soit le type de substrat plan utilisé et aux épaisseurs élevées.

Les paragraphes précédents ont donc mis en évidence des différences notables quant au type de texture, la géométrie du procédé influençant de manière significative la distribution des orientations au sein du film. Les films de (Ti,Al)N obtenus dans la machine PVD-CC, **Figure IV. 9**, présentent une symétrie circulaire, tandis que les films (Ti,Al)N obtenus dans la machine PVD-CO, **Figure IV. 11**, possèdent une symétrie miroir avec une orientation unique à faible dispersion. Ceci est vrai quand les angles δ sont supérieurs à ± 3°, et cette particularité sera traitée plus loin dans le document. Avant cela, dans les paragraphes suivants, une comparaison de l'intensité de la texture pour différentes épaisseurs de films de (Ti,Al)N est effectuée, et ce pour différents paramètres expérimentaux tels que la pression et la nature du substrat. Cette étude est menée en calculant l'indice de texture J défini **Chapitre II**.

IV.2.3 Intensité de la texture et épaisseur des films de (Ti,Al)N

La **Figure IV. 12 a)** et la **Figure IV. 12 b)** reportent les indices de texture J calculés pour différentes valeurs d'épaisseurs de films de (Ti,Al)N obtenus en utilisant respectivement la machine PVD-CC et la machine PVD-CO. Trois substrats sont également utilisés, le code couleur est identique à celui utilisé dans les **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7**. Des FP (111) représentatives sont ajoutées, correspondant à des films déposés sur des substrats en verre SiO_2. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux pressions de travail égales à 0,27 et 0,52 Pa. A noter que plus l'indice de texture J est élevé, plus la texture est marquée. Cependant, il est à noter que la comparaison de l'intensité de texture à partir de l'indice J n'est significative que pour des échantillons partageant le même type de texture cristallographique. En outre, on peut constater une grande variété de texture à disposition dans la configuration orthogonale, **Figure IV. 12 b)**, car l'indice de texture J varie de 1,6 à 33,0 en fonction des paramètres expérimentaux testés (épaisseur, substrat, pression de travail).

En utilisant la machine PVD-CO, les films (Ti,Al)N les plus fins, après 1h de croissance à 0,52 Pa, sont tous caractérisés par une pseudo-fibre <111>//DN de faible intensité avec un léger renforcement (alignement dans le plan). Après 4 heures de croissance à 0,52 Pa, la texture est plus marquée et évolue vers une orientation unique marquée par une forte dispersion, ce qui laisse apparaître la sélection de certaines orientations dans le plan (DR,DT) discutée dans les paragraphes précédents. Lors de dépôts obtenus avec une pression de travail diminuée à 0,27 Pa, un fort renforcement de la texture est observable : à épaisseur identique, l'indice de texture correspondant est 6 fois supérieur à celui obtenu à une pression de 0,52 Pa (voir le rectangle en

pointillés bleu, **Figure IV. 12 b)**). En travaillant à une pression de 0,27 Pa, le renforcement de la texture devient plus prononcé avec l'accroissement de l'épaisseur.

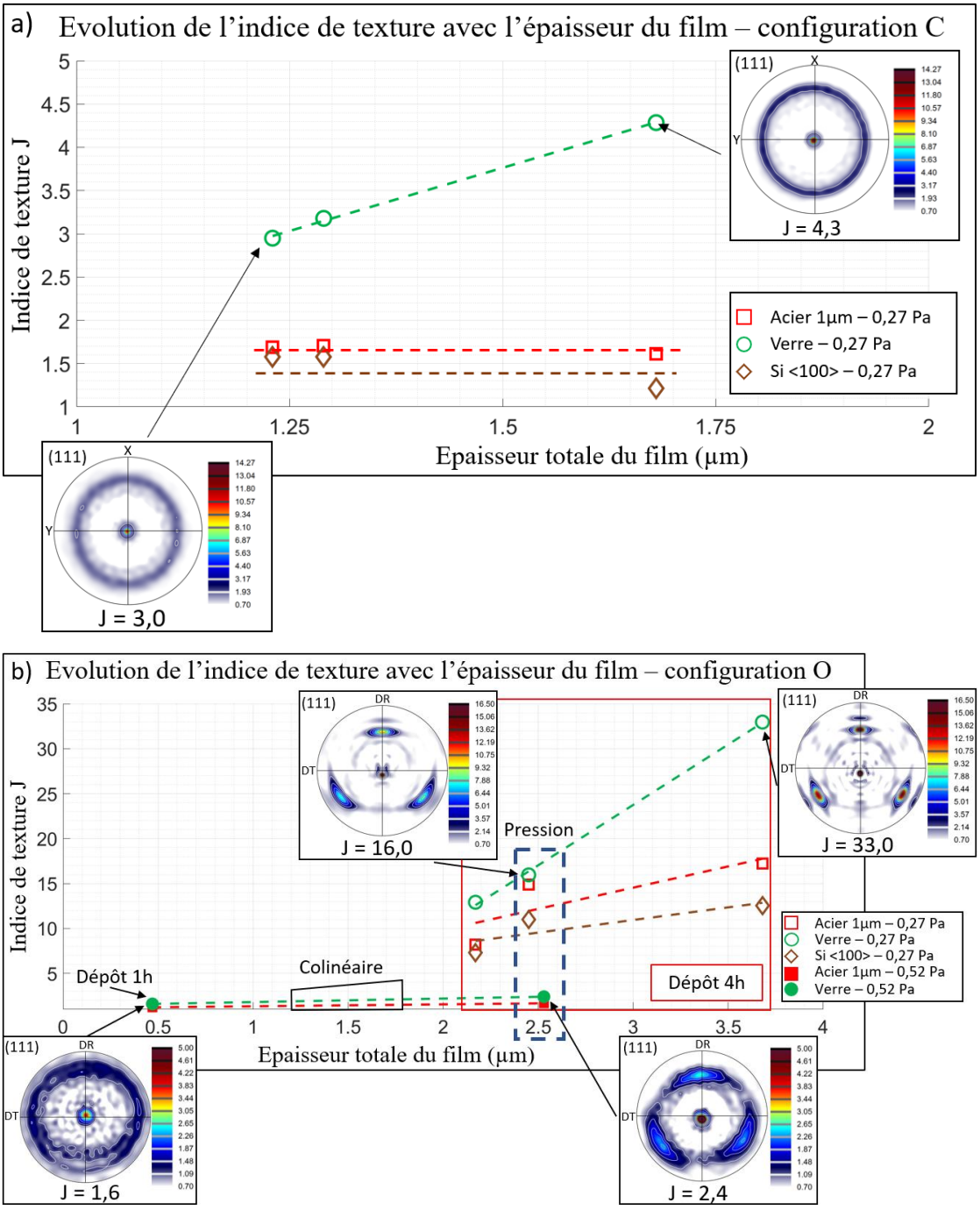


Figure IV. 12 : dépendance de l'indice de texture J pour différentes épaisseurs de films de (Ti,Al)N déposés sur trois substrats dans la machine PVD à configuration **a)** colinéaire et **b)** orthogonale. Quelques figures de pôles FP (111) sont présentées pour des dépôts sur substrats en verre.

Un effet du substrat est également mis en évidence, **Figure IV. 12**, bien que les tendances soient différentes de celles observées précédemment pour la largeur des colonnes, **Figure IV. 6** : la texture des films de (Ti,Al)N se développant sur des substrats en verre semble se renforcer plus rapidement que dans les situations où le substrat est en acier, elle-même plus rapide que la situation d'un substrat en Si <100>. En d'autres termes, on a $J_{verre} > J_{acier} > J_{Si}$. Des tendances similaires sont observées en employant la machine PVD-CC, **Figure IV. 12 a)**, bien que le renforcement de la texture ne soit significatif que pour les films de (Ti,Al)N déposés sur des substrats en verre. Il est important de noter que cette dernière observation pourrait être

attribuée à la plage limitée d'épaisseurs étudiée. En comparaison, la plage de valeurs d'indices de texture des films PVD-CC est reporté à l'aide d'un encadré noir sur la **Figure IV. 12 b)**, où les bords supérieurs correspondent aux valeurs de J pour un substrat en verre.

Les indices de texture J sont plus élevés aux épaisseurs de films de (Ti,Al)N plus importantes, ce qui suggère un renforcement de la texture au cours de leur croissance. On note également une sensibilité à la pression de travail, diminuer cette pression de 0,52 Pa à 0,27 Pa accentue ce renforcement de la texture dans la plage des paramètres expérimentaux utilisés dans notre montage. De plus, une sensibilité au substrat est à noter, avec une texture plus marquée pour un substrat en verre SiO_2 que pour un substrat en acier, elle-même légèrement plus marquée que pour un substrat en Si <100>. Ces tendances sont observées pour les deux machines PVD et avec les conditions expérimentales investiguées.

IV.2.4 Etude de la croissance compétitive

La **Figure IV. 13 a)** et la **Figure IV. 13 b)** présentent respectivement une image FSD et une carte TKD d'une lame mince représentant la section transverse d'un film de (Ti,Al)N déposé sur un substrat en acier API 5L X65 dans la machine PVD-CC. Les FP (111) et (100) respectives sont fournies **Figure IV. 13 c)**. La carte TKD correspond à la zone d'intérêt délimitée en rouge **Figure IV. 13 a)**. La majorité des grains colonnaires possède la direction <111> alignée, ou presque, avec DN, ce qui est confirmé au niveau des FP (111) et (100) **Figure IV. 13 c)**.

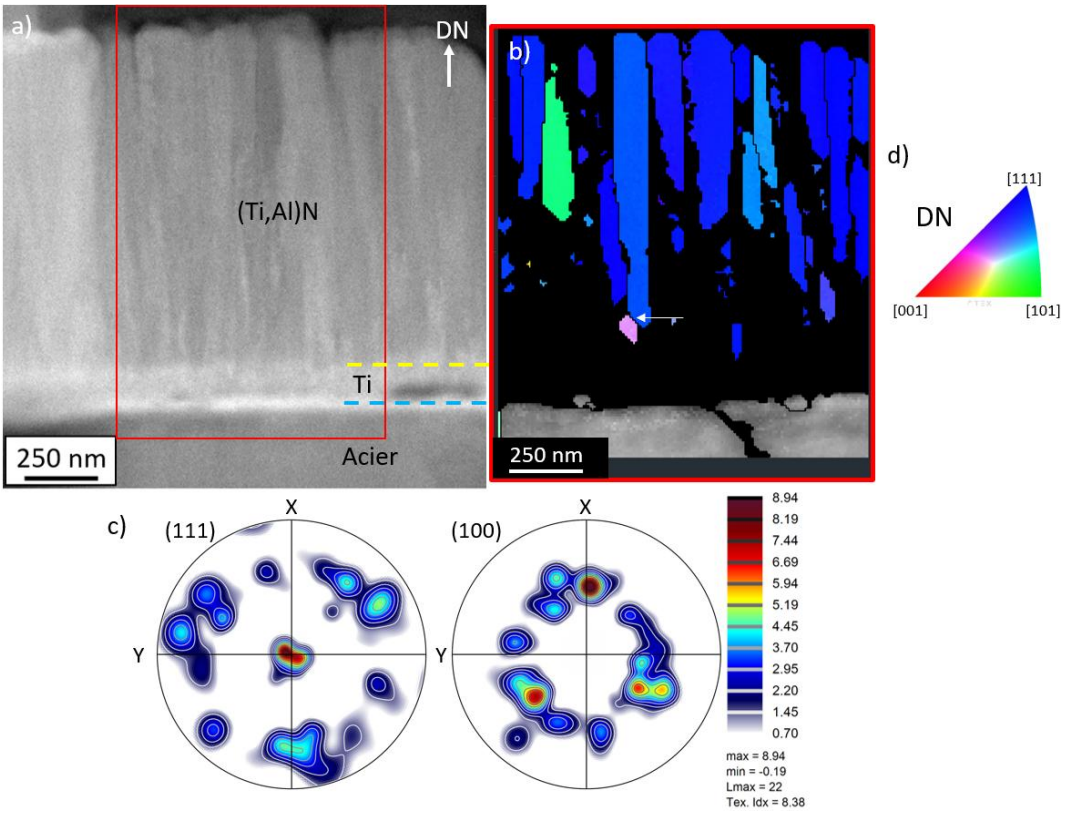


Figure IV. 13 : a) image FSD (Forescatter Diod) d'une lame mince obtenue dans la section transverse d'un film de (Ti,Al)N (échantillon X65_CC-3) avant acquisition de la carte TKD présentée en **b)** ; **c)** figures de pôles (111) et (100) correspondantes et **d)** carte des couleurs dans la symétrie cubique.

On constate que le début de l'indexation des grains colonnaire est possible pour des épaisseurs comprises entre 100 et 300 nm. Dans cette gamme, la majorité des colonnes possède déjà une

orientation (111), ce qui suggère que les mécanismes de sélection de l'orientation par croissance compétitive s'effectuent principalement durant les 200 à 300 premiers nanomètres avec les paramètres expérimentaux de la machine PVD-CC. Une situation de croissance compétitive est illustrée avec une flèche blanche **Figure IV. 13 b)**, car la croissance est arrêtée par une colonne voisine plus rapide possédant une orientation (111). Ce processus compétitif semble plus lent une fois que les grains colonnaires atteignent des diamètres plus importants, car le grain possédant une orientation proche de <101>//DN (apparaissant en vert clair) subsiste malgré la compétition qui s'opère.

La **Figure IV. 14** expose une analyse similaire à partir d'une lame mince issue de la section transverse d'un film de (Ti,Al)N déposé sur un substrat en acier API 5L X65 dans la machine PVD-CO. La carte TKD est fournie **Figure IV. 14 a)** et les FP (111) et (100) correspondantes **Figure IV. 14 b)**.

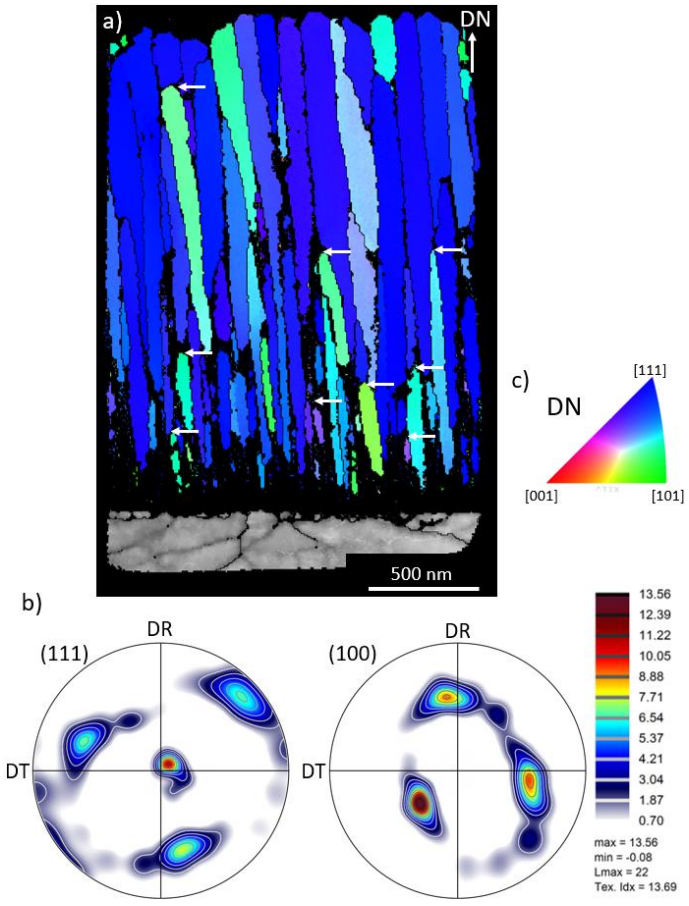


Figure IV. 14 : a) carte TKD d'une lame mince représentant la section transverse d'un film de (Ti,Al)N déposé sur un substrat en acier API 5L X65 en configuration orthogonale à 0,22 Pa (condition X65_CO-10) ; **b)** figures de pôles (111) et (100) correspondantes et **d)** carte des couleurs dans la symétrie cubique. Les flèches blanches illustrent la croissance compétitive.

Avec cette analyse, le début de l'indexation de l'orientation des grains est possible pour des épaisseurs comprises entre 100 et 180 nm. Dans cette gamme d'épaisseur, plus de la moitié des colonnes possèdent déjà une orientation (111), les autres possèdent une orientation proche de (101). Cela suggère que les mécanismes de sélection de l'orientation par croissance compétitive s'effectuent principalement à des épaisseurs encore inférieures à celles-ci. Toutefois, on note plusieurs situations de croissance compétitive, comme schématisées à l'aide de flèches blanches sur la carte TKD fournie **Figure IV. 14 a)**. Cela se traduit par l'arrêt d'une colonne, dépassée

par une colonne voisine dont l'orientation cristallographique est plus favorable à son développement. On notera que ce processus s'opère tout au long de la croissance du film, bien qu'il semble plus fréquent à faible épaisseur. Ceci pourrait être dû à une densité de colonne plus importante à faible épaisseur en raison de leur diamètre plus faible. Entre autres, dans ce mode de croissance, les grains colonnaires possédant leur direction <111>≈//DN semblent être favorisés. Il est à noter qu'à partir de la FP (111), on mesure un angle $\gamma \approx 10°$ entre la direction <111> et DN.

Des analyses TKD ont été effectuées sur des sections transverses de films de (Ti,Al)N déposés sur des substrats en acier API 5L X65 pour chacune des deux configurations (CC et CO). Les premiers pixels indexés sont situés à une certaine distance de l'interface, ce qui complexifie l'observation de la croissance compétitive dans l'épaisseur du film. En dépit de cela, certaines situations ont pu être décelées. Ce phénomène semble de moins en moins fréquent lorsque l'épaisseur du film augmente, ce qui pourrait être attribué à la densité de grains colonnaires. Ainsi, cela pourrait expliquer pourquoi la majorité des colonnes possèdent déjà une orientation (111) à des épaisseurs proches de 100 nm. Des observations à meilleures résolutions, afin d'indexer les premiers germes, sont requises pour valider une telle hypothèse.

D'après les travaux de Grosso et al. **[133]**, la couche d'adhérence en Ti peut cristalliser suivant une maille hcp, avec une aptitude à favoriser les grains possédant le plan basal (0002) parallèle à la surface de l'échantillon. Dans la présente thèse, des tentatives d'estimation de la texture des couches d'adhérence en Ti ont été effectuées par DRX et par TKD. La couche de Ti, observable sur l'image FSD **Figure IV. 13 a)**, n'a pas pu être indexée avec l'analyse TKD présentée **Figure IV. 13 b)**, ni sur celle fournie **Figure IV. 14 a)**. Ainsi, pour estimer la cristallinité du Ti, l'analyse DRX sur cette couche sans croissance ultérieure de (Ti,Al)N est fournie dans les paragraphes suivants.

IV.2.5 Etat cristallographique de la couche de Ti

La **Figure IV. 15** montre le diffractogramme RX 2θ d'une couche d'adhérence en Ti d'environ 70 nm déposée à 0,27 Pa dans la machine PVD-CO. Les traits jaunes informent du positionnement théorique des pics suivant une fiche JCPDS. Leur hauteur respective permet de comparer l'intensité relative de chaque pic en l'absence d'une texture notable (issu d'une poudre). De fait, on devrait s'attendre à ce que les pics $(10\bar{1}1)$ soient les plus intenses, ce qui n'est pas le cas. La comparaison entre les intensités diffractées théoriques et celles mesurées expérimentalement suggère une faible orientation préférentielle (0002) pour les grains de Ti déposés sur des substrats en verre (trait vert) et en Si <100> (trait violet). En revanche, pour un substrat en acier (trait rouge), l'analyse est compliquée en raison de la superposition de la raie K_β du pic (110) de la ferrite avec le pic $(10\bar{1}1)$ du Ti. On note néanmoins que l'intensité du pic (0002) sur acier est légèrement plus faible que sur verre ou Si, suggérant une légère différence d'orientation ou de texture. A noter qu'un tel renforcement de la texture (0002) est en accord avec les travaux de Grosso et al. **[133]**.

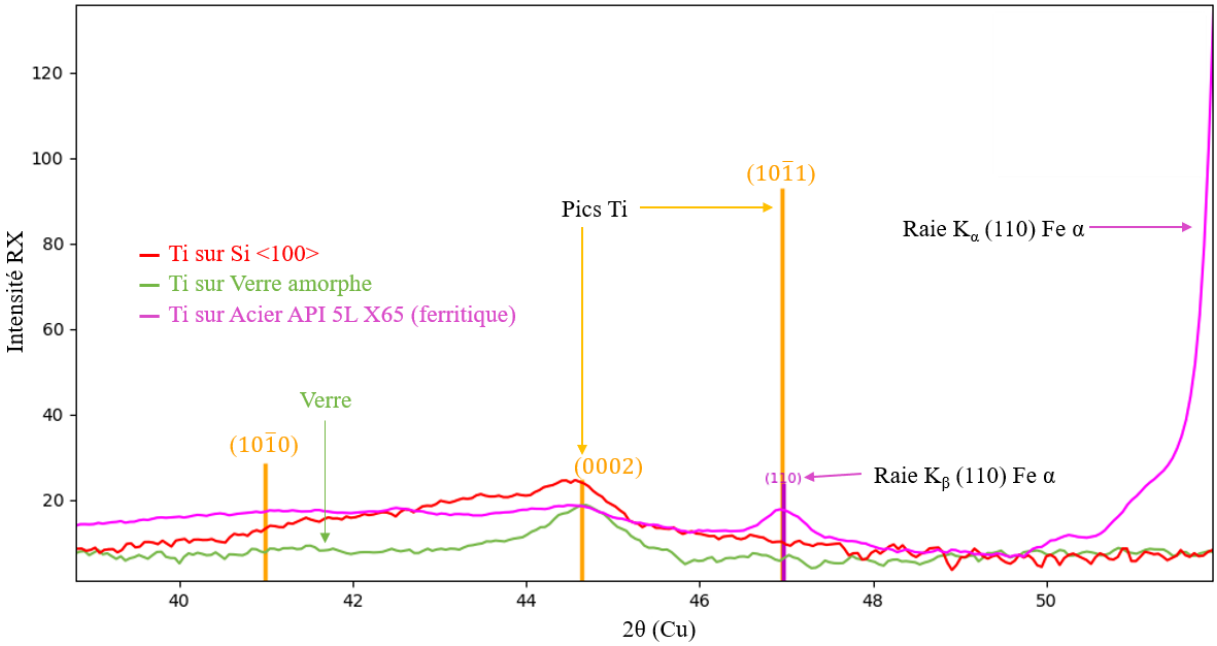


Figure IV. 15 : diffractogramme RX 2θ de la couche d'adhérence en Ti obtenue sur trois substrats, dans la machine PVD-CO à 0,27 Pa. Epaisseur de la couche : 70 nm.

L'effet de la couche d'adhérence en Ti a été étudié en utilisant la machine PVD-CO. Le **Tableau IV. 2** présente les valeurs des indices de texture J pour deux films (Ti,Al)N possédant une épaisseur proche et des conditions d'élaborations similaires (voir **Chapitre II**). Il est montré que la présence ou l'absence de couche d'adhérence en Ti avant la croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N n'a pas d'effet significatif sur l'intensité de la texture du film total. On retrouve notamment que la texture semble plus marquée pour un substrat en verre que pour un substrat en acier, même en l'absence de couche d'adhérence en Ti.

Tableau IV. 2 : comparaison de l'indice de texture J de deux films (Ti,Al)N obtenus dans la machine PVD-CO à une pression de 0,52 Pa avec et sans couche d'adhérence en Ti.

Machine PVD	Condition expérimentale	Temps de dépôt (h)	Distance cible-substrat (cm)	Substrat	Epaisseur totale du film (µm)	Indice de texture J
Configuration orthogonale (CO)	**CO-1**	1	8,8	Verre **+ Ti**	0,47	1,61
			7,9	Acier **+ Ti**		1,23
	CO-3	1	8,8	Verre	0,44	1,59
			7,9	Acier		1,28

Les grains de Ti constituant la couche d'adhérence cristallisent en système hexagonal (hcp), avec une très faible texture (0002) : les plans basaux sont parallèles à la surface du substrat. La présence ou absence de cette couche d'adhérence a un effet négligeable sur le développement cristallographique des grains de (Ti,Al)N.

IV.2.6 Discussion

Les mécanismes de germination et croissance de grains colonnaires de TiN en zone T **[46]**, comme détaillés dans le **Chapitre I**, comprennent une sélection de l'orientation des grains par croissance compétitive. Ce qui devrait donc conduire à un renforcement de la texture durant la croissance du film. Cet aspect est confirmé à partir d'indices de texture J plus élevés aux épaisseur plus importantes, comme cela est illustré **Figure IV. 12**. D'après la littérature, cette

croissance en zone T s'accompagne également d'un évasement des colonnes, ce qui n'est pas avéré pour les films déposés avec chacune des deux machines PVD.

IV.2.6.1 Un début de transition vers la zone II ?

L'évasement des grains colonnaires est prononcé pour la configuration orthogonale CO, propre à une croissance en zone T, mais cependant peu marqué pour la configuration colinéaire CC. De plus, l'aspect pyramidal et facetté des grains colonnaires de (Ti,Al)N PVD-CO et propre à la zone T n'est pas clairement observable pour les films PVD-CC, dont la surface est plutôt arrondie, globulaire et équiaxe. Des études précédentes **[45, 46]** suggèrent que la transition de la zone T vers la zone II se produit en raison d'un accroissement de la mobilité de surface des adatomes, provoquant la formation de colonnes moins facettées et plus plates, comme cela serait observable **Figure IV. 2 (a-f)**.

Pour le TiN **[45, 46]**, ce changement de morphologie lors de l'entrée en zone II s'accompagne d'une croissance préférentielle des grains colonnaires avec des plans (002) parallèles à la surface de l'échantillon. Abadias et al. **[63]** ont effectué une transition de la zone T à la zone II (du modèle SZM étendu de Mahieu et al. **[46]**) en réduisant la pression de 0,55 à 0,30 Pa, tout en conservant le même débit de gaz N_2 (18 sccm). Le passage de la zone T à la zone II s'accompagne généralement d'une transition de l'orientation préférentielle <111>//DN à <002>//DN. Notons qu'Aissani et al. **[60]**, ayant des textures de fibres, ont également observé une transition de <111>//DN à <002>//DN (avec une texture mixte intermédiaire <111>//DN + <002>//DN) en augmentant l'entrée de gaz N_2. Avec nos observations de surface des grains colonnaires de (Ti,Al)N élaborés en configuration colinéaire, cela pourrait suggérer une transition vers la zone II.

Dans notre cas, la structure des films de (Ti,Al)N déposés dans la machine PVD-CC, est composée de grains colonnaires avec des surfaces plutôt planes. Cependant, la texture cristallographique, même si elle est assez faible, reste une texture de fibre <111>//ND. Une analyse statistique visant à déterminer la fraction de cristaux ayant la direction <111>≈//DN et <001>≈//DN mesuré avec une tolérance angulaire de 15° autour de DN a été effectuée. Tout échantillon et substrat confondu, la fraction de cristallites (111) et (001) est comprise entre 30 et 50% et entre 6 et 12%, respectivement, pour les films déposés dans les deux machines PVD. La proportion de cristallites étant identique, rien ne met en évidence un changement de texture pour les films PVD-CC. Ainsi, l'aplanissement des grains colonnaires des films PVD-CC serait plutôt provoqué par un bombardement ionique plus intense, ce qui rejoindrait les observations du SZM de Messier et al. **[126]** et les résultats de Bland et al. **[127]**.

IV.2.6.2 Sélection de l'orientation dans la configuration colinéaire

Lors de la croissance de films PVD en incidence normale, les espèces adsorbées à la surface du substrat possèdent un degré de liberté, leur permettant une diffusion aléatoire et homogène dans toutes les directions du plan définissant la surface **[134]**. Ceci justifie l'obtention d'une texture de fibre pour de telles conditions de croissance **[32, 46]**. La symétrie du procédé de croissance dans la machine PVD à configuration colinéaire (PVD-CC) correspond également à une incidence normale des espèces adsorbées, favorisant le développement d'une texture de fibre. Ainsi, la croissance compétitive qui s'opère favorise dans notre cas les grains de (Ti,Al)N

possédant la direction <111>//DN, renforçant ainsi progressivement la texture <111>//DN, ce qui est présenté **Figure IV. 12 a)** – bien que la plage d'épaisseur balayée reflète peu ce renforcement de texture. Toutefois, la géométrie du procédé ne favorise aucune orientation dans le plan, autorisant alors toutes les orientations dans le plan (X,Y) possibles.

IV.2.6.3 Sélection de l'orientation dans la configuration orthogonale

D'un autre côté, la **Figure IV. 12 b)** décrit le développement cristallographique de films de (Ti,Al)N obtenus dans la machine PVD à configuration orthogonale (PVD-CO). Cela est reprit **Figure IV. 16** pour plus de clarté, afin de comparer l'état cristallographique d'un film de (Ti,Al)N pour deux étapes de sa croissance : pour une épaisseur de 0,5 µm **(a-c)** et 2,5 µm **(d-e)**. Cela montre qu'aux faibles épaisseurs, le film possède une pseudo-fibre de faible intensité, avec un très léger renforcement dans le plan, marqué par des facettes possédant une orientation spatiale aléatoire **Figure IV. 2 (g-l)**. Les grains de (Ti,Al)N évoluent dans des conditions de croissance compétitive, sélectionnant les cristallites ayant la direction <111>≈//DN. Ainsi, en augmentant l'épaisseur du film, **Figure IV. 16 (d-f)**, sa texture se renforce, favorisant également les grains de (Ti,Al)N dont les facettes (100) sont favorablement orientées.

A noter que ces observations diffèrent de celles de Mahieu et al. **[46]** dans leur article de revue. Les auteurs ont étudié la croissance de films TiN pour deux situations : i) incidence normale au début de la croissance suivi d'une inclinaison des substrats à 65° et inversement en ii) inclinaison initiale à 65° puis positionnement des échantillons en incidence normale. La comparaison des FP a montré que l'alignement dans le plan est bien meilleur dans la situation ii). Mahieu et al. **[46]** concluent ainsi que les mécanismes de sélection s'effectuent principalement au stade de la croissance des premiers germes. Cependant, la **Figure IV. 12 b)** et la **Figure IV. 16** montrent que la sélection dans le plan est initialement négligeable dans notre cas, car la sélection se produit principalement pendant la croissance du film par croissance compétitive pour les films (Ti,Al)N PVD-CO.

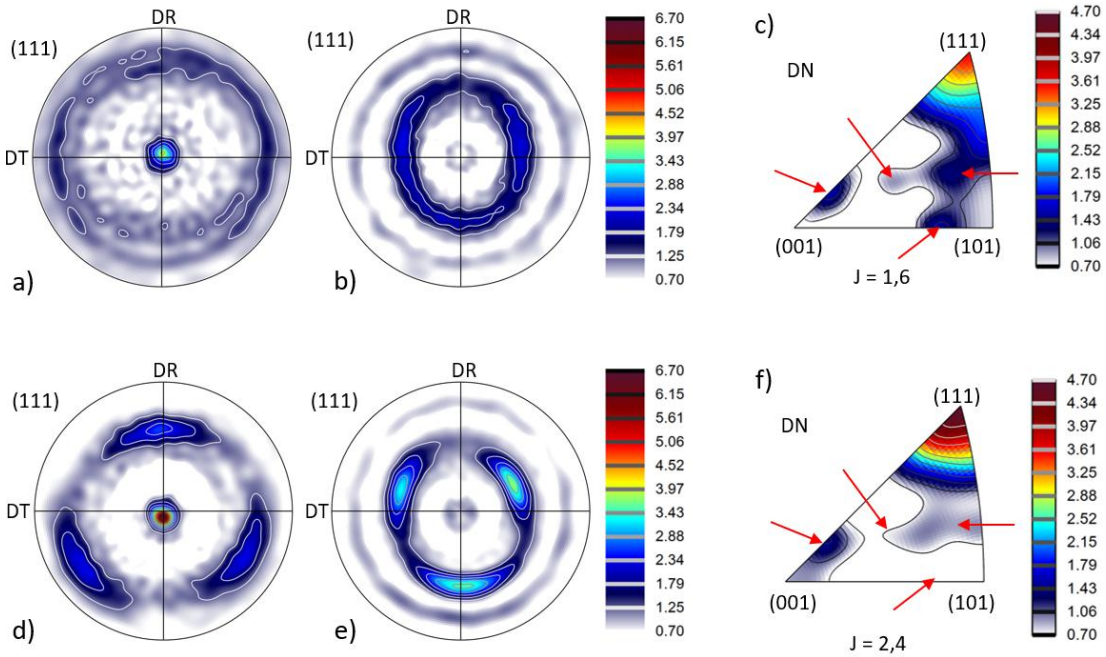


Figure IV. 16 : a) et **d)** figure de pôles (FP) (111) ; **b)** et **e)** FP (100) ; **c)** et **f)** figure de pôles inverse (FPI) suivant DN pour des films de (Ti,Al)N. **(a-c)** Verre_CO-1, épaisseur : 0,5 µm et **(d-f)** Verre_CO-2, épaisseur : 2,5 µm. Les flèches rouges indiquent les composantes secondaires de texture. Même échelle pour les 4 FP et les 2 FPI.

En outre, pour déterminer quelle orientation spatiale est favorisée, reprenons l'aspect de surface illustré **Figure IV. 2 (g-i)**, à combiner aux résultats **Figure IV. 12 b)** et **Figure IV. 11 f)**. A partir de ces différentes figures, on en déduit que les facettes qui possèdent un angle $\omega = 30°$ (formé entre la direction du flux incident et le bord d'une pyramide délimitant les facettes) possèdent la surface d'adsorption la plus importante, leur permettant d'être favorisées durant la croissance compétitive **[46, 51]**. A noter que cette orientation dans le plan ω est reproductible pour toutes les conditions CO-4 à CO-6 ainsi que la condition CO-2, car issus de dépôts de 4h. Entre autres, il sera montré plus loin dans le document, section IV.3.3, que la hauteur des échantillons dans la chambre est un facteur d'influence sur ce mécanisme de sélection de l'orientation dans le plan.

Dans des conditions obliques de dépôt (OAD), le degré de liberté lié à la diffusion isotrope des espèces adsorbées à la surface du substrat est perdu **[134]**, ce qui rejoint la théorie de diffusion directionnelle **[31, 55]**. Pour ces raisons, la croissance compétitive sélectionnera les cristallites possédant la direction <111>≈//DN, et également ceux possédant un alignement dans le plan favorable **[46, 51]**, comme cela a été décrit précédemment.

IV.2.6.4 Confrontation développement morphologique et cristallographique des grains colonnaires de (Ti,Al)N : effet du substrat

En comparant les évolutions des indices de texture J **Figure IV. 12**, la croissance compétitive semble s'effectuer de manière plus ou moins rapide en fonction de la nature du substrat utilisé. En l'occurrence, on peut distinguer deux situations. La première, situation A, est caractérisée par une densité de germes élevée et de faible taille, contrairement à la situation B, caractérisée par une faible densité de germes de grande taille. Dans un contexte de croissance compétitive et de grains initialement orientés aléatoirement : afin d'obtenir des grains colonnaires qui ont majoritairement la même orientation, l'épaisseur à atteindre est plus faible dans la situation A. La faible densité de germes dans la situation B aura tendance à former des grains plus volumineux, et donc la croissance compétitive nécessitera un volume plus important, soit une épaisseur plus élevée.

Par conséquent, on peut supposer que le renforcement de la texture est plus prononcé (compétition plus « rapide ») en raison d'une densité de germes plus importante. Compte tenu des différences marquées dans les valeurs de J sur la **Figure IV. 12**, on peut penser à un potentiel lien entre la taille des grains du substrat sur la taille/densité de germes du film. En surface du substrat en verre, qui est amorphe, la densité de germe serait plus importante que pour des situations de substrats polycristallins (acier) ou monocristallins (Si <100>). Cependant, la largeur des colonnes est du même ordre de grandeur pour ces trois substrats, ce qui contredit la précédente hypothèse.

De plus, les tendances de l'évolution du diamètre des colonnes (**Figure IV. 6**) diffèrent des tendances d'évolution de l'indice de texture (**Figure IV. 12**) lorsque l'épaisseur du film augmente. Au niveau de l'indice de texture J, les différences sont plus marquées avec J_{verre} supérieur à J_{acier} proche de J_{Si}. A l'inverse, les valeurs d'intercept moyen sont très proche, avec des colonnes légèrement plus larges dans le cas de substrats en acier API 5L X65. Cette absence de lien entre la largeur des colonnes et l'intensité de la texture est un argument qui affaiblit le modèle de la croissance compétitive, où on s'attendrait à un lien fort entre des indices de texture marqués dans la situation de grains colonnaires de faible largeur (à épaisseur fixe). Ceci peut

impliquer des mécanismes autres que la croissance compétitive, tels que par exemple des relations d'orientations entre le substrat et les premiers germes, qui peuvent modifier l'orientation cristallographique des premiers grains. Les analyses TKD n'ont pas permis d'obtenir d'avantage d'information quant à la texture cristallographique des grains de Ti qui composent la couche d'adhérence. En dépit des différentes manipulations, aucune explication justifiant la sensibilité au substrat sur le développement cristallographique des films (Ti,Al)N n'a été trouvée.

La croissance d'une couche d'adhérence en Ti sans croissance de (Ti,Al)N révèle une hiérarchie des intercepts moyen similaire que celle des films (Ti,Al)N, à savoir $M^{Ti}_{acier} > M^{Ti}_{verre} > M^{Ti}_{Si<100>}$. Au niveau de l'interface, les différences de taille de grains peuvent être attribuées aux variations de taille des premiers germes, ou « îlots », taille qui est déterminée par les énergies d'interface et donc l'angle de mouillabilité à l'interface solide/vapeur, comme suggéré par Marka et al. **[135]**. La taille/densité de germes initiale des grains de Ti peut être un facteur influençant la largeur des grains colonnaires de (Ti,Al)N qui s'y développent. Cependant, est-ce un facteur d'influence pour le développement cristallographique des grains colonnaires de (Ti,Al)N ? Les résultats présentés **Tableau IV. 2**, dédié à étudier l'effet du Ti, suggèrent que non.

Les analyses DRX de la couche de Ti sans dépôt ultérieur de (Ti,Al)N, **Figure IV. 15**, confirment une cristallisation en symétrie hexagonale (hcp) et seraient compatibles avec une texture faible marquée par des plans (0002)//DN, d'intensité similaire sur des substrats en verre et en Si <100>. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Grosso **[65]**, qui obtiennent des couches d'adhérence en Ti également (0002)//DN. Nos textures sur substrat en silicium et substrat en verre seraient très légèrement plus marquées que la situation d'un substrat en acier API 5L X65 qui possède une texture plus isotrope. Ceci s'oppose aux tendances observées pour des épaisseurs prononcées de films (Ti,Al)N, où la texture est plus marquée pour des substrats en verre, devant les situations de substrat en acier et enfin en Si <100>. A noter que la mesure DRX effectuée pour ce volume diffracté reste fortement critiquable. De plus, la présence ou l'absence de la couche de Ti influence peu la texture des grains colonnaires de (Ti,Al)N, avec des indices J similaires dans les deux cas, **Tableau IV. 2**.

Par conséquent, cette absence de lien entre la largeur des grains colonnaires et les intensités des textures de grains (Ti,Al)N ne va pas dans le sens des résultats relatifs à la sélection d'orientation par anisotropie de croissance des grains et donc des mécanismes de croissance compétitive. Enfin, les variations d'épaisseur dans certains cas sont provoquées par une variation de temps de dépôt, et dans d'autres cas issues de variations de distance cible-substrat (machine PVD-CO), ce qui complexifie une analyse quantitative rigoureuses du problème.

IV.2.6.5 Effet de la pression de travail

La pression de travail est un paramètre expérimental qui a été étudié dans la machine PVD-CO. Comme montré **Figure IV. 6**, ce paramètre expérimental n'a pas d'effet conséquent quant à la largeur des grains colonnaires de (Ti,Al)N. En revanche, on note une grande amélioration de l'alignement dans le plan des facettes et donc des grains colonnaires en passant d'une pression de 0,52 Pa à 0,27 Pa. En effet, le renforcement cristallographique est plus prononcé lors de dépôts effectués à une pression de 0,27 Pa par rapport à une pression de 0,52 Pa. En diminuant la pression de travail, le nombre de collisions diminue, de sorte que les ad-particules possèdent des énergies plus élevées et donc une mobilité de surface accrue. Cela entraîne une augmentation de la longueur de diffusion L, comme l'ont démontré Mahieu et Depla **[34]**. Par

conséquent, les ad-particules peuvent diffuser sur des distances plus importantes, et sont donc plus susceptibles d'atteindre et d'occuper les sites les plus favorables. Ces sites correspondent aux plans (111) dans les gammes d'énergies de pulvérisation de la machine PVD-CO. Cela renforce alors les anisotropies de croissance des différents grains colonnaires.

Comme exposé précédemment, Abadias et al. **[63]** ont observé une transition de la zone T vers la zone II en diminuant leur pression de travail de 0,55 Pa à 0,30 Pa en conservant un débit N_2 égal à 18 sccm. Dans la thèse, la diminution de la pression se traduit effectivement par une « accélération » du développement cristallographique des grains colonnaires de (Ti,Al)N, **Figure IV. 12 b)**. Cependant, nous n'avons pas observé de transition vers la zone II car l'augmentation de la longueur de diffusion n'était pas suffisante pour provoquer une restructuration des joints de grains **[46]**. Cela peut être attribué à des énergies de pulvérisation et des mobilités de surface plus faible dans la machine PVD-CO par rapport aux machines PVD utilisées par Abadias et al. **[63]**.

IV.2.6.6 Effets de la pression et de la distance de travail

Dans un article de revue, Mahieu et Depla **[34]** effectuent des simulations relatives aux différentes énergies des particules au cours des nombreuses étapes et réactions ayant lieu durant un procédé PVD en atmosphère réactive. Des valeurs de ces énergies sont présentées **Figure IV. 17**, et ce pour différentes valeurs de pression, distance cible-substrat et débit de gaz réactif N_2.

La modélisation présentée **Figure IV. 17** montre que diviser par 2 la pression (flèche bleue) et diviser par 2 la distance cible porte-échantillon $d_{c\text{-}pe}$ (flèche rouge) entraîne des modifications énergétiques équivalentes, en raison du nombre de collisions subies par les particules de Ti durant leur transport. Deux transitions ont été effectuées dans la thèse : CO-6 → CO-4 et CO-5 → CO-2, schématisées respectivement en rouge et en vert sur la **Figure IV. 17**. Bien que ces transitions induisent des modifications similaires de l'énergie des particules de Ti lors de leur adsorption (**Figure IV. 17**), elles engendrent des variations distinctes de l'indice de texture J, grandeur qui reflète l'intensité de la texture du film de (Ti,Al)N (**Figure IV. 12 b)**). Ces différences indiquent que l'énergie d'adsorption des particules de Ti ne suffit pas à expliquer entièrement les variations de texture.

Il est important de noter que ces simulations considèrent uniquement les collisions entre Ti et Ar, sans tenir compte des interactions potentielles entre Ti et N_2 **[34]**. Des résultats analogues peuvent être obtenus en calculant les longueurs de libre parcours moyen, correspondant à la distance moyenne entre deux chocs successifs **[136]**. Cela souligne le rôle clé du débit de N_2 dans le développement cristallographique des films, bien que son influence reste difficile à isoler en raison des multiples interactions dans la chambre **[34-36, 39, 46]**.

En outre, Bouaouina et al. **[40]** ont indiqué avoir calculé entre 40 et 60 collisions à une pression de travail P = 0,5 Pa pour des angles α compris entre 0° et 85° lors de dépôts TiN pour une distance cible substrat $d_{c\text{-}s}$ égale à 18 cm. Ce nombre de collision passe à un intervalle compris entre 12 et 25 à P = 0,3 Pa (pour comparer avec nos valeurs de pressions égales à 0,52 Pa et 0,27 Pa dans la machine PVD-CO). A noter que dans notre cas, la constante rotation des échantillons dans la chambre modifie en permanence l'angle α entre la cible et les substrats, ainsi que la distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$ dans la machine PVD-CO.

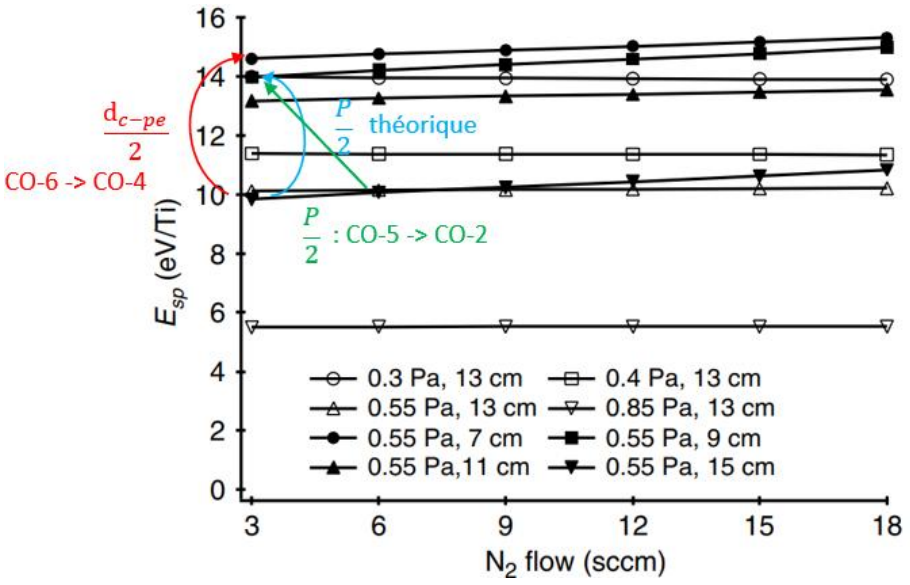


Figure IV. 17 : modélisation de l'évolution de la valeur énergétique des particules de Ti qui sont adsorbées à la surface du substrat, pour différentes pression et distance de travail, et ce pour plusieurs débits de gaz réactif N_2 pour un film TiN. Par Mahieu et Depla **[34]**.

Entre autres, on rappelle ici que dans la thèse, pour les dépôts CO-4 à CO-6, l'augmentation de l'épaisseur a été effectué en diminuant la distance cible-porte échantillon $d_{c\text{-}pe}$ et non en augmentant le temps de dépôt, **Figure IV. 12 b)**. Sur cette figure, on constate des différences marquées d'intensité de texture entre ces différents paramètres. La partie discutée précédemment, avec à l'appui la **Figure IV. 17**, s'oriente autour de la question suivante : est-ce que la diminution de l'indice de texture J est liée à la diminution d'épaisseur du film ou bien est-elle liée à la diminution de l'énergie des ad-particules en raison de l'augmentation de la distance d_{cpe}, comme démontré **Figure IV. 17** ?

Pour répondre à cette question, il faut tenter de séparer le problème et étudier indépendamment ces paramètres. Dans ses travaux de thèse, Mahieu **[32]** reporte un meilleur alignement dans le plan des cristallites de TiN en augmentant l'épaisseur du film, ainsi que pour une distance $d_{c\text{-}pe}$ = 9 cm comparativement à $d_{c\text{-}pe}$ = 15 cm en déposant des films de TiN qui ont une épaisseur similaire environ égale à 1,25 µm. La texturation est donc plus prononcée en diminuant la distance $d_{c\text{-}pe}$ **[32]**. A noter que ces résultats expérimentaux sont obtenus avec la même machine et dans les conditions similaires d'élaborations que celle utilisée par Mahieu et Depla **[34]**, et qui constituent les données d'entrées pour la réalisation de leur simulation (présentée **Figure IV. 17**).

Pour ramener cela à notre situation, dans l'hypothèse où le dépôt CO-6 aurait été prolongé, de manière à atteindre la même épaisseur que le dépôt CO-4 réalisé à une distance $d_{c\text{-}pe}$ inférieure, alors l'indice de texture J du film CO-6 aurait été inférieur. Donc la diminution de l'indice de l'indice de texture J est liée à la fois à une épaisseur plus faible mais également à une énergie plus faible lorsque la distance $d_{c\text{-}pe}$ augmente dans notre gamme de distance $d_{c\text{-}pe}$ balayée. Pour aller plus loin, et estimer quel effet est prédominant sur l'autre, il est nécessaire d'effectuer deux autres manipulations. Cela n'a pas été effectué dans les travaux de thèse et constitue une perspective intéressante.

IV.2.7 Conclusion partielle

Dans cette section, une analyse fine de la texture cristallographique des films de (Ti,Al)N a été effectuée en calculant l'ODF à partir de mesures de figures de pôles (FP) expérimentales par DRX. Cela concerne des films de (Ti,Al)N élaborés avec deux machines PVD dont les configurations de rotation diffèrent et pour différents paramètres expérimentaux : pression de travail, épaisseur et pour trois substrats de nature différente.

Indépendamment de la machine PVD employée, une dépendance au substrat a été observée : l'intensité de la texture (évaluée par l'indice de texture J) est la plus intense lorsqu'un substrat en verre est employé. Celle-ci est plus marquée que lorsqu'un substrat en acier est employé, elle-même plus intense que pour le cas d'un substrat en silicium monocristallin. L'absence de lien fort entre l'intensité de la texture et la largeur des grains affaiblit le modèle de croissance compétitive pourtant admis dans la littérature. Des hypothèses quant à l'existence d'autres mécanismes au niveau de l'interface ont été formulées, cependant les résultats de nos tentatives d'observation de l'interface, n'ont pas permis d'affirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

La présence de la couche d'adhérence en Ti semble avoir un effet négligeable sur le développement cristallographique des films de (Ti,Al)N. Cela a été observé pour des films obtenus après 1h de croissance et possédant une épaisseur d'environ 500 nm. Entre autres, s'il existe des relations d'orientations entre les grains de Ti et les premiers germes de (Ti,Al)N, alors les grains de Ti (0002) favoriseront la formation de grains (111) de (Ti,Al)N. En l'absence de la couche, il s'opère également une croissance compétitive des grains de (Ti,Al)N. Si les indices J sont équivalent pour ces deux situations, cela suppose que la croissance compétitive sélectionne les orientations à une « vitesse » similaire avec nos paramètres expérimentaux.

Des indices de texture J plus élevés sont notés lorsque l'épaisseur du film est plus importante – bien que dans certaines situations, une épaisseur accrue est issue d'une réduction de la distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$. Compte tenu de la littérature, cela suggère une croissance compétitive du film de (Ti,Al)N, caractérisée par la sélection des grains dont la direction de croissance la plus rapide est parallèle à la normale DN.

Dans la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO, les échantillons ont été positionnés à une hauteur h ≈-2,5 cm (par rapport au centre de la cible) pour permettre la croissance simultanée de (Ti,Al)N sur des éprouvettes de fatigue. Cela induit un angle δ compris entre 15° et 28° (dépendamment de la distance cible-substrat $d_{cs\text{-}}$). Cela a conduit à la croissance compétitive de grains colonnaires, sélectionnant ceux dont la direction <111> est parallèle – ou presque – à la direction normale DN, et possédant également la direction <101>//DT. Par conséquent, de tels films possèdent une orientation unique, marquée par une dispersion anisotrope. En outre, la symétrie du procédé influence la texture du film, introduisant une symétrie miroir par rapport au plan (DR, DN). Cette symétrie d'échantillon est un aspect de la texture finale du film (ici l'orientation unique particulière), et l'existence d'une orientation préférentielle (111) en configuration orthogonale provient des paramètres expérimentaux propres à une croissance en zone T **[46]**, caractérisée par des grains colonnaires tronqués par des facettes (100).

Dans la machine PVD à configuration colinéaire PVD-CC, les échantillons sont positionnés de manière à avoir un angle δ égal à 0°. En raison de conditions de croissance en incidence normale, la texture obtenue est une fibre **[134, 32]**. Toutefois, il est à noter que dans cette configuration,

la rotation des échantillons n'impacte pas cette symétrie circulaire, qui peut être vue comme une symétrie d'échantillon à part entière. Cela rejoint des résultats similaires **[60]**.

Dans la section suivante, on étudie l'impact de l'angle formé entre le substrat et la cible sur le développement cristallographique et la microstructure des films de (Ti,Al)N obtenus dans la configuration orthogonale. Particulièrement, la situation $\delta = 0°$ sera traitée afin d'étudier directement l'influence de la configuration de rotation des deux machines. Cela permettra également de définir les variations potentielles de texture et microstructure du film (Ti,Al)N ainsi déposé le long d'une éprouvette de fatigue en configuration orthogonale.

IV.3 Asymétrie du procédé et développement du (Ti,Al)N – influence de l'angle δ en configuration orthogonale

Les deux machines PVD utilisées possèdent une technologie magnétron pour localiser le plasma en une région circulaire de la surface de la cible. Cela cause une érosion hétérogène de celle-ci, car le flux est localisé au niveau des aimants magnétrons. Dans la machine PVD à configuration colinéaire PVD-CC, l'effet du magnétron sur l'asymétrie du flux est compensé en plaçant tous les échantillons à un diamètre fixe par rapport à l'axe de rotation (cela pourrait être vu comme une hauteur h ou angle δ égaux à 0 en configuration C). Cependant, sur la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO, l'effet du magnétron sur l'asymétrie du flux n'est pas tout le temps compensé, et la hauteur h des échantillons (par rapport au centre de la cible) est un facteur d'influence. Cela est détaillé dans cette section, en étudiant l'influence d'un tel paramètre sur les microstructures et textures obtenues.

IV.3.1 Une question d'angles

La **Figure IV. 18** représente schématiquement les différents angles qui sont considérés dans la géométrie PVD-CO. Parmi ces angles, on distingue les deux angles faisant partie des paramètres expérimentaux (α et δ) des deux angles qui résultent des manipulations (β et γ). Premièrement, l'angle α est celui entre la normale à la surface de l'échantillon DN et la normale à surface de la cible, issu de la rotation des échantillons dans la chambre. Cet angle varie entre -90° et 90° en passant par 0° (face à la cible) à chaque rotation. Compte tenu d'une rotation permanente à 10 rpm des échantillons pendant la croissance, la variation de α est similaire pour tous les dépôts. En revanche, le positionnement d'un échantillon à une hauteur h vis-à-vis du centre de la cible définit un angle δ qui constitue un paramètre d'influence sur le développement morphologique et cristallographique des films de (Ti,Al)N. Compte tenu du porte échantillon employé (voir **Chapitre II**), h peut varier entre -8,9 cm et +5,6 cm, ce qui détermine des angles δ compris entre -54° et 41°. Par comparaison, les films de (Ti,Al)N élaborés dans les sections précédentes sont positionnés à une hauteur h ≈ -2,6 cm, voir **Figure IV. 6 a)**.

Les variations de hauteur h (considérées à travers l'angle δ pour la suite du manuscrit), provoquent l'apparition d'un angle β décrivant l'inclinaison des colonnes de (Ti,Al)N par rapport à la direction normale DN. Enfin, comme mis en évidence au niveau de la FP (111) schématisée **Figure IV. 18**, γ décrit l'angle entre la direction <111> des cristallites et DN.

A noter que cet essai est effectué à une pression de dépôt P = 0,27 Pa et une distance $d_{c\text{-}s}$ égale à 6,4 cm (pour un substrat en verre) dans la machine PVD-CO. Cela correspond à des conditions de croissance similaires à la condition CO-4. La croissance est réalisée sur des lames de verre SiO_2 pour les analyses DRX et les épaisseurs sont mesurées à partir des faciès de rupture pour ces mêmes substrats. Se référer au **Chapitre II** pour plus de détails concernant cet essai. Pour 12 positions, la texture cristallographique du matériau est évaluée à partir de mesures de FP par DRX, à l'issue desquelles l'ODF est calculée avec ATEX **[2]**. En parallèle, la surface ainsi que le faciès de rupture en section transverse des films de (Ti,Al)N sont évalués au MEB, et les résultats sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

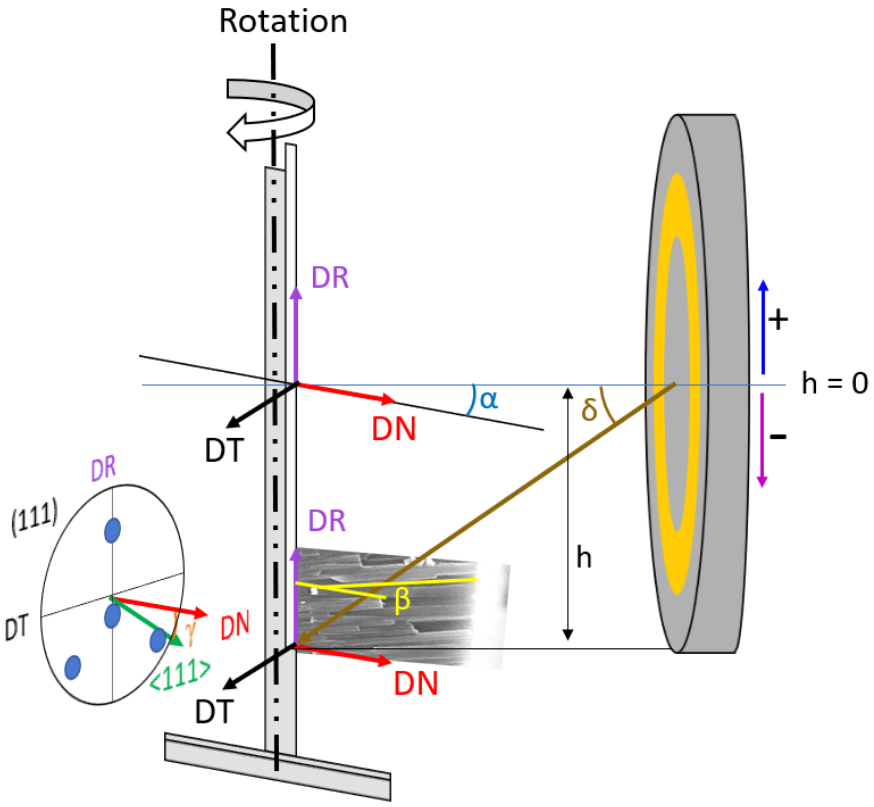


Figure IV. 18 : représentation schématique des différents angles caractéristiques du procédé de croissance de film (Ti,Al)N dans la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO : angle α entre la normale à l'échantillon DN et la normale à la cible, issu de la rotation des échantillons ; angle δ provoqué par le positionnement d'un échantillon à une hauteur h par rapport au centre de la cible ; angle β des colonnes avec la direction normale DN et l'angle γ entre la direction <111> des cristallites et DN.

IV.3.2 Influence de l'angle δ sur l'angle des colonnes β

La représentation graphique **Figure IV. 19** illustre le lien existant entre la valeur absolue de l'angle des colonnes β et la valeur absolue de l'angle δ. Plus le décalage de l'échantillon |h| par rapport au centre de la cible est élevée (angle |δ| important), plus l'angle |β| des colonnes de (Ti,Al)N sera élevé. A noter que cette évolution est symétrique par rapport au centre de la cible : les étoiles violettes et croix bleues représentent respectivement les situations en dessous ($\delta < 0$) et au-dessus ($\delta > 0$) du centre de la cible.

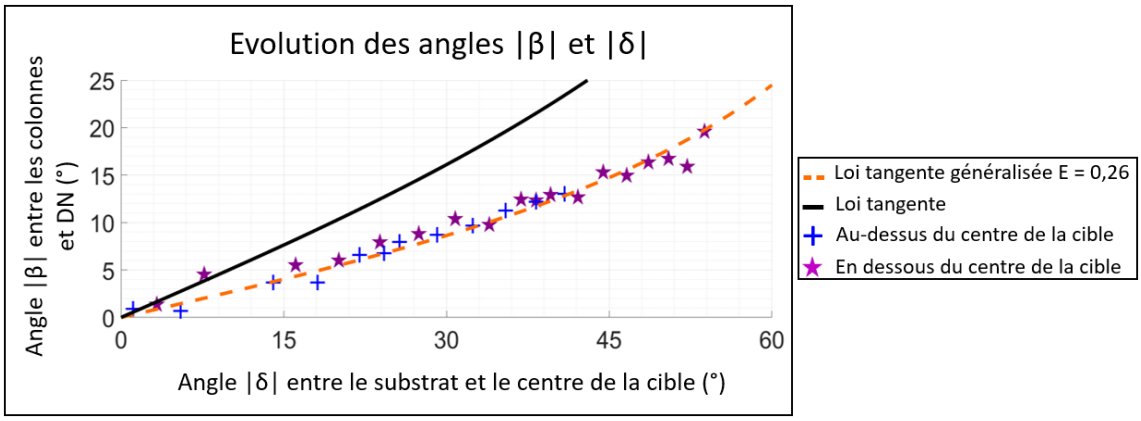


Figure IV. 19 : évolution de la valeur absolue de l'angle de colonne |β| en fonction de la valeur absolue de l'angle |δ| induit par le positionnement d'échantillons à une hauteur h par rapport au centre de la cible.

Contrairement à la loi tangente classique (tracé noir), qui ne s'applique pas dans ces conditions expérimentales, la loi tangente généralisée de Hodgkinson et al. **[57]** décrit mieux la situation avec un coefficient de proportionnalité E = 0,26 (trait en pointillés oranges). Ce coefficient E dépend directement des propriétés du film déposé, elles-mêmes inhérentes aux conditions expérimentales utilisées et à la chimie du matériau. La loi tangente correspond à la situation où E = 0,5 de la loi généralisée définie par tan β = E tan δ (voir **Chapitre II**).

Par comparaison, Hodgkinson et al. **[57]** mesurent un coefficient E égal à 0,35, 0,32 et 0,28 pour respectivement des films d'oxide de titane, d'oxide de tantale et d'oxide de zircone. La comparaison avec d'autres études reste limitée, car cette loi est peu utilisée dans la littérature. Toutefois, Kumar et al. **[137]** ont vérifié la loi tangente pour un film TiN, justifiant indirectement un coefficient E = 0,5 . Néanmoins une faible correspondance est à noter, soulignant l'impact des conditions expérimentales sur cette valeur. Ainsi, le coefficient E = 0,26 déterminé par les propriétés des films de (Ti,Al)N produits dans la thèse avec la machine PVD-CO permet d'ajouter une autre valeur aux données de la littérature.

On fera remarquer ici que Bouaouina et al. **[40]** ont démontré, au travers de simulations, que la loi tangente devient invalide à haute pression de pulvérisation, notamment pour des angles d'incidence élevés. Ceci peut être corrigé en prenant en compte l'angle d'adsorption plutôt que l'angle cible-substrat (nommé δ dans le présent manuscrit). Aussi, gardons à l'esprit que l'angle δ est considéré à partir du centre de la cible, tandis que les atomes pulvérisés sont principalement émis à partir de la zone circulaire du magnétron. Cela pourrait être une explication de certaines limites controversées de la loi tangente, qui reste une loi empirique et purement géométrique : des facteurs correctifs sont à considérer afin de décrire avec précision les évolutions des angles en fonction du matériau étudié. Ainsi, la loi tangente généralisée de Hodgkinson et al. **[57]** nous a semblé être une alternative adaptée pour décrire la relation entre l'angle δ et l'angle de colonnes β.

Plus la valeur absolue de l'angle |δ| est important (provoqué par le positionnement d'échantillons à une hauteur |h| par rapport au centre de la cible est élevée), plus l'angle |β| entre les colonnes de (Ti,Al)N et DN sera élevé. Cette évolution suit la loi tangente généralisée avec comme coefficient E = 0,26 pour nos conditions d'élaborations. Ce comportement est symétrique par rapport au centre de la cible.

Après cette brève analyse, on propose dans les paragraphes suivants de caractériser la morphologie et la texture cristallographique des films dans l'objectif d'étudier l'influence de l'angle δ sur le développement des films de (Ti,Al)N dans la machine à configuration orthogonale.

IV.3.3 Aspects morphologiques et cristallographiques

La **Figure IV. 20 a)** illustre de manière synthétique les différentes anisotropies du procédé de pulvérisation dans la machine PVD-CO. Les micrographies MEB de faciès de rupture en section transverse, **Figure IV. 20 (b-d)**, illustrent l'inclinaison β des grains colonnaires. Les colonnes s'inclinent vers le centre de la cible, région où le flux d'ad-particules est maximal. Trois situations sont illustrées sur la **Figure IV. 20**, visant à reproduire les deux comportements au niveau de l'extrémité supérieure (**Figure IV. 20 b), e), h) et k)**) et inférieure (**Figure IV. 20 d), g), j) et m)**) de la cible, comparativement au cas d'un substrat en face du centre de la cible (**Figure IV. 20 c) f) i) et l)**).

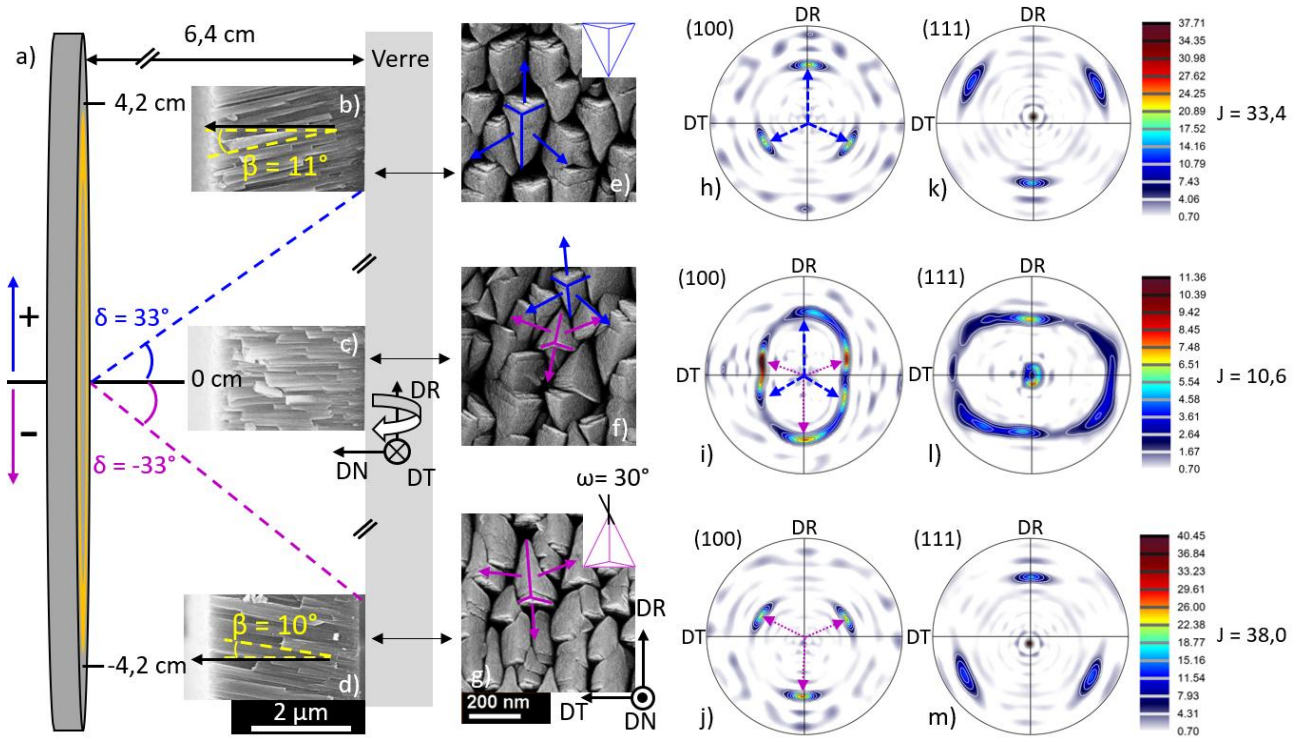


Figure IV. 20 : a) représentation schématique de l'influence du positionnement de substrats à différentes hauteurs h (formant un angle δ par rapport au centre de la cible) sur l'inclinaison des grains colonnaires (formant un angle β avec la normale DN) lors de croissance de (Ti,Al)N dans la machine à configuration orthogonale (CO). Les micrographies MEB correspondent **(b-d)** au faciès de rupture en section transverse de films (Ti,Al)N sur substrats en verre ; **(e-g)** vues de surface illustrant le changement de l'orientation spatiale des facettes (100) tronquant les grains, accompagnées de la figure de pôles (FP) (100) respective **(h-j)** ; FP (111) respective **(k-m)**.

Pour les trois situations, les micrographies MEB de surface, **Figure IV. 20 (e-g)**, montrent l'orientation spatiale des facettes (100) délimitant les grains colonnaires de (Ti,Al)N. En combinaison avec les FP (100) associées, **Figure IV. 20 (h-j)**, on distingue deux populations de grains colonnaires, que l'on nommera des « variants » **[51, 52]** dépendamment de l'orientation spatiale des facettes. Les bords délimitant les facettes (100) sont représentés en violet lorsque la base du triangle est vers le bas : situation ou variant B, **Figure IV. 20 g)** et **j)** en dessous du centre de la cible. La situation inverse est schématisée en bleu foncé lorsque la base du triangle est vers le haut : situation ou variant H, **Figure IV. 20 e)** et **h)**. Idem pour les flèches, reflétant

les directions <100> normales aux plans (100). Pour des angles δ importants, les grains colonnaires possèdent un bord face au flux incident d'ad-particules, causant un angle ω = 30°, schématisé **Figure IV. 20 g)**. Face au centre de la cible, deux orientations (ω = 30° et ω = 90°) sont possibles. Seuls les grains colonnaires ayant une des arêtes alignées suivant DR sont favorisés lors d'une croissance compétitive dans une telle symétrie miroir.

Pour des angles δ importants, la croissance compétitive favorise la survie d'une seule population de grains colonnaires, voir **Figure IV. 20 e)** et **Figure IV. 20 g)**. La texture de tels films est alors une orientation unique à faible dispersion, voir **Figure IV. 20 h)** et **k)** ainsi que **Figure IV. 20 j)** et **m)**. A noter que l'indice de texture J est respectivement égal à 33,4 et 38,0 lorsque δ = 35° et -39°. On peut considérer que l'intensité de la texture est proche pour ces deux situations, suggérant donc une évolution symétrique de la texture par rapport au centre de la cible (δ = 0°). Entre autres, les indices J sont presque trois fois plus importants que celui face au centre de la cible. Pour cette position particulière, la micrographie MEB **Figure IV. 20 f)** ainsi que la FP (100) **Figure IV. 20 i)**, montrent la coexistence des deux populations (ou variants) de grains colonnaires précédemment évoquées. Des observations similaires ont été effectuées par Abadias et al. **[52]** pour des films HfN et par Lacroix et al. **[51]** pour des films d'oxyde de plomb et d'indium (indium tin oxide ITO). En revanche, leurs observations sont effectuées dans des conditions obliques de dépôt, dépôts « hors axe » (avec un angle entre le substrat et la cible), tandis que dans notre cas, cette coexistence de variants est effectuée avec δ = 0° , « dans l'axe ». En outre, bien que les deux orientations uniques soient observables, une grande dispersion est notable **Figure IV. 20 i)** et **Figure IV. 20 f)**.

Plus l'angle |δ| est proche de 0°, moins l'alignement dans le plan des cristallites est prononcé, conformément aux résultats de Mahieu et al. **[46]**. Cela justifie l'indice de texture plus faible quand δ = 0°, et cette détérioration de l'alignement dans le plan se traduit par une dispersion très prononcée au niveau des FP, **Figure IV. 20 i)** et **l).** En revanche, dans la littérature, lorsque l'angle entre l'échantillon et la cible est nul, une texture de fibre est obtenue, car la croissance s'effectue en incidence normale, en l'absence de rotation **[32, 46]** et avec une rotation **[60]**. Dit autrement, en considérant une symétrie d'échantillon (la symétrie du procédé influence la texture du matériau **[82]**), cela impliquerait le recouvrement d'une symétrie circulaire, donc autour de l'axe DN. Ce qui n'est pas observé **Figure IV. 20** dans la configuration PVD-CO.

De plus, on devrait s'attendre à récupérer une deuxième symétrie miroir, suivant le plan (DT, DN) pour δ = 0°. En revanche, celle-ci n'est pas parfaite sur les FP exposées **Figure IV. 20 i)** et **l)**, ce qui est ici dû à des limitations durant la mesure des FP expérimentales. La mesure exposée **Figure IV. 22 d)**, plus loin dans le document, soutien ce recouvrement du second miroir pour δ = 0°.

De fait, des films de (Ti,Al)N ont été élaborés à partir de deux machines PVD : une à configuration colinéaire (PVD-CC), **Figure IV. 9**, et une à configuration orthogonale (PVD-CO) pour des échantillons positionnés « dans l'axe », c'est-à-dire que ces derniers passent successivement face au centre de la cible au cours de la rotation. Outre l'aspect morphologique, en comparant la texture obtenue pour cette condition, une texture de fibre est obtenue pour la configuration C, tandis que deux orientations uniques sont obtenues pour la configuration O. Par conséquent, les résultats présentés **Figure IV. 20** démontrent que la rotation particulière dans la configuration orthogonale PVD-CO influence le développement microstructural et cristallographique des films de (Ti,Al)N.

Dans la **Figure IV. 20**, seules quelques situations typiques ont été montrées. La **Figure IV. 21** permet de suivre plus quantitativement l'influence de l'angle δ sur différents paramètres. La **Figure IV. 21 a)** décrit l'influence de l'angle δ sur l'intensité de la texture, évaluée à partir de la valeur maximale des pôles sur la FP (111) expérimentale. A noter qu'on observe une tendance similaire pour l'indice de texture J. Les deux traits cyan à $\delta = \pm 25°$ renvoient à la position d'érosion maximale en raison des aimants magnétrons utilisés : le rayon d'usure préférentiel est de 3 cm. A partir de la **Figure IV. 21 a)**, la position du magnétron semble avoir un impact sur l'évolution de l'intensité du pôle (111) et de J, point reprit section IV.3.5.

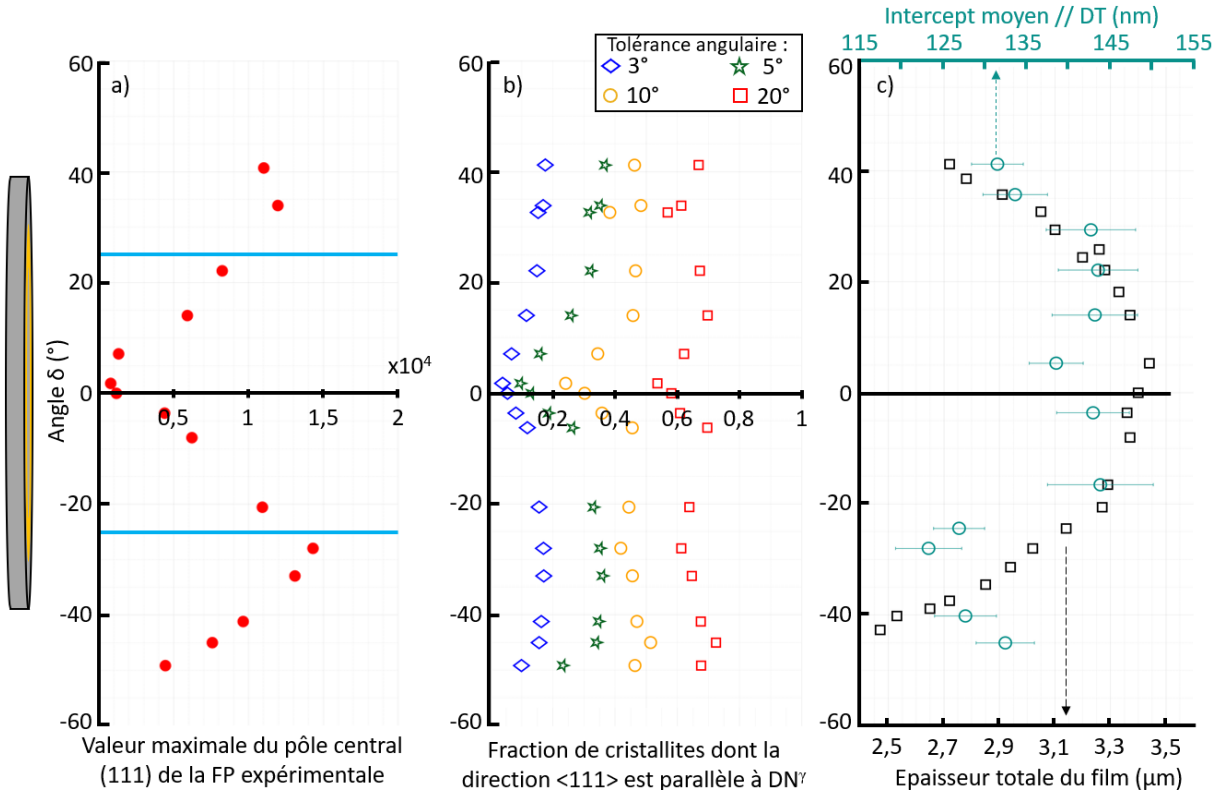


Figure IV. 21 : influence de l'angle δ sur **a)** la valeur maximale du pôle (111) issu de la FP expérimentale (111) ; **b)** la dispersion des cristallites (111) en prenant différentes valeurs de tolérances angulaires ; **c)** l'épaisseur totale du film de (Ti,Al)N et l'intercept moyen mesuré en surface. Les traits bleus délimitent les bords de l'usure préférentielle causée par les aimants magnétrons.

La **Figure IV. 21 b)** montre l'influence de δ sur la dispersion angulaire des cristallites (111). Cela est fait avec ATEX en calculant la fraction de cristallites ayant la direction <111> parallèle à celle de l'orientation unique, que l'on notera DN^{γ} car inclinée d'un angle γ par rapport à DN. On considère un écart (ou tolérance) angulaire allant de 3 à 20°. Avec ATEX, une fibre de type <111>//DN^{γ} est créée. En sélectionnant une tolérance angulaire, la fraction de cristallites comprise dans un cylindre de X° autour de cette fibre est calculée. Pour une tolérance de 20° (carrés rouges), la fraction de cristallites (111) reste importante pour la gamme de δ explorée, même au face au centre de la cible. Ainsi, la chute de l'intensité RX est uniquement liée à la dispersion des orientations : le pôle (111) est moins intense car plus « large », ce qui est confirmé en prenant une tolérance angulaire de 5° ou 10°. Pour les situations d'une seule orientation unique, environ 40% des cristallites ont leur direction <111> comprises autour de 10° de l'orientation unique, contre 25% lorsque faces au centre de la cible, quand les deux orientations uniques sont observées simultanément. Ainsi, en combinant les informations apportées par la FP (111) **Figure IV. 20 i)**, le max de la FP (111) expérimentale **Figure IV. 21 a)** et la fraction de cristallites <111> avec une tolérance de 10° (cercles jaunes) **Figure IV. 21**

b), on confirme que la dispersion est fortement prononcée face au centre de la cible et qu'elle est responsable de la chute de l'intensité de la texture.

La **Figure IV. 21 c)** révèle l'évolution de l'intercept moyen des colonnes et la variation d'épaisseur du film de (Ti,Al)N déposé sur des substrats en verre pour différentes valeurs de l'angle δ. L'intercept moyen est mesuré à partir d'images MEB de la surface du film, tandis que les épaisseurs sont mesurées à partir des faciès de rupture. Les substrats sont en verre SiO_2. Une variation de la vitesse de dépôt des films, et donc de l'épaisseur des films dans cette configuration orthogonale sont à noter, ce qui provient de l'emploi de cibles circulaires. La vitesse de croissance est maximale autour du centre de la cible, et cette région est contenue dans un intervalle à plus ou moins 2 cm du centre ($|\delta| < 17°$). Les grains de (Ti,Al)N sont plus larges près centre de la cible, ce qui provient d'une épaisseur de film plus importante, et qui rejoint les observations de la **Figure IV. 6 a)**.

La texture cristallographique, l'épaisseur du film et la largeur des colonnes dépendent de la position des échantillons par rapport au centre de la cible (et de l'angle δ qui en résulte). Les films de (Ti,Al)N face au centre de la cible sont caractérisés par la texture la plus faible, avec pourtant l'épaisseur la plus élevée. Cela est dû à une plus grande dispersion des orientations. L'intensité diffractée et l'indice J maximums sont observés proche de la région maximale d'érosion – associée à la géométrie circulaire des aimants magnétrons – localisée à h = ± 3 cm ($\delta = \pm 25°$).

De manière symétrique, et loin du centre de la cible, tous les grains colonnaires partagent une orientation dans le plan qui est identique, suivant un variant H (haut) et B (bas) pour des échantillons positionnés respectivement au-dessus et en dessous du centre de la cible. Il en résulte alors une orientation unique avec faible dispersion et une texture très marquée. Pour ces deux situations, les grains colonnaires possèdent un bord face au flux d'ad-particules.

A l'inverse, face au centre de la cible ($\delta = 0°$), ces deux populations coexistent et sont en compétition, impactant la texture et la microstructure du matériau. Cela se traduit par une forte dispersion des orientations dans le plan, diminuant alors l'indice de texture J, tout en conservant la fraction de colonnes (111). Ainsi, l'observation des deux orientations uniques pour des échantillons face au centre de la cible démontre que la géométrie du procédé PVD en configuration orthogonale et sa rotation sont déterminantes pour la texture du film

Ces résultats soulèvent certains questionnements relatifs à la continuité des propriétés du film de (Ti,Al)N lorsqu'élaboré sur une éprouvette cylindrique de fatigue, en considérant le centre de la longueur utile de l'éprouvette face au centre de la cible. On balaye alors une gamme de texture et de microstructure assez variée sur une même éprouvette, provoquant donc un gradient de ses propriétés.

IV.3.4 Etude de l'angle γ et limitations

Différentes méthodes expérimentales aux RX ont été testées durant la thèse afin de caractériser, d'étudier et de comprendre les mécanismes sous-jacents provoquant l'apparition d'un angle entre la direction <111> des cristallites et la direction normale DN, angle qui a été nommé γ. Dans les prochains paragraphes, on se propose de combiner ces différents résultats afin de proposer des hypothèses quant à l'origine d'un tel angle.

La **Figure IV. 22** expose des résultats obtenus à partir de mesures de cliché de diffraction RX pour trois positions : **(a-b)** à δ = 35°, **(c-d)** à δ = 0° et **(e-f)** à δ = -35°, respectivement. L'axe représenté en blanc sur le cliché de diffraction RX, **Figure IV. 22 a)**, **c)** et **e)** représente l'axe des 2θ. Compte tenu des valeurs de cet axe, le pôle (et donc le plan) analysé est bien le pôle (111) de la phase TiN avec 2θ = 42°. Dans nos conditions d'analyses, le pôle central (111) est situé à un certain angle de cet axe, axe qui est considéré comme représentatif de la normale à la surface de l'échantillon. Il devient alors possible de déterminer l'angle entre les plans (111) et la surface de l'échantillon, c'est-à-dire l'angle entre la direction <111> et DN, pour un angle 2θ donné. Ceci est représenté **Figure IV. 22 b)**, **d)** et **f)** pour les 3 situations.

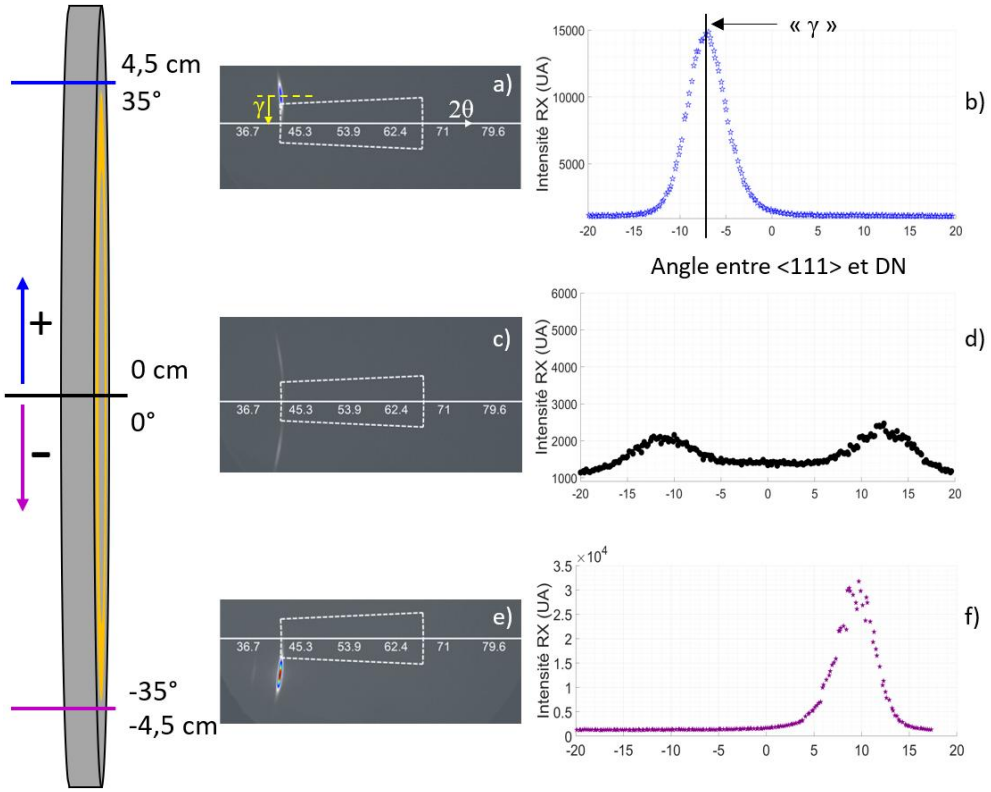


Figure IV. 22 : représentation schématique de mesures DRX effectuées en trois positions dans la machine PVD-CO : **(a-b)** δ = 35° ; **(c-d)** δ = 0° et **(e-f)** δ = -35°. **a)**, **c)** et **e)** cliché de diffraction RX montrant le pôle maximal (111) ; **b)**, **d)** et **f)** extraction respective du cliché DRX pour tracer la distribution de l'angle entre <111> et DN à 2θ = constant.

En revanche, cette méthode expérimentale n'est pas fiable pour déterminer avec précision l'angle γ : comparer l'intensité RX ainsi que la valeur de l'angle pour la **Figure IV. 22 b)** et la **Figure IV. 22 f)**. Le cliché de diffraction forme un minuscule arc de cercle sur l'espace de la FP, cependant il n'est pas évident de positionner l'échantillon de manière à intercepter parfaitement le maximum d'intensité sur la FP (111). Pour cette raison, dans la suite des manipulations, nous travaillerons avec les FP recalculées (111), car le pas de mesure est de 2,5° sur les FP expérimentales contre une résolution de 0,2° sur la FP recalculée en utilisant ATEX **[2]**. L'angle γ sera considéré comme mesuré au maximum d'intensité sur la FP recalculée (111).

La **Figure IV. 23 a)** présente l'influence de l'angle δ sur la valeur absolue de l'angle |γ| et l'épaisseur respective des films de (Ti,Al)N. Ces deux grandeurs semblent évoluer de la même manière lorsque δ varie. Cependant, une telle représentation n'est pas suffisante pour conclure quant à un lien entre l'angle δ, l'épaisseur du film et la valeur absolue de l'angle |γ|. Il faudrait faire croître divers films de (Ti,Al)N à différentes hauteurs h (et angles δ) tout en ajustant le

temps de croissance pour conserver une épaisseur comparable, de manière à dissocier ces deux paramètres, chose qui n'est pas possible avec la manipulation expérimentale présentée.

En outre, à partir des données issues des films CO-1 et CO-2, obtenus à 0,52 Pa après respectivement 1h et 4h de croissance, l'angle γ mesuré vaut respectivement -3,8° et -6,5° pour un angle δ = -17° et un substrat en verre. Bien que ces conditions soient obtenues à 0,52 Pa, on remarque un effet de l'épaisseur quant à la valeur de l'angle γ pour une valeur fixe de δ. Cela semble favoriser des angles γ plus élevés aux épaisseurs de films importantes. Compte tenu d'une croissance compétitive, cela pourrait justifier que les colonnes dont l'inclinaison est optimale, pour maximiser la surface d'adsorption, se développent au détriment des autres. Ce qui nous amène à une seconde représentation, visant à établir un lien entre l'angle δ, qui est un paramètre expérimental, et des mécanismes physiques au travers des angles β et γ. Cela est illustré **Figure IV. 23 b)**.

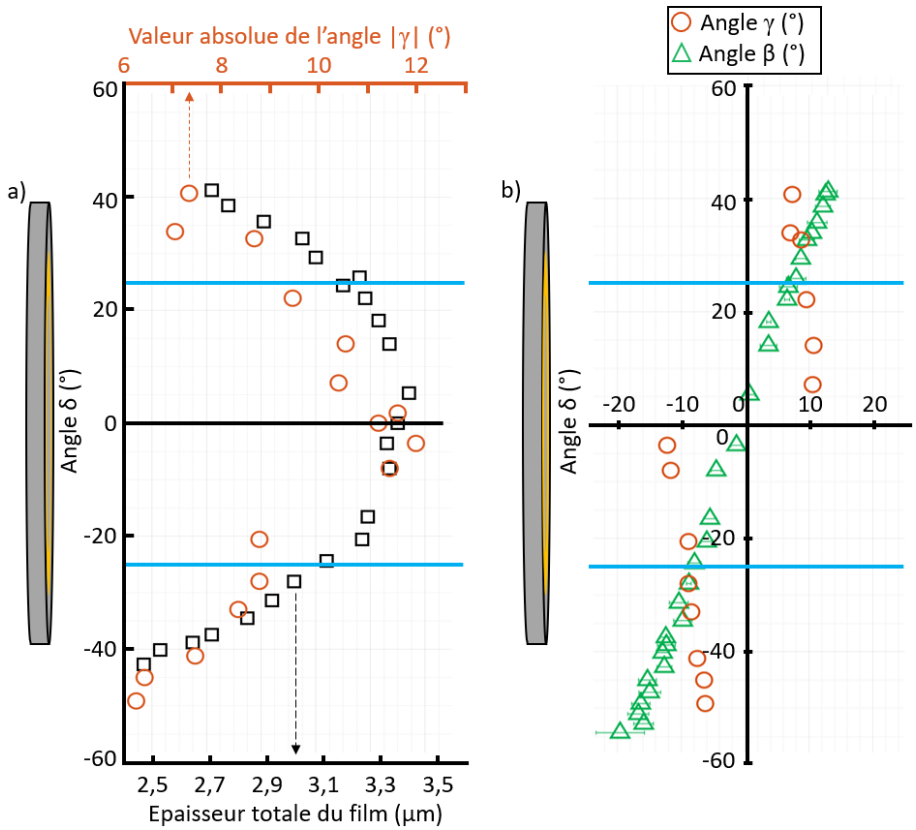


Figure IV. 23 : influence de l'angle δ sur **a)** la valeur absolue de |γ| et l'épaisseur du film de (Ti,Al)N ; **b)** sur l'angle de colonnes β et de l'angle γ mesuré à partir de la FP (111). Les traits bleus délimitent les bords de l'usure préférentielle causée par les aimants magnétrons.

La **Figure IV. 23 b)**, combinée à la **Figure IV. 22 d)**, montrent que γ atteint une valeur maximale pour un angle δ nul (face au centre de la cible), tandis que β est nul en ce point. A l'inverse, lorsque les échantillons sont positionnés à des hauteurs |h| importantes (|δ| élevés), les grains colonnaires de (Ti,Al)N sont de plus en plus inclinés vers le centre de la cible, traduisant un angle |β| plus important. Ceci s'accompagne d'une diminution de la valeur de |γ|.

Ce résultat peut être surprenant, car on pourrait s'attendre à ce que l'inclinaison des plans (111) soit déterminée directement par celle des colonnes, i.e. β = γ. La situation particulière d'échantillons face à la cible, δ = 0°, soulève une question importante : comment les colonnes peuvent-elles se développer en restant droites (β = 0°), alors que les plans (111) de ces colonnes

sont inclinés d'environ 12° par rapport à DN afin de maximiser la surface d'adsorption. Si la croissance d'une colonne repose bien sur le mécanisme de diffusion des atomes le long des facettes (100) jusqu'à atteindre un site (111), faisant de la direction <111> la direction de croissance la plus rapide, alors l'angle formé par le plan (111) avec DN, γ, devrait aussi dicter l'angle macroscopique β de la colonne.

La **Figure IV. 23 b)** suggère que ces deux paramètres peuvent évoluer indépendamment. Pour revenir sur la situation de grains colonnaires tronqués par des facettes (100), la croissance compétitive sélectionnera les grains dont l'alignement dans le plan des facettes permettra de maximiser la surface d'adsorption **[46]**. Compte tenu de l'angle γ entre les plans (111) et la surface de l'échantillon, cela implique alors que les grains peuvent se développer avec des facettes fortement inclinées vis-à-vis de l'inclinaison macroscopique des grains colonnaires, comme cela a été étudié par Abadias et al. **[52]** pour des films HfN. Pour plus de clarté, ce schéma est repris **Figure IV. 24 [52]**.

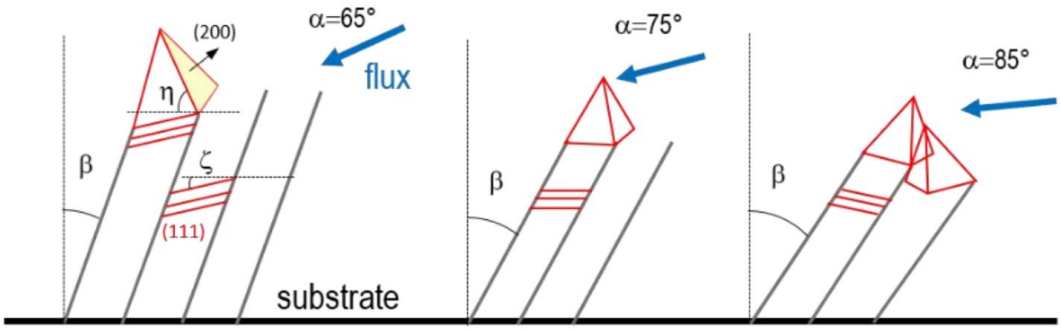


Figure IV. 24 : représentation schématique de grains colonnaires HfN se développant avec un angle β, caractérisé par un angle ζ causé par un angle α entre le substrat et la cible. La flèche bleue représente la direction du flux d'atomes. Par Abadias et al. **[52]**.

La **Figure IV. 24** illustre donc la possibilité de faire croître des grains colonnaires inclinés d'un angle β par rapport à DN, qui se développent avec le plan (111) incliné d'un angle γ par rapport à la surface du substrat, avec une dissociation entre ces deux angles, $\gamma \neq \beta$. Pour reprendre un résultat de l'étude d'Abadias et al. **[52]**, les auteurs observent une tendance similaire des angles γ (ζ dans leur article) et β en fonction de l'angle δ (α dans leur article). Cette évolution semble même suivre une certaine loi tangente. Les auteurs concluent sur l'origine d'un tel mécanisme : les grains colonnaires se développent de manière à avoir une de leur facette perpendiculaire au flux incident d'ad-particules **[52]**. Ainsi, de par cet effet géométrique, naît l'angle γ entre la direction <111> et DN, évoluant indépendamment de β.

Les résultats présentés **Figure IV. 23 b)** suggèrent aussi que β et γ évoluent indépendamment. En revanche, ils montrent une évolution inverse : l'angle de colonnes β est croissant avec l'angle δ, tandis que l'angle γ est décroissant avec δ. L'explication précédemment fournie par Abadias et al. **[52]** ne peut expliquer l'évolution de γ dans notre cas : proche du centre de la cible ($|\delta| \approx 0°$), il faudrait une facette {100} inclinée à 80° afin d'avoir la direction <111> inclinée de $|\gamma| \approx 10°$. Afin de trouver les mécanismes qui dictent l'évolution de γ, on se propose dans les prochains paragraphes d'étudier une approche quant à la position du magnétron.

L'angle γ entre la direction <111> des cristallites et la direction normale DN a été étudié à partir de mesures de DRX. Les analyses des clichés de diffraction se sont heurtées à la problématique d'identifier précisément le maximum d'intensité du pôle (111), nécessitant alors la mesure de figures de pôles.

L'évolution de γ est symétrique par rapport au centre de la cible, en raison de la symétrie du procédé, avec γ négatif et positif pour des angles δ respectivement positifs et négatifs. Ceci diffère de résultats fournis dans la littérature. En outre, face au centre, deux angles γ de signes opposés sont mesurables, traduisant en moyenne un angle nul. En revanche, en valeur absolue, γ est maximal face au centre de la cible et vaut 12°.

IV.3.5 Influence de la position des aimants magnétrons

L'utilisation de l'angle δ pour décrire les effets cristallographiques repose sur l'hypothèse que la cible agit comme une source ponctuelle, avec un flux maximal émis depuis son centre. Cette hypothèse devient toutefois invalide dans la configuration orthogonale, notamment à cause de l'influence des aimants du magnétron. Une augmentation continue de la valeur maximale du pôle central de la FP (111) avec δ pourrait être attendue, conformément aux résultats de Mahieu et al. **[46]** qui observent un alignement dans le plan de plus en plus marqué aux angles du substrats croissants. Les résultats **Figure IV. 25** montrent que le max de la FP (111) expérimentale est décroissant en s'éloignant d'une hauteur h qui pourrait correspondre aux limites du magnétron (référencées par un trait bleu cyan). Ainsi, deux angles δ_B et δ_H sont introduits et représentés schématiquement **Figure IV. 25** : ils définissent l'angle entre la normale à la surface du substrat (DN) et celle de la cible, respectivement aux limites inférieures et supérieures de la zone d'érosion. Les échantillons sont ainsi analysés par rapport à leur position en deçà ou au-dessus du centre de la cible, selon ces deux angles, comme présenté **Figure IV. 25 a)** et **Figure IV. 25 b)**.

L'angle γ est également ajouté **Figure IV. 25** afin de vérifier s'il existe une potentielle dépendance avec la position du magnétron. On pourrait supposer que γ dépende de l'alignement dans le plan des cristallites : γ atteindrait un maxima ou minima lorsque la dispersion est la plus faible. Toutefois ceci ne semble pas avéré car l'évolution de γ ne reproduit pas celle du max de la FP expérimentale. En effet, l'alignement dans le plan est maximal pour les valeurs maximales de la FP (111) expérimentale, valeurs observées pour des régions proches des limites du magnétron, tandis que γ évolue de manière monotone en fonction de δ_B et δ_H. On note toutefois un décalage entre le max de la FP expérimentale et l'extrémité du magnétron, qui pourrait provenir de l'angle d'adsorption des particules, impacté par les nombreuses collisions durant le dépôt **[40]**.

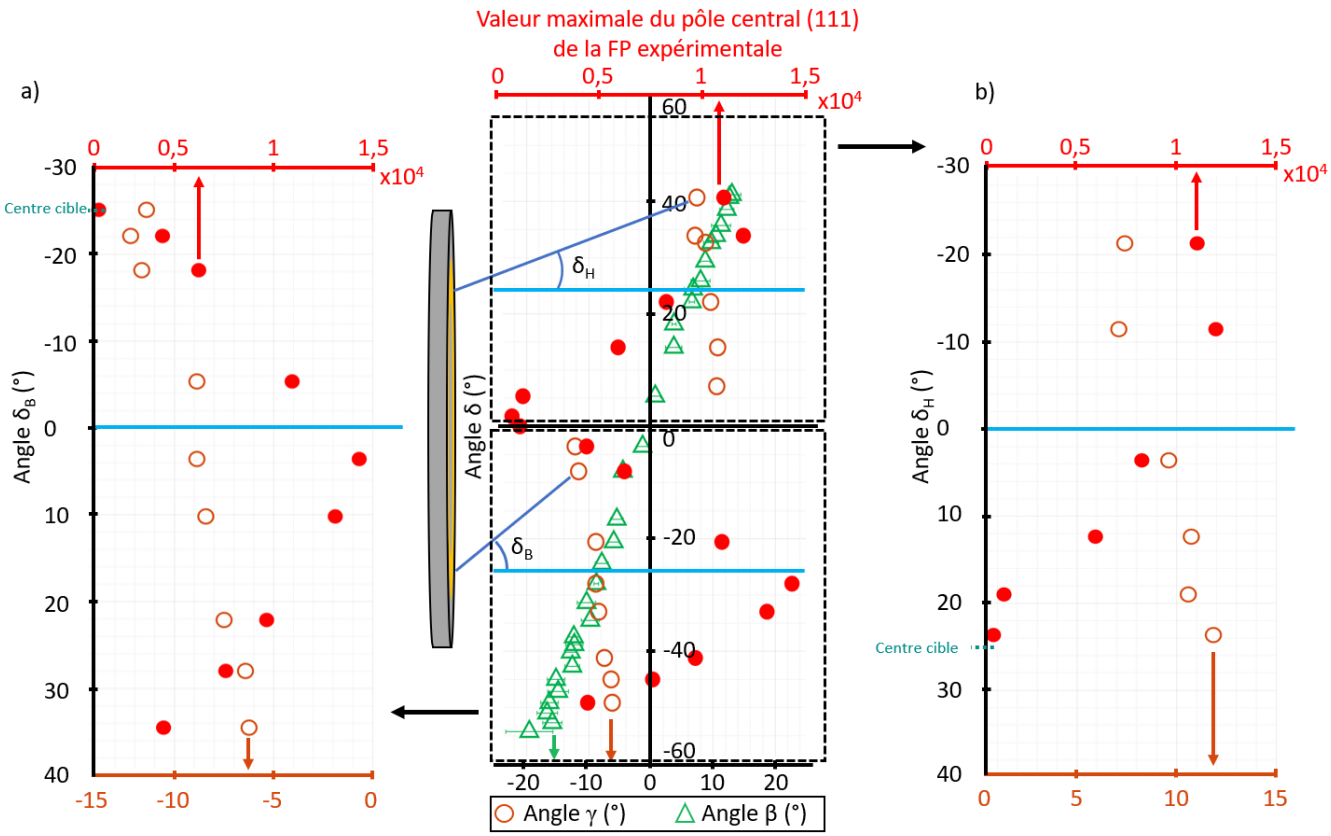


Figure IV. 25 : évolution de l'angle γ et de l'intensité maximale du pôle central de la FP (111) comparativement aux angles **a)** δ_B et **b)** δ_H. Ces angles sont pris entre l'extrémité inférieure et supérieure, respectivement, de l'usure préférentielle causée par les aimants magnétrons et la direction normale à la surface du substrat.

Mahieu et al. **[46]** montrent que l'alignement dans le plan des cristallites est le plus élevé aux angles cible-substrat les plus importants. Ici, on montre que la position du magnétron influence grandement cet alignement dans le plan, estimé à partir du maxima du pôle central de la FP (111) expérimentale. L'alignement est le plus prononcé aux régions qui pourraient être face aux limites supérieures et inférieures des aimants magnétrons, bien qu'un léger décalage soit observé. Ceci pourrait provenir de la configuration géométrique particulière dans la machine PVD-CO. Ainsi, chaque paramètre du procédé est important et possède un impact sur la texture cristallographique du film déposé.

Bien que la dispersion dépende de la position du magnétron, la dépendance de ce paramètre sur l'angle γ n'est pas avérée. Dans les prochains paragraphes, on se penche sur une considération statistique afin de comprendre davantage cet angle.

IV.3.6 Considérations statistiques

Abadias et al. **[52]** ainsi que Lacroix et al. **[51]** étudient les cas particuliers de double orientation unique lors de dépôts OAD. Cependant, dans leurs études, les auteurs emploient une échelle arbitraire lors des analyses de texture, notamment au travers de FP. Par conséquent, il est impossible de déterminer clairement la population de grains étudiée. Pour comprendre cela, la **Figure IV. 26** permet de suivre, avec nos expériences, la fraction de cristallites dont la direction <111> est parallèle à celle de l'orientation unique, notée DN^{γ} car inclinée d'un angle γ par rapport à DN. Ceci est effectué pour différentes tolérances angulaires.

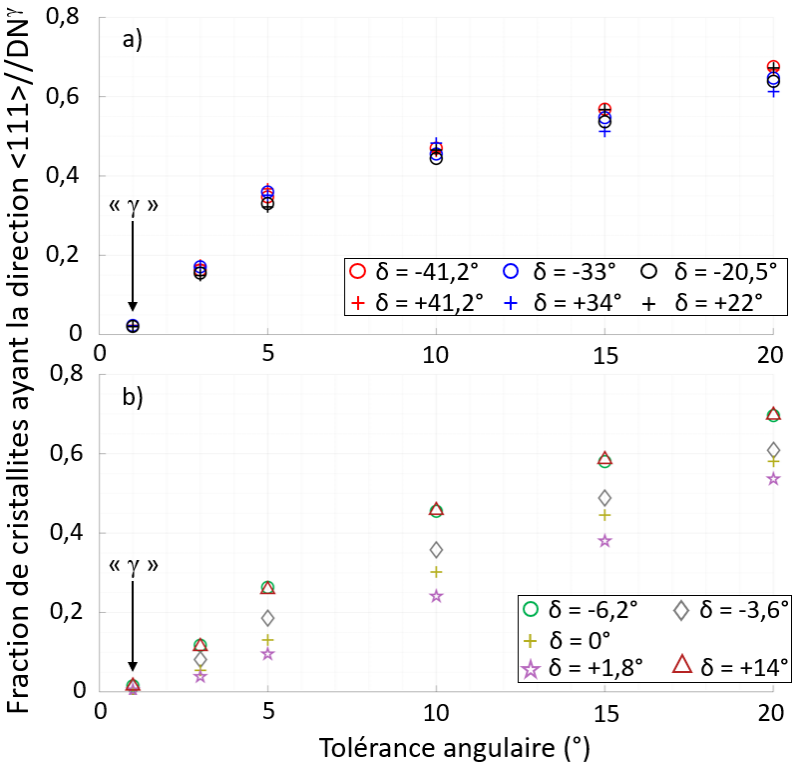


Figure IV. 26 : fraction de cristallites dont la direction <111> est parallèle à celle de l'orientation unique, DN^{γ} (inclinée de l'angle γ), pour différentes valeurs de tolérance angulaire et pour différentes valeurs d'angle δ : **a)** positions symétriques par rapport au centre de la cible et **b)** autres positions dans la chambre.

L'angle γ varie entre 6 et 12° en fonction de différents paramètres expérimentaux, **Figure IV. 25**, que nous essayons de dissocier. Les calculs ont révélé que moins de 5% de la totalité des cristallites ont la direction <111> alignée à moins de 1° avec la direction de l'orientation unique (voir la flèche noire sur la **Figure IV. 26**). Cette tolérance représente entre 8 à 16% de la valeur de γ. Prenons par exemple les situations symétriques, δ = ± 41,2° indiquées par des motifs rouges sur la **Figure IV. 26 a)**. Ceci concerne 15% des cristallites pour une tolérance angulaire de 3°, tolérance qui représente 50% de la valeur de γ. En dépit d'une texture très marquée, peu de cristallites sont effectivement inclinées d'un tel angle. Un raisonnement similaire est applicable aux autres cas de figure, ce qui suggère que cet angle « γ » serait statistiquement non représentatif de l'état de l'ensemble du matériau étudié. Il faut donc rester prudent sur l'analyse des angles γ sur les **Figure IV. 23** et **Figure IV. 25**, qui pourrait s'avérer trompeuse.

En reprenant une méthode effectuée par Abadias et al. **[52]**, étudier l'influence de l'angle δ sur l'angle γ (mesuré à partir des FP) ne fonctionne pas avec le (Ti,Al)N obtenu dans les travaux de thèse. Ceci proviendrait du fait que la population de cristallite dont les directions <111> sont inclinées d'un angle γ vis-à-vis de la direction normale DN n'est pas représentative du matériau étudié. Moins de 5% de la totalité des cristallites ont la direction <111> alignée à moins de 1° avec la direction de l'orientation unique, tandis que cette tolérance représente entre 8 à 16% de la valeur de γ.

Ainsi, nous ne pouvons ni affirmer ni infirmer l'explication proposée par Abadias et al. **[52]** sur l'origine de l'angle γ et la manière dont il évolue en fonction de l'angle δ : dans notre cas, la population de grain inclinée d'un angle γ n'est pas représentative du matériau étudié. De notre point de vue, les résultats obtenus en DRX ne permettent pas, à eux seuls, de décrire l'évolution de l'angle γ.

IV.3.6.1 Discussion – effet de la pression de travail

A noter que l'angle γ est systématiquement supérieur pour les films élaborés à 0,27 avec la machine PVD à configuration orthogonale (PVD-CO) comparativement aux films obtenus à 0,52 Pa. Pour comparaison, γ est égal à 6,5° et à 8,4° pour les essais CO-2 et CO-5, menés respectivement à 0,52 Pa et 0,27 Pa sur des substrats en verre. Cela suggère alors un effet lié à la pression de travail. En diminuant la pression de travail de 0,52 Pa à 0,27 Pa, le nombre de collision des particules durant leur transport vers le substrat est alors réduit. Cela conduit à une dispersion des particules atténuée, provoquant un flux de particule plus directionnel. Par conséquent, en travaillant à 0,52 Pa et avec un angle δ, l'angle d'incidence des particules est plus faible que celui observé à 0,27 Pa. Ces résultats ont par ailleurs été démontré par des simulations effectuées par Bouaouina et al. en employant le code SIMTRA **[40]**.

De plus, la diminution du nombre de collisions à pression plus faible accroit l'énergie d'adsorption des particules, elles possèdent donc une énergie cinétique plus importante. Lors de leur adsorption à des angles plus élevés, ces particules conserveraient une partie de leur quantité de mouvement, ce qui provoquerait une diffusion suivant des directions précises du plan (DR,DT) définissant la surface de l'échantillon. Ces arguments supportent l'hypothèse de Ghekiere **[31]** et de Alvarez et al. **[55]** sur la diffusion directionnelle comme mécanisme responsable de l'alignement dans le plan des cristallites.

IV.4 Conclusions du Chapitre IV

La croissance de films de (Ti,Al)N a été réalisée en utilisant deux machines PVD possédant une configuration et une symétrie de rotation distinctes, et ce pour trois substrats de nature différente : verre SiO_2, Si monocristallin <100> et acier bas carbone ferritique API 5L X65. Cela est effectué suite à une première étape de dépôt de couche d'adhérence en Ti pur.

Dans un premier temps, les films se caractérisent par la formation d'une couche dense de Ti pur, absente de défauts et/ou de porosités d'interface apparents, qui est composée de grains équiaxes, cristallisant dans une symétrie hexagonale (hcp). Cette couche serait faiblement texturée, avec une dominance des plans basaux (0002) parallèles à la surface de l'échantillon. Dès les premières étapes de la croissance, les grains se développent par une croissance compétitive en raison d'une anisotropie de vitesse de croissance.

Sur cette couche se développent des grains colonnaires de (Ti,Al)N, et ceux possédant la direction <111> parallèle – ou presque – à la direction normale DN se développent plus rapidement au détriment des autres grains. Ce mécanisme de croissance compétitive s'accompagne d'un élargissement des colonnes avec l'épaisseur. Cet évasement a été mis en évidence lors de mesures d'intercept moyen en surface pour les films en configuration orthogonale PVD-CO. Il est peu prononcé pour les films en configuration colinéaire PVD-CC. Cette croissance compétitive favorise une orientation cristallographique, d'où un renforcement prononcé de la texture au cours de la croissance.

Pour les films de (Ti,Al)N PVD-CC, les grains colonnaires (111) se développent plus rapidement, sans présenter d'alignement dans le plan du film, résultant alors en une texture de

fibre <111>//DN. Ces grains sont terminés par un aspect arrondi et équiaxes. Ceci est observée pour les trois substrats plans utilisés et pour toutes les conditions expérimentales testées. A noter toutefois que les colonnes sont légèrement plus larges dans la situation de substrat en acier, elles-mêmes plus larges que la situation de substrats en verre, avec un diamètre minimal pour des substrats en Si <100>.

Pour les films de (Ti,Al)N PVD-CO ayant une hauteur h ≈ -2,6 cm, la croissance compétitive favorise les grains colonnaires (111). Pour un temps de croissance de 4h, les grains sont tronqués par des facettes correspondant aux plans {100}, dont la croissance perpendiculaire est la plus lente. Aux faibles épaisseurs, cet aspect facetté est difficilement discernable. En outre, cet aspect pyramidal de grains colonnaires est similaire quel que soit le type de substrat plan utilisé et pour les conditions expérimentales testées dans la machine PVD-CO. On notera que les grains colonnaires sont légèrement plus larges lorsque des substrats en acier sont employés que pour une situation de substrats en verre, et que la largeur est minimale pour des substrats en Si <100>. Pour des surfaces cylindriques comme des éprouvettes de fatigue, les films de (Ti,Al)N sont également colonnaires et tronqués par des facettes.

Ces tendances évolutives de largeur de colonne ne sont pas reproduites quant aux intensités de texture estimées en utilisant l'indice de texture J. On remarque des textures marquées dans la situation de substrat en verre, supérieures aux situations de substrat en acier et en silicium. Parmi les analyses effectuées près de l'interface pour essayer de comprendre les mécanismes de germination et croissance, aucun lien fort entre la largeur des colonnes et l'intensité de la texture n'a pu être établit. Cette absence de lien affaiblit le modèle de croissance compétitive. On suppose que d'autres phénomènes sont présents au cours de la croissance, et donc d'autres mécanismes doivent être pris en compte.

La géométrie particulière de la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO engendre des anisotropies de croissance marquées, comme démontré lors de dépôts de films (Ti,Al)N sur des échantillons positionnés à différentes hauteurs dans la chambre, associées à différents angles d entre la normale à la surface de la cible et la direction normale à celle du substrat DN. Cette géométrie donne naissance à divers angles, notamment un angle δ, provoquant des colonnes de (Ti,Al)N inclinées d'un angle β par rapport à DN. Les colonnes sont inclinées vers le centre de la cible, dans le plan (DT, DN), et sont droites pour la situation particulière $\delta = 0°$. L'évolution de ces angles suit la loi tangente généralisée de Hodgkinson et al. **[57]**, avec un coefficient E = 0,26, et évolue de manière symétrique par rapport au centre de la cible.

L'angle δ formé entre le substrat et le centre de la cible possède également une influence sur l'alignement dans le plan des cristallites (111), et donc des facettes qui correspondent aux plans (100). Cela rejoint des observations effectuées par Mahieu et al. **[46]**. En revanche, notre alignement dans le plan est également fortement impacté par la symétrie de rotation des échantillons dans la chambre PVD-CO. En effet, une symétrie miroir est observée autour du plan (DR,DN) provoqué par la symétrie de rotation. Pour des angles δ suffisants, il résulte alors une orientation unique marquée par une dispersion anisotrope et caractérisée par <111>≈//DN et les directions <101>//DT. Pour des valeurs négatives (resp. positives) de δ, la population de grains colonnaires de (Ti,Al)N sélectionnés par la croissance compétitive sont dans la configuration spatiale (ou variant) B (resp. H). Cela implique que dans les deux cas, la croissance compétitive favorise les facettes orientées de manière à avoir un bord aligné avec le

flux incident d'ad-particules ($\omega = 30°$), leur permettant de maximiser la surface d'adsorption conformément aux calculs de Mahieu et al. **[46]**.

Face au centre de la cible, $\delta = 0°$, les deux populations de grains colonnaires coexistent, donnant lieu à une texture moins marquée en raison d'une plus grande dispersion des orientations. Cela rejoint les observations de Abadias et al. **[52]** et Lacroix et al. **[51]** respectivement sur des films de HfN et de ITO, toutefois pour des échantillons à un angle par rapport à la cible, tandis que dans notre cas, les échantillons sont face à la cible. Là où deux orientations uniques coexistent dans la machine PVD-CO avec une texture (111), une fibre <111>//DN est observée dans la machine PVD-CC pour $\delta = 0°$. Le non recouvrement de la symétrie autour de DN dans la machine PVD-CO démontre l'importance et l'influence de la rotation particulière des échantillons sur le développement morphologique et cristallographique de films de (Ti,Al)N. La symétrie d'échantillon permet de décrire des symétries miroir ou circulaires en raison de symétries du procédé de fabrication, et il est à noter que les conditions de croissance (pression, énergie, distance, etc.) déterminent quant à elle l'intensité de telles textures, la dispersion ainsi que l'orientation préférentielle (111) obtenue pour tous les films de (Ti,Al)N de cette étude.

Lors de la croissance compétitive en configuration orthogonale, certains grains colonnaires possédant un alignement dans le plan sont favorisés. Les analyses des figures de pôles ont montré que la sélection des facettes alignées favorablement s'effectue dans notre cas durant la croissance et non aux premières étapes de croissance, ce qui apporte une nuance aux modèles de croissance de Mahieu et al. **[46]**.

Les films de (Ti,Al)N PVD-CO possèdent une forte texture <111>≈//DN, caractérisée par un angle γ entre la direction <111> et la normale à la surface DN, mesurable à partir des différentes mesures DRX effectuées telles que les FP. γ est croissant lorsque $|\delta|$ diminue et atteint, en moyenne, la valeur nulle pour $\delta = 0°$ en raison de la double orientation et symétrie miroir. Cependant, en valeur absolue, $|\gamma|$ vaut 12° pour cette situation. Ceci est observé pour un temps de croissance de 4h pour hauteurs d'échantillons h. Ainsi, l'épaisseur du film varie involontairement, et est suspectée d'être un paramètre d'influence sur $|\gamma|$. A noter que γ évolue différemment de β, en fonction de δ, traduisant une dissociation entre l'angle des colonnes et celui des plans (111). Cela rejoint une observation d'Abadias et al. , bien que dans notre cas, l'évolution de γ et β est contraire à la littérature. En dépit des différentes pistes étudiées, aucun résultat fiable ne justifie une telle variation de γ dans notre cas, où une approche statistique montre que γ ne serait pas représentatif de la majorité des cristallites.

Là où Mahieu et al. **[46]** montrent un renforcement de l'alignement dans le plan des cristallites aux angles cible-substrat plus importants, nous avons montré qu'en configuration CO, cet alignement est maximal aux régions faces des extrémités supérieures et inférieures des aimants magnétrons, et qu'il décroît dès lors que le positionnement des échantillons s'éloigne de cette région. Ainsi, les différents paramètres du procédé de fabrication ont une importance sur les propriétés cristallographiques des films ainsi déposés. En outre, une telle variation de la texture des films de (Ti,Al)N dépendamment de la hauteur des échantillons conduira à un gradient des propriétés de l'éprouvette de fatigue dans la machine PVD-CO.

Le rôle de barrière à hydrogène de tels films de (Ti,Al)N a été étudié durant les travaux de thèse. Toutefois, les résultats ne sont pas présentés dans ce chapitre, qui a vocation à étudier le développement morphologique et cristallographique des films. Certaines difficultés ont été rencontrées pour les chargements par voie électrolytique liées à la précipitation d'un dépôt

calco-magnésien en surface des échantillons au cours du processus. Une fois ce problème résolu, d'autres contraintes liées à la préparation des échantillons ont perturbé la répétabilité des mesures. La quantité d'hydrogène désorbée (à l'issue du chargement) n'est en moyenne que 2,5 fois plus faible lorsqu'un film de (Ti,Al)N est appliqué. Pour plus de détails, se référer à l'**Annexe C**. Afin d'essayer d'expliquer cette faible performance, le **Chapitre V** est dédié à étudier les mécanismes de formation des défauts de croissance, suspectés d'affaiblir le rôle protecteur de telles couches.

Chapitre V : intégrité et qualité de fabrication de films de (Ti,Al)N comme barrière à hydrogène – étude des défauts de croissance

Une caractérisation fine de la microstructure et cristallographie de films (Ti,Al)N élaborés en utilisant deux machines PVD, par co-pulvérisation magnétron en atmosphère réactive, a été proposée au cours du **Chapitre IV**. Il a été montré qu'en raison des gammes énergétiques des machines, les films sont constitués de colonnes se développant par croissance compétitive, mécanisme lui-même influencé par la géométrie et configuration de la rotation des échantillons.

On rappelle ici que ces films ont été fabriqués dans l'objectif initial d'obtenir des couches barrières à hydrogène. Les divers paramètres expérimentaux qui ont été testés s'inscrivaient dans l'objectif d'optimiser les conditions d'élaborations afin d'améliorer l'efficacité de la barrière à hydrogène des films de (Ti,Al)N. Cet aspect de barrière à hydrogène a été étudié du point de vue de la microstructure des films. Les mesures macroscopiques de leur efficacité par voie électrolytique montrent une atténuation de la concentration d'hydrogène absorbée allant jusqu'à un facteur 3. Ces mesures sont montrées en **Annexe D** en raison de problèmes de répétabilité qui y sont détaillés.

Le chapitre actuel est dédié à estimer la qualité des films de (Ti,Al)N élaborés en analysant leur défaut de croissance. Dans l'ingénierie de surface, les couches protectrices doivent posséder certaines caractéristiques, liées à la nature des éléments qui la constituent, mais également liées à leurs conditions d'élaboration. On y retrouve notamment la qualité de l'interface, l'absence de cavités/porosités en volume ainsi qu'une surface homogène sans défauts, etc. L'aspect lié à la nature des éléments a fait l'objet de recherches bibliographiques, et correspond à un état « théorique » du film, voir **Chapitre I**. Cependant, la qualité d'élaboration est le résultat « réel », compte tenu des énergies, des paramètres procédés supportés par la machine PVD et de la préparation d'échantillon, allant de la préparation métallographique jusqu'au décapage ionique.

Dans le **Chapitre I**, une section est dédiée à la description des différents défauts de croissance. Dans le chapitre actuel, certains défauts observés seront présentés, qui sont conformes aux observations de Panjan et al. **[66]**. Par conséquent, cela sera fait de manière succincte. Ensuite, certaines précisions sont apportées dans la description des mécanismes de germination et croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N dans les défauts nodules de protrusion, en s'appuyant sur une analyse de la texture de tels objets.

V.1 Défauts de croissance et origine

Dans cette section, différents défauts de croissance seront brièvement présentés en essayant d'identifier l'objet ou le phénomène physique qui en est à l'origine. Dans un premier temps sont présentés les défauts provoqués par l'état du substrat en acier API 5L X65. Ensuite, différents défauts provoqués par le processus de pulvérisation en lui-même sont présentés. On souhaite noter ici qu'au cours du **chapitre V**, certaines nomenclatures sont utilisées pour désigner les échantillons. CC-X : configuration colinéaire, condition X et CO-Y : configuration orthogonale, condition Y. Le substrat est spécifié en premier lorsque nécessaire, conduisant au dépôt substrat_CC-X. Se référer au **chapitre II**.

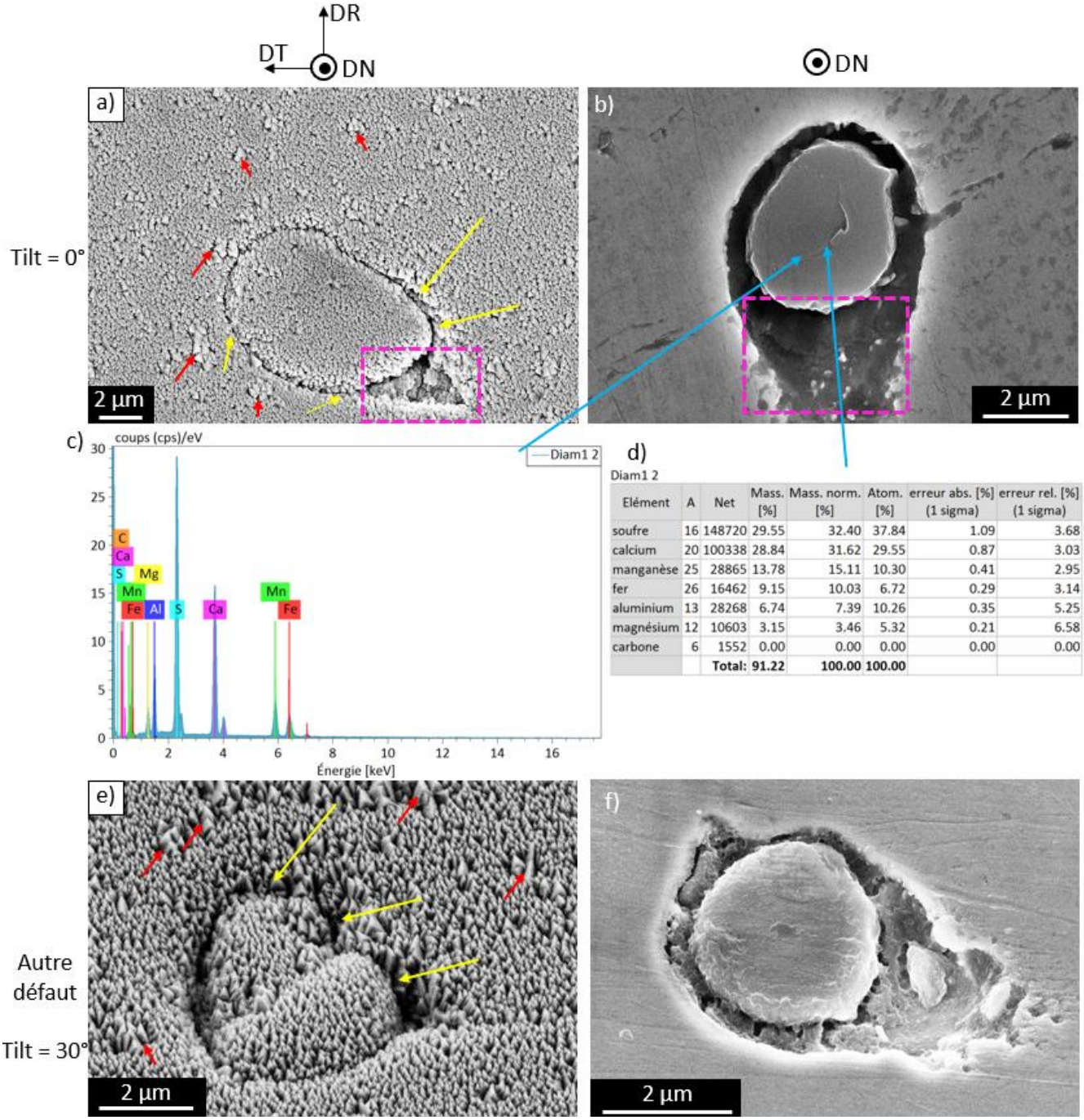
V.1.1 Défauts de croissance provoqués par l'état du substrat en acier API 5L X65

V.1.1.1 Inclusions non-métalliques en sulfure de calcium CaS

La **Figure V. 1** présente des micrographies MEB et caractérisations de la chimie par EDX afin d'analyser une irrégularité de surface. Sur la **Figure V. 1 a)** est présentée une irrégularité repérée pour un film de (Ti,Al)N élaboré dans la machine PVD à configuration orthogonale (PVD-CO). Il est possible d'y observer une irrégularité d'un diamètre proche de 7,5 µm, entourée d'une discontinuité. Une zone creuse sur la partie inférieure droite de l'image est également observable, indiquée par un rectangle en pointillés violets **Figure V. 1 a)**. L'irrégularité présentée **Figure V. 1 a)** possède une forme elliptique, et son niveau est légèrement inférieur au niveau moyen du film, voir les flèches jaunes. Ceci est confirmé avec un autre défaut, de nature similaire, incliné à 30° dans la chambre du MEB comme présenté **Figure V. 1 e)**. De ce fait, ainsi que le défaut de croissance reproduit la topographie du substrat, cela suggère qu'avant la croissance du film, le niveau du substrat est localement plus bas. Panjan et al. **[66]** indiquent que cela peut être causé par la présence d'une inclusion non-métallique de type sulfure. Les auteurs expliquent que les impuretés ayant une dureté inférieure (supérieure) vont avoir un niveau inférieur (ou supérieur) à l'issue de l'étape de polissage mécanique, respectivement. Dans notre cas, les mesures EDX présentées **Figure V. 1 c)**, et l'analyse quantitative indiquent un composé riche en calcium (38 at.%) et en soufre (30 at.%) **Figure V. 1 d),** suggérant que ce défaut de croissance provient d'une inclusion non-métallique de type sulfure de calcium CaS.

Les flèches rouges correspondent à des irrégularités de faible taille et seront détaillées section V.1.1.3, plus loin dans le document. Pour le moment, comparons la forme des inclusions de CaS et des défaut présentés **Figure V. 1**. Sur la **Figure V. 1 f)**, l'inclusion possède un diamètre proche de 2 µm, tout comme le défaut présenté **Figure V. 1 e)**. Il est à noter que les observations MEB effectuées à la surface de l'acier API 5L X65 poli jusqu'au diamant 1 µm révèlent des inclusions non-métalliques CaS dont la taille varie entre 2 µm et 10 µm, ce qui explique les différences de tailles relevées **Figure V. 1**. En comparaison, Panjan et al. **[66, 138]** observent des irrégularités dont le diamètre est proche de 2 µm en raison d'inclusions non-métalliques de sulfure de manganèse MnS dont le diamètre varie entre 1 et 2 µm, et ce qui confirme nos résultats. En revanche, la forme de l'irrégularité en surface du film déposé, issue d'un MnS, observé par Panjan et al. **[138]**, diffère de celle observée dans notre étude, qui se rapproche plutôt d'un aspect observé lorsque le film PVD se développe sur un carbure de chrome Cr_7C_3 sur un acier D2 **[138]**. En comparant avec les clichés MEB fournis par Panjan et al. **[138]**, cela provient du fait que l'inclusion MnS de leur étude est localisé au fond du cratère qui l'entoure, tandis

que dans notre cas, **Figure V. 1 b)** et **f)**, l'inclusion non-métallique de CaS possède une hauteur proche de celle du substrat, bien qu'entourée d'un cratère.



Elément	A	Net	Mass. [%]	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
soufre	16	148720	29.55	32.40	37.84	1.09	3.68
calcium	20	100338	28.84	31.62	29.55	0.87	3.03
manganèse	25	28865	13.78	15.11	10.30	0.41	2.95
fer	26	16462	9.15	10.03	6.72	0.29	3.14
aluminium	13	28268	6.74	7.39	10.26	0.35	5.25
magnésium	12	10603	3.15	3.46	5.32	0.21	6.58
carbone	6	1552	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Total:	91.22	100.00	100.00		

Figure V. 1 : (a-b) micrographies MEB montrant **a)** une grande irrégularité de surface observée pour un film de (Ti,Al)N élaboré dans la machine PVD à configuration orthogonale, dépôt X65_CO-6 ; **b)** une inclusion non-métallique Sulfure de Calcium (CaS) à l'issue du polissage de l'acier API 5L X65 jusqu'à 1µm (diamant) ; **c)** spectre EDX de l'inclusion et **d)** quantification respective. **(e-f)** micrographies MEB inclinées à 30° montrant **e)** une autre irrégularité de surface et **f)** une autre inclusion non-métallique CaS. A noter que les clichés **a)** et **e)** ainsi que **b)** et **f)** sont respectivement différents défauts et inclusions.

La présence du cratère au pourtour de l'inclusion non-métallique CaS provient de l'étape de polissage en raison des forces de cisaillement qui s'y produisent, d'après les propos de Panjan et al. **[138]**. Dans notre cas, cela provoque localement une discontinuité dans le film comme indiqué par les flèches jaunes **Figure V. 1 a)** et **e)**. L'arrachement total d'une telle inclusion laisse alors une cavité en surface du substrat, ce qui peut provoquer un autre type de défaut de croissance lors de la formation du film, défaut référencé « pinhole » dans la littérature **[66]**.

Des objets tels que des inclusions non-métalliques à la surface du substrat provoqueront une perturbation de la continuité du film, altérant ainsi ses propriétés. La taille de ces défauts est similaire à celle du constituant qui en est à l'origine. De plus, on remarque que le film se développe de manière à épouser la forme du constituant sur lequel il est déposé.

V.1.1.2 Défaut « pinhole »

Un exemple de défaut pinhole est montré sur les clichés MEB de surface **Figure V. 2 a)**, avec une vue à fort grossissement **Figure V. 2 b)** pour la configuration colinéaire (CC) et **Figure V. 2 c)** pour la configuration orthogonale (CO). Ces vues de surface révèlent un trou dans l'épaisseur du film, exposant des colonnes de (Ti,Al)N dans cette cavité. En outre, les colonnes (et les facettes) au fond de la cavité **Figure V. 2 c)** pour la configuration O sont moins larges que celles hors du défaut. La forme de la cavité est plutôt elliptique pour le défaut observé **Figure V. 2 c)**, configuration O, tandis que la cavité est difforme pour la configuration C, **Figure V. 2 b)**.

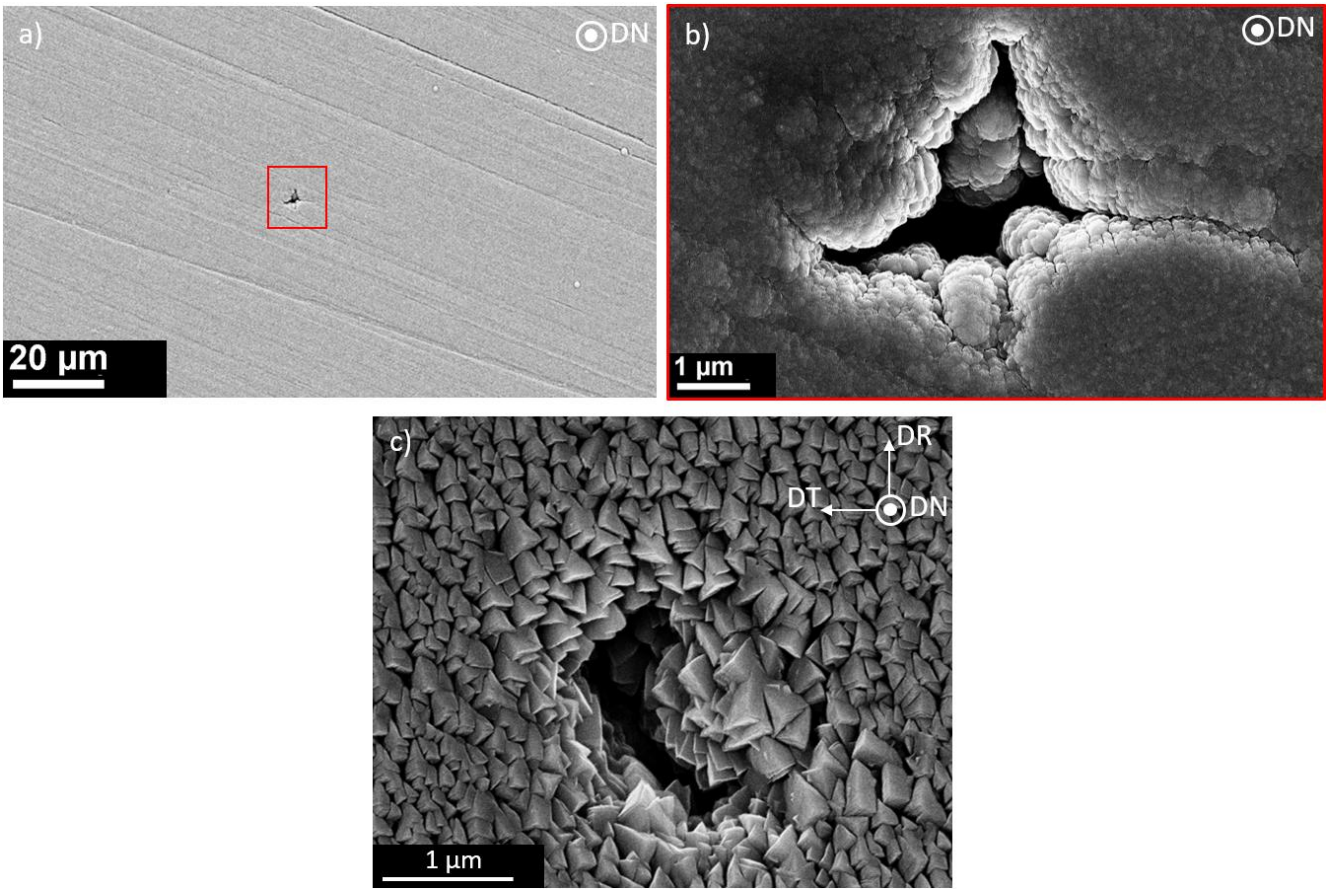


Figure V. 2 : micrographies MEB montrant un défaut pinhole à la surface d'un film de (Ti,Al)N élaboré sur la machine PVD à configuration **(a-b)** colinéaire et **c)** orthogonale. **a)** à faible grossissement et **b)** à plus fort grossissement (dépôt X65_CC-1) ; **c)** fort grossissement (dépôt X65_CO-6).

Les défauts de type pinhole résultent de la présence de cavités en surface du substrat avant l'étape de croissance. D'après les travaux de Panjan et al. **[66]**, lorsque la largeur de ces cavités est comparable ou supérieure à l'épaisseur du film mince, elles ne peuvent être entièrement recouvertes, entraînant la formation de pinholes ouverts. Dans notre cas, une observation de surface telle que présentée en **Figure V. 2** ne permet pas de conclure quant à l'aspect débouchant ou non de la cavité (substrat exposé), où une découpe en section transverse par FIB est

nécessaire. Pour des cavités moins larges, la surface peut être recouverte, laissant toutefois une cavité dans le volume. Compte tenu de l'observation d'une cavité en surface, on peut alors en conclure que les pinholes présentés **Figure V. 2** proviennent d'une cavité dont la dimension est de l'ordre de 2 µm : les films CC-1 et CO-6 possèdent respectivement une épaisseur égale à 1,68 µm et 2,17 µm. De surcroit, en raison des résultats des paragraphes précédents, cette cavité à la surface du substrat à l'origine du défaut pinhole pourrait être attribué à l'arrachement d'une inclusion non-métallique durant l'étape de polissage mécanique. Dans l'acier API 5L X65 étudié, certaines inclusions de CaS possèdent un diamètre de 2 µm, ainsi que certains carbures observés à partir d'une attaque métallographique.

Les films protecteurs ont pour objectif d'ajouter une interface supplémentaire entre le milieu nocif et le substrat et d'en assurer la protection. En revanche, les défauts pinhole sont nocifs pour des films barrières à hydrogène, car ce type de défaut constitue un accès favorisé (voire direct) au substrat qui est sensible au milieu extérieur. Cependant, il est difficile d'empêcher ce type de défaut, provenant de l'arrachement d'un carbure ou inclusion non-métallique présente en surface du substrat. Comme suggéré par Panjan et al. **[66]**, modifier la direction du flux d'ad-particules ou bien rendre aléatoire l'orientation et la trajectoire du substrat par rapport aux cibles peut être une solution, permettant une croissance plus homogène pour combler la cavité.

L'arrachement d'un constituant (par ex. inclusion) au niveau de la surface du substrat peut provoquer des cavités qui causent un trou lors de la croissance du film. Plus cette cavité est large, plus l'épaisseur de film requise pour la reboucher sera importante, pouvant alors causer un accès direct au substrat. Ces défauts sont néfastes pour les propriétés de perméation du film protecteur ainsi que la durée de vie du substrat et celle de la couche protectrice.

Des irrégularités de faibles dimensions, de l'ordre de 0,5 à 2 µm ont été relevées en surface des films de (Ti,Al)N, et dont les dimensions inférieures suggèrent des mécanismes différents des défauts déjà identifiés dans la revue de Panjan et al. **[66]**.

V.1.1.3 Irrégularités de surface et état de surface du substrat

La **Figure V. 3** présente des micrographies MEB à faible grossissement illustrant la surface de films de (Ti,Al)N élaborés sur des substrats en acier API 5L X65 et en verre SiO_2. Les films présentés **Figure V. 3 (a, b), (c, d), (e, f)** et **(g, h)** sont obtenus dans des conditions similaires de dépôt. Cette figure permet de comparer visuellement la densité d'irrégularités observables en surface pour des films obtenus sur ces deux substrats. Pour plus de clarté, les résultats sur substrats en silicium ne sont pas exposés, et sont similaires à ceux observés sur substrats en verre. Pour des substrats en acier API 5L X65, **Figure V. 3 (b, d, f** et **h)**, de nombreuses irrégularités de surface sont rencontrées – comme encerclées en rouge – comparativement à des films obtenus dans des conditions similaires sur des substrats en verre, **Figure V. 3 (a, c, e** et **g)**. On note également une différence de taille d'irrégularités, notamment entre la **Figure V. 3 d)** et **f)**, où les irrégularités sont plus larges pour des films minces (Ti,Al)N possédant une épaisseur plus importante. Ces irrégularités dépendent donc de l'épaisseur du film. Pour comparaison, la différence de taille entre un défaut nodule de protrusion, et les irrégularités de surface est exposée **Figure V. 4 a)** pour le film CC-3.

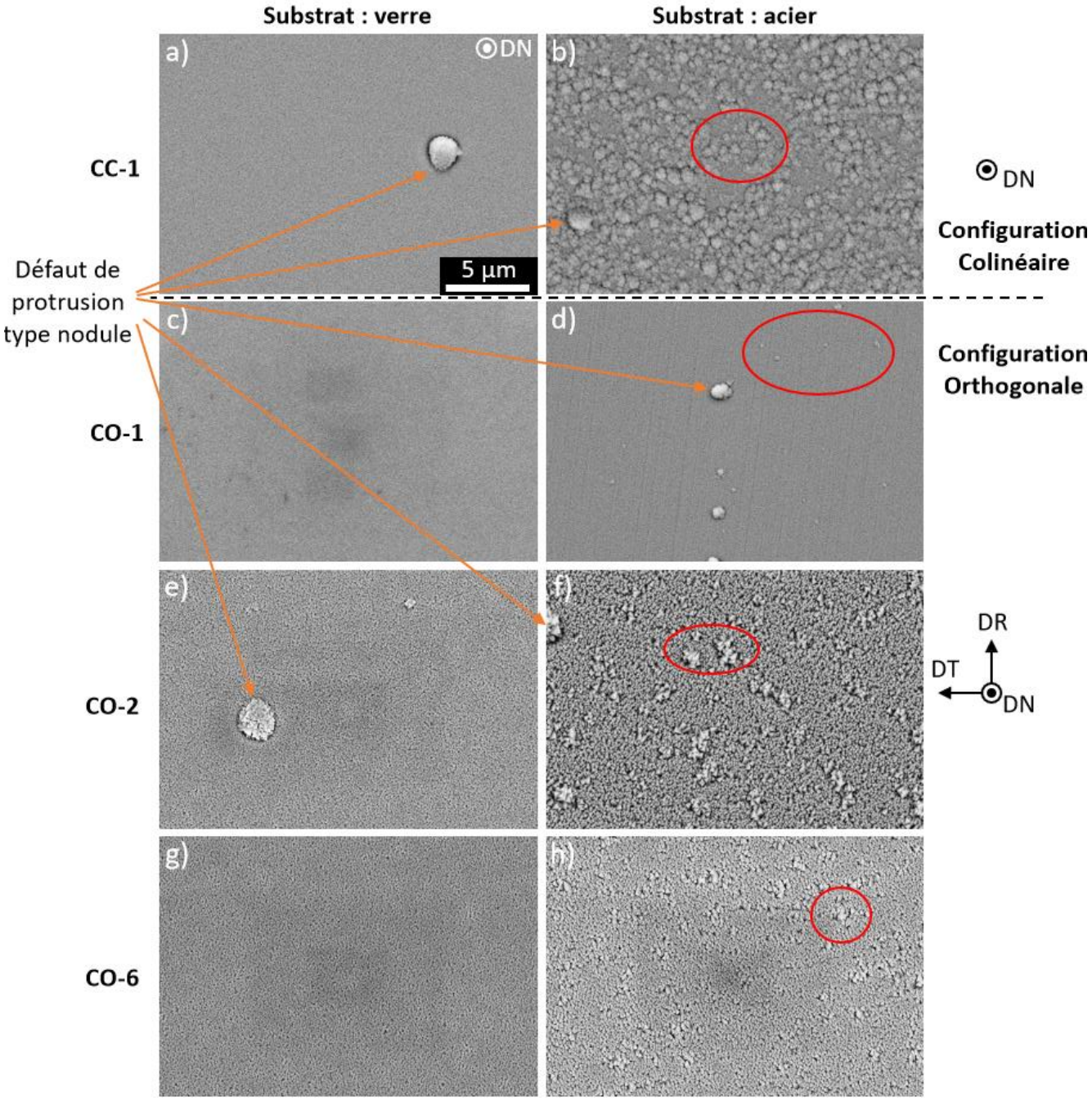


Figure V. 3 : micrographies MEB comparant l'état de surface de films de (Ti,Al)N élaborés avec les deux machines PVD ; **(a-b)** : configuration colinéaire et **(c-h)** : configuration orthogonale. Des irrégularités de surfaces (encerclées en rouge) sont fréquemment observées sur des substrats en acier ; à ne pas confondre avec quelques défauts nodules de protrusion. Même échelle pour toutes les images.

D'après les travaux de Panjan et al. **[66]**, ces irrégularités proviennent de la préparation métallographique de l'échantillon : polissage mécanique et/ou rinçage puis séchage. Comme préconisé dans la littérature, la dernière étape de polissage a été décomposée en plusieurs étapes plus courtes avec des rinçages plus fréquents pour évacuer les oxydes, carbures et autres inclusions qui se seraient arrachés lors du polissage et qui seraient en suspension dans la solution colloïdale **[66]**.

Afin d'étudier l'origine et les mécanismes de formation de ces irrégularités, des découpes pour observation de la section transverse ont été effectuées par FIB dans un MEB. La **Figure V. 4 a)** présente la vue de surface de la région avant découpe FIB, où le trait de coupe est marqué par des pointillés blancs. La **Figure V. 4 b)** présente la section transverse correspondante.

Comme encadré en blanc sur la **Figure V. 4 b)**, on peut apercevoir une fine couche légèrement poreuse située à l'interface substrat/couche de Ti. Du fait de leur position par rapport au substrat et à la couche d'adhérence, les impuretés causant cette couche poreuse étaient présentes au début du procédé de pulvérisation.

Sur la **Figure V. 4 b)**, le niveau moyen du film est indiqué par une ligne en pointillés blancs. Dans certaines régions, le développement du film sur des impuretés, signalées par l'encadré blanc **Figure V. 4 b)**, entraîne des irrégularités de surface dépassant le niveau moyen. Par ailleurs, des porosités apparaissent à l'interface et se prolongent dans le volume du film, le long des colonnes, comme indiqué dans l'encadré bleu **Figure V. 4 b)**. Ces porosités réduisent la densité et compromettent l'efficacité du film en tant que barrière de diffusion.

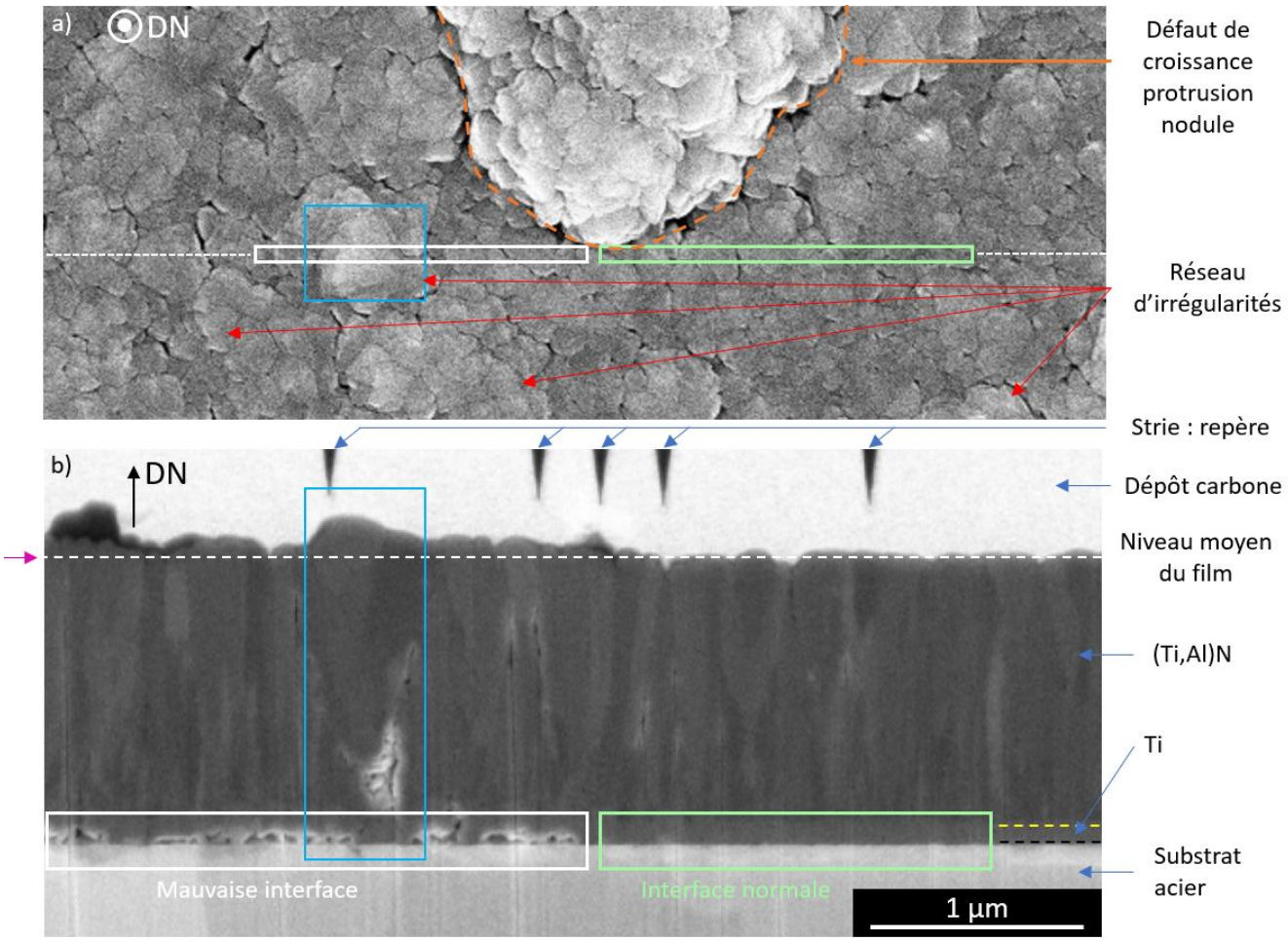


Figure V. 4 : clichés MEB **a)** de la surface avant découpe et **b)** de la section transverse correspondante, obtenue par découpe FIB d'un film (Ti,Al)N déposé sur substrat en acier et élaboré avec la machine PVD à configuration colinéaire (dépôt X65_CC-3).

Les porosités volumétriques résultent de l'effet d'ombrage durant la croissance, qui appauvrit certaines zones en flux atomique. Cet effet est amplifié par les faibles gammes énergétiques employées, limitant la mobilité de surface et accentuant les désagréments des défauts.

Sur la partie droite de la **Figure V. 4 a)** et **b)** – encadrée en vert clair – l'état de surface du revêtement peut être qualifié de normal, ce qui se traduit par une bonne interface entre le substrat et la couche d'adhérence en Ti. Peu ou pas de porosité inter colonnaire sont alors observées dans le volume du film, ce qui est attendu d'une barrière de diffusion, bien qu'elle soit colonnaire.

Une étude a été proposée par Ardigo-Besnard et al. **[139]** dans laquelle les auteurs ont volontairement oxydé un substrat en acier inoxydable ferritique 441 HP à 800°C pendant 1h, afin de faire croître une couche d'oxyde sur ce même substrat. Un film de Ti est déposé sur ce substrat, avec et sans l'étape préliminaire de pré-oxydation. Les auteurs ont montré que l'aspect de surface du film en Ti est grandement modifié, en raison de la couche d'oxyde ainsi formée. L'aspect de surface du film de Ti élaboré sur le substrat pré-oxydé correspond également à celui observé pour les films de (Ti,Al)N dans la thèse. On notera que la topographie est fortement exagérée dans leur étude en raison de nombreux oxydes comme sites d'amorçage. En outre, l'observation en section transverse proposée **Figure V. 4 b)** est plus proche de celle proposée par Ardigo-Besnard et al. **[139]** que celle de Panjan et al. **[140]**.

Par conséquent, il est pertinent d'avancer que ces irrégularités de surface pourraient être provoquées par la présence d'oxydes à la surface du substrat avant l'opération de pulvérisation puisque situés entre le substrat et la couche d'adhérence en Ti. Cette couche d'oxyde pourrait être formée à l'issue de la dernière étape de polissage mécanique. Il est à noter qu'à l'issue de ce processus, deux étapes successives d'immersion dans de l'acétone puis de l'éthanol pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons ont été appliquées aux substrats.

Les nombreuses porosités observées le long de l'interface suggèrent la présence initiale de gouttes de fluide ou de gaz résiduels au niveau de la surface du substrat. Lors de la mise sous vide, certaines impuretés et contaminants subsistent à la surface du substrat, qui pourraient causer les porosités observées. Dans la thèse, les échantillons ont été séchés à l'air à température ambiante à l'issue de l'étape de nettoyage. On peut remarquer que cette procédure n'est pas suffisante. Un séchage immédiat par air chaud, comme en plaçant les substrats dans une étuve spécialisée à 100°C, pourrait améliorer l'adhérence des films minces en évacuant les traces résiduelles de fluides provenant des étapes précédentes de nettoyage. Ce processus est par ailleurs préconisé par Panjan et al. pour retirer ces imperfections nocives **[66]**. En revanche, cela pourrait aggraver l'oxydation de la surface des substrats en acier si l'étuve n'est pas équipée d'un apport en gaz neutre comme l'azote.

Ces irrégularités de surface de faible taille sont plus fréquemment observées pour des films (Ti,Al)N élaborés sur des substrats en acier API 5L X65 que pour les substrats en verre et en Si <100>. A l'aide d'une découpe FIB, le lien entre les porosités le long de l'interface et les irrégularités de surface a été démontré. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer des découpes FIB pour les 3 substrats plats afin de comparer la densité de porosités le long de l'interface, où des observations en surface sont suffisantes.

Les irrégularités de surface observées sont plus fréquentes pour les films de (Ti,Al)N élaborés sur des substrats en acier API 5L X65 après polissage au P1200 que jusqu'au diamant 1µm. Ainsi, les résidus de pâte diamantée sont majoritairement évacués au cours des étapes de nettoyage. Si la présence des porosités d'interface était uniquement liée à un problème de séchage, alors on s'attendrait à observer des densités similaires d'irrégularités pour les 3 substrats, ce qui n'est pas le cas. Compte tenu de la discussion précédente, on estime donc que ces impuretés seraient principalement provoquées par la présence d'oxydes natifs qui gênent le bon développement des colonnes de (Ti,Al)N. Afin de contrer ces irrégularités de surface, il faudra à l'avenir employer un agent chimique réactif pour retirer la couche native d'oxyde, suivi d'un produit dégraissant puis d'un passage en étuve à 100°C sous atmosphère inerte afin d'évacuer les traces résiduelles de fluides ou de gaz piégé. A noter qu'une analyse par EDX sur

une tranche découpée par FIB est nécessaire pour confirmer l'hypothèse d'oxydation du substrat en acier.

Des impuretés et imperfections en surface du substrat sont responsables de la variation de hauteur du film, d'où la notion d'irrégularité. Certaines irrégularités ayant un diamètre entre 0,5 et 2 µm sont observées à la surface des films de (Ti,Al)N. Celles-ci sont principalement observées pour les substrats en acier API 5L X65, tandis que les 3 substrats subissent une étape similaire de nettoyage et séchage. Ainsi, il est possible d'observer des irrégularités de surface en raison d'oxydation **[139]**, de mauvaises conditions de séchage, provoquant des zones poreuses le long de l'interface substrat/film.

Dans cette sous-section ont été exposés des défauts de croissance observés principalement sur des films de (Ti,Al)N se développant sur des substrats en acier API 5L X65, et ce pour les deux machines PVD utilisées. La sous-section suivante regroupe l'étude de deux autres types de défauts, ceux-ci se forment pendant le processus expérimental car le substrat (ou le film) reçoit des impuretés qui proviennent de la chambre PVD. Par conséquent, de tels défauts sont observés quels que soit le type de substrat employé. Dans un premier temps sera présenté le défaut « flake », puis le défaut de croissance nodule.

V.1.2 Les défauts de croissance issus du processus PVD

V.1.2.1 Défauts « flake » dans les films de (Ti,Al)N

Le terme de protrusion (et cratère) faisant respectivement référence à la situation d'un défaut dont le niveau est supérieur (inférieur) à celui du film, seront regroupés dans les prochains paragraphes les défauts flakes de protrusion et cratère. Ces deux défauts sont originaires du même processus : l'incorporation d'un débris provenant de la chambre PVD. Une fois sur le substrat (ou le film), l'impureté est progressivement recouverte du film. Dans certaines situations, le niveau de contraintes est suffisant pour « arracher » le défaut flake de la surface du film, causant alors un défaut flake cratère **[66]**.

Divers exemples de cratères flake ont été observés en surface des films minces (Ti,Al)N, certains sont présentés **Figure V. 5**. Premièrement, la forme de ces cratères diffère d'une situation à une autre, comme présenté, **Figure V. 5 (a-c)**. Ensuite, la taille de ces défauts est également variable, comme étant de l'ordre de 6 µm, **Figure V. 5 b)**, et pouvant aller jusqu'à environ 30 µm, **Figure V. 5 a)**. Comparativement, Panjan et al. **[66]** observent des défauts flakes dont la largeur est de plusieurs dizaines de micromètres. Ici, les cratères sont formés par le détachement d'une poussière flake, se produisant lorsque les contraintes internes dépassent l'adhérence **[66]**. On peut remarquer un aspect lisse du cratère sur les **Figure V. 5 (a-b)**, qui correspondent à une situation où l'impureté flake s'est détachée au cours du dépôt, étant donné que la cavité est recouverte de film de (Ti,Al)N. A l'inverse, on constate une absence de film au fond du cratère présenté **Figure V. 5 c)**, ce qui implique un arrachement à l'issue du dépôt. Cette deuxième situation est critique pour le rôle barrière du film protecteur et la durée de vie du substrat, avec un lien direct entre le milieu extérieur potentiellement nocif et le substrat à protéger.

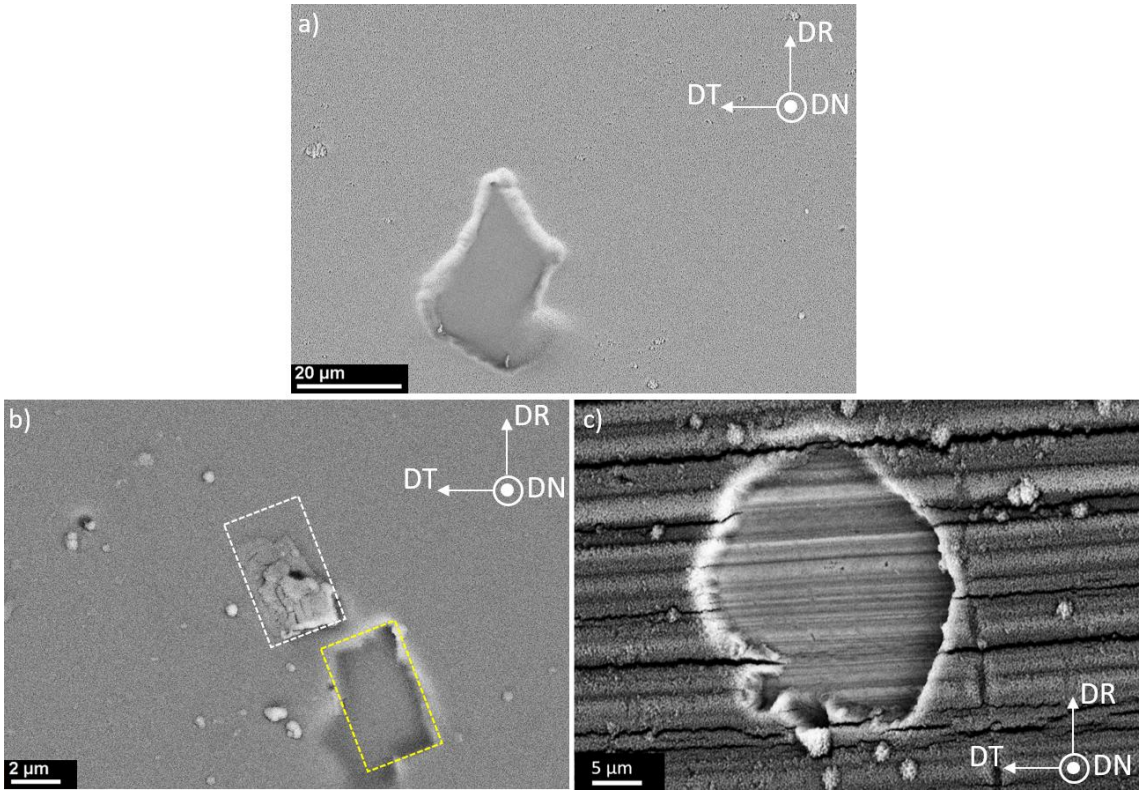


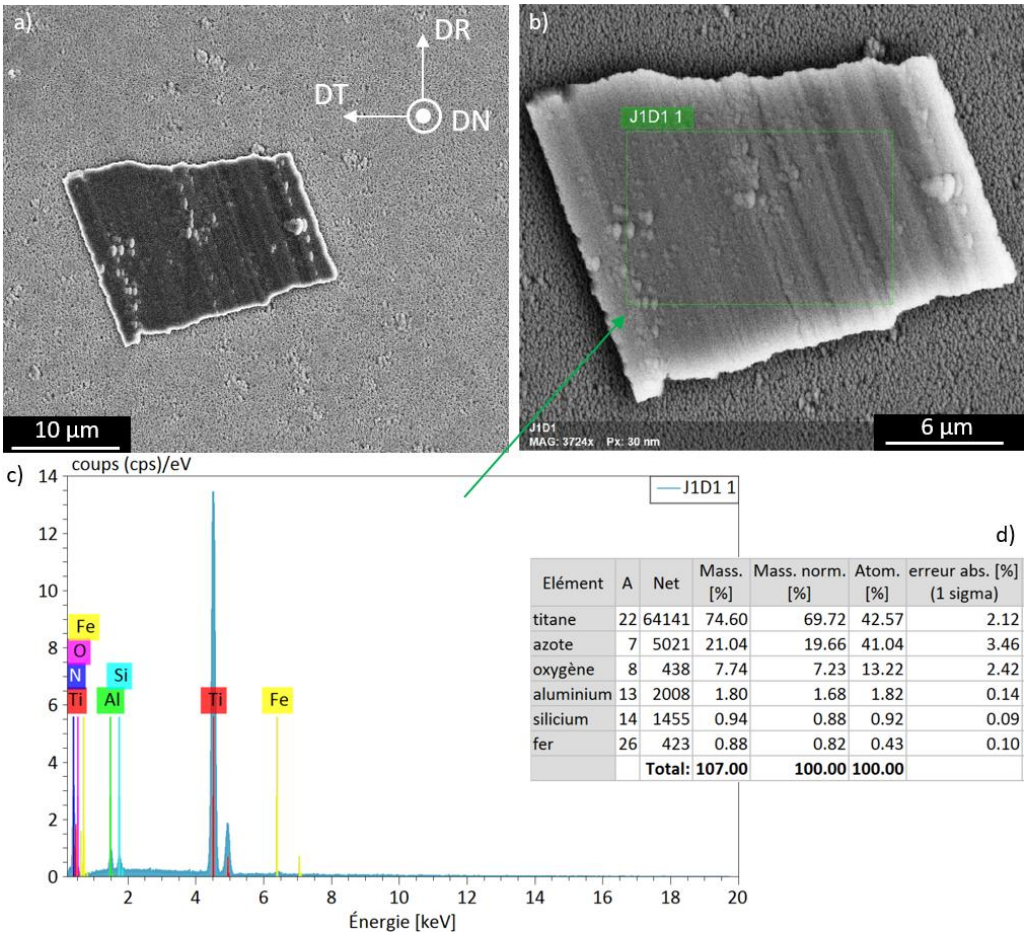
Figure V. 5 : clichés MEB montrant la surface de films minces (Ti,Al)N obtenus en utilisant la machine PVD à configuration orthogonale et présentant des cratères « flake » qui se sont arrachés pendant la croissance **a)** dépôt Si_CO-4 ; **b)** dépôt X65_CO-3 et **c)** à l'issue de la croissance, dépôt X65_CO-F1, provoquant une différence majeure sur la présence ou non du film au fond du cratère.

D'autres défauts de croissance sont visibles à proximité d'un cratère flake sur la **Figure V. 5 b)** et **c)**. En particulier, la **Figure V. 5 b)**, révèle un cratère flake identifié par un rectangle en pointillés jaunes, et un défaut flake de protrusion marqué par un rectangle en pointillés blancs. Ces observations suggèrent la présence de plusieurs poussières flakes dans cette région, où l'une d'entre elle s'est arrachée au cours du dépôt, laissant apparaître un cratère partiellement recouvert de film de (Ti,Al)N.

Comme évoqué par Panjan et al. **[66]**, l'impureté flake est expulsée depuis différents composants de la chambre (bouclier ou obstruant). Lors de la pulvérisation, le (Ti,Al)N se dépose partout, dont sur les parois de la chambre et ses constituants. Lorsque certaines contraintes sont atteintes, des morceaux de films sont arrachés des parois et se redéposent sur la surface du substrat, conduisant alors à ce type d'impureté flake **[66]**. La contrainte de délamination peut être atteinte après une certaine épaisseur, pouvant requérir plusieurs dépôts, ou bien thermiquement. Ce mécanisme est d'autant plus prononcé pour les films minces oxydes et nitrures ou à haute dureté **[66]**.

La **Figure V. 6** présente un défaut de croissance flake de protrusion, dont la largeur est de 25 µm. Les clichés MEB présentés **Figure V. 6 (a-b)** démontrent que soit le débris a été incorporé à la surface du film de (Ti,Al)N assez tard dans le processus de pulvérisation, soit la hauteur du débris est élevée. Cela est visible en raison de l'ombrage marqué du défaut sur le reste du film au niveau de la **Figure V. 6 b)**, preuve d'une différence conséquente de hauteur entre le niveau du film et le débris. Entre autres, la **Figure V. 6 c)** présente une analyse EDX effectuée sur le défaut flake, montrant un débris riche en Ti en raison du pic intense. La composition chimique estimée est donnée **Figure V. 6 d)**, qui est similaire à celle du film de base (loin du

défaut) – à noter que le film exposé **Figure V. 6** est la condition CO-9, possédant environ 2,0 at.% Al.



Elément	A	Net	Mass. [%]	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)
titane	22	64141	74.60	69.72	42.57	2.12
azote	7	5021	21.04	19.66	41.04	3.46
oxygène	8	438	7.74	7.23	13.22	2.42
aluminium	13	2008	1.80	1.68	1.82	0.14
silicium	14	1455	0.94	0.88	0.92	0.09
fer	26	423	0.88	0.82	0.43	0.10
		Total:	**107.00**	**100.00**	**100.00**	

Figure V. 6 : clichés MEB **(a-b)** d'un défaut de protrusion « flake » observé en surface d'un film de (Ti,Al)N élaboré avec la machine PVD à configuration orthogonale (dépôt X65_CO-9) ; **c)** spectre EDX correspondant à la zone encadrée et **d)** quantification respective.

Les rayures de polissage observées sur la **Figure V. 6 b)** révèlent un polissage grossier, reflétant l'état de surface rugueux d'un composant de la chambre, sur lequel les films successifs épousent cette caractéristique. A noter qu'au cours des campagnes de dépôt, la machine PVD-CO est principalement utilisée pour des dépôts de films de (Ti,Al)N. On peut ainsi supposer qu'au fil des dépôts, des couches de (Ti,Al)N s'accumuleraient sur les composants de la chambre. Lorsque les contraintes dépassent les limites d'adhérence, des fragments de film se délaminent et se déposent sur l'échantillon durant le processus de pulvérisation. Cela explique pourquoi l'analyse EDX montre une composition chimique proche entre l'impureté flake et le film (Ti,Al)N. Il faut également tenir compte de la poire d'interaction, sachant que sur la **Figure V. 6**, l'épaisseur du débris est inconnue et le film possède une épaisseur de 2,19 µm.

Lors des dépôts PVD, le film se forme non seulement sur le substrat, mais également sur les parois de la chambre et ses composants. Avec le temps, des fragments de film, appelés flakes, se détachent des composants et se déposent sur le substrat. Ces flakes entraînent des défauts de croissance flake de type protrusion lorsque le film se développe par-dessus. Ce défaut peut à son tour se délaminer du film en raison de contraintes mécaniques et/ou thermiques. Cela crée alors un défaut flake cratère, qui peut être partiellement recouvert ou non si la délamination se produit pendant ou à l'issue du procédé de pulvérisation.

A présent, les prochains paragraphes traitent un autre type de défaut provoqué par l'incorporation d'une impureté issue du processus de pulvérisation : les défauts nodules. Tout comme les défauts flakes, on distinguera les défauts nodules de protrusion et défauts nodules cratères lorsque le niveau du film est respectivement supérieur et inférieur à celui du film de base, le cratère étant provoqué par la délamination du défaut en raison de contraintes mécaniques/thermiques trop importantes. Contrairement aux défauts flakes, la nature et les dimensions de l'impureté diffère, comme présenté dans les paragraphes suivants.

V.1.2.2 Défauts nodules dans les films de (Ti,Al)N

V.1.2.2.1 Aspects morphologiques

La **Figure V. 7** regroupe des exemples de défauts nodules de protrusion observés sur des films de (Ti,Al)N élaborés avec la machine PVD à configuration colinéaire PVD-CC **Figure V. 7 (a-c)** et avec la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO, **Figure V. 7 (d-f)**. La taille des défauts varie en fonction de l'épaisseur des films, les films plus épais montrant des défauts nodules plus larges. Ces défauts adoptent principalement des formes arrondies ou elliptiques, en accord avec les travaux de Panjan et al. **[66]**. Les colonnes sont plus larges et plus hautes que celles du film de base, en accord avec Petrov et al. **[141]**, comme observé sous faible grossissement et confirmé par des inclinaisons en MEB (non illustrées ici). De plus, dans la configuration colinéaire, les colonnes des défauts apparaissent plus facettées et anisotropes, contrairement aux colonnes globulaires et isotropes du film de base, voir **Figure V. 7 c)**.

Le pourtour de ces défauts est constitué de cavités, caractérisé par une absence de matière, notamment au niveau de la **Figure V. 7 a), d) et e)**. Ce phénomène est plus prononcé pour des défauts nodules de protrusion obtenus pour des films de (Ti,Al)N élaborés dans la machine PVD-CO, **Figure V. 7 (d-e)**. Ceci est provoqué par un effet d'ombrage, comme exposé dans les paragraphes suivants, **Figure V. 10**. Concernant la **Figure V. 7**, des analyses chimiques par EDX montrent que ces défauts ont une composition chimique identique au reste du film, conformément aux résultats de Panjan et al. et Biswas et al. **[66, 68]**.

Il a été montré dans le **Chapitre IV** que les facettes tronquant les colonnes ont une orientation spatiale spécifique, en raison de la symétrie de rotation dans la configuration orthogonale. Cependant, comme illustré **Figure V. 7 (d-f)**, les facettes {100} tronquant les colonnes au niveau des défauts, quant à elles, ne suivent pas cet alignement dans l'espace, et pointent dans des directions aléatoires. Leur partie supérieure peut se terminer par une arête, un coin ou une face. De plus, de nouvelles facettes se forment parfois sur les précédentes, comme indiqué en blanc sur la **Figure V. 7 f)**. Pour une meilleure visualisation, ces facettes sont illustrées **Figure V. 8**, où l'échantillon a été incliné à 30° dans la chambre MEB afin d'améliorer la topographie à l'aide d'un détecteur InLens.

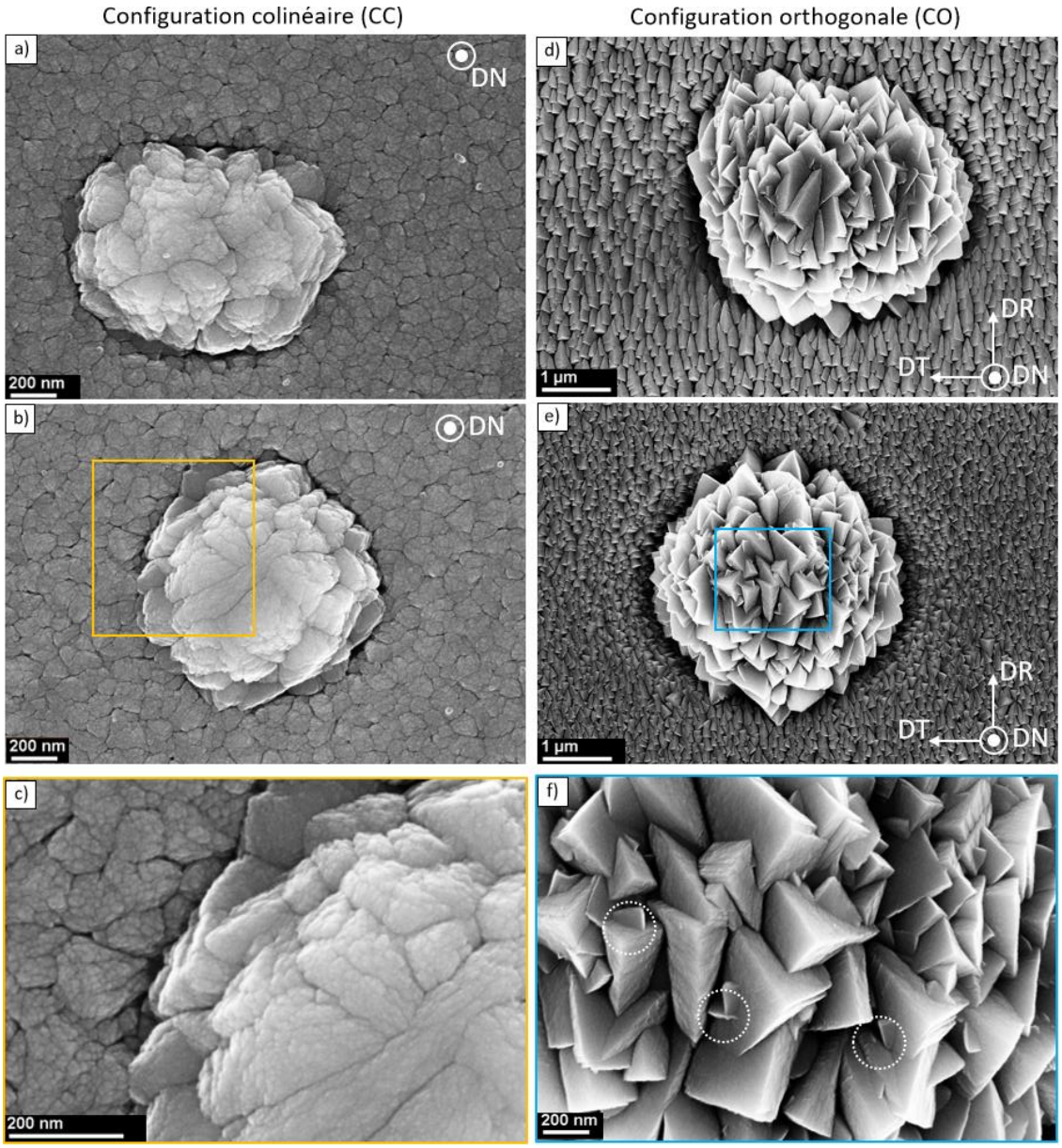


Figure V. 7 : clichés MEB de surface montrant des défauts nodules de protrusion de films (Ti,Al)N élaborés avec la machine PVD à configuration colinéaire **(a-c)** : **a)** dépôt Verre_CC-3, **b)** et **c)** dépôt Verre_CC-2 ; et avec la machine PVD à configuration orthogonale **(d-f)** : **d)** dépôt Si_CO-4, **e)** et **f)** dépôt Si_CO-5.

Ces nouvelles facettes, dites de « germination nouvelle », (issu de l'anglais re-nucleation) comme expliqué par Mahieu et al. **[32, 46]**, sont une des caractéristiques d'une croissance en zone 1c du modèle SZM revisité de Mahieu et al. **[46]**. Dans la thèse, les films (Ti,Al)N développés dans la machine PVD-CO appartiennent à la zone T car caractérisés par une structure colonnaire évasée, avec une texture <111>//DN (voir **Chapitre IV**). En zone T, les colonnes tronquées par des facettes cristallographiques présentent des terminaisons planes. À l'inverse, en zone 1c, la partie supérieure des facettes peut se terminer par une arête, un coin ou une face **[46]**. Cette différence s'explique par une croissance cinétiquement limitée, où les colonnes adoptent un habitus du cristal spécifique **[31]**. L'absence d'orientation préférentielle observée ici, avec des terminaisons variées des facettes, confirme une croissance en zone 1c **[46]**.

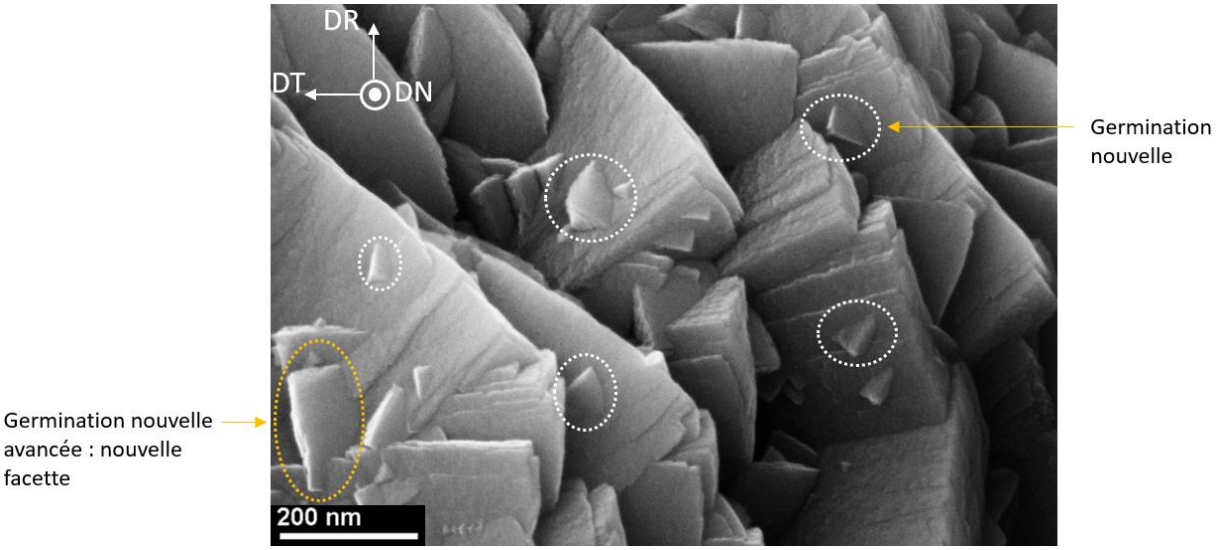


Figure V. 8 : cliché MEB de surface montrant des facettes de re-nucléation sur des facettes tronquant des colonnes d'un défaut de croissance nodule de protrusion d'un film mince (Ti,Al)N élaboré avec la machine PVD à configuration orthogonale (dépôt X65_CO-9). Echantillon incliné à 30° pour une meilleure topographie (observation InLens).

D'après la littérature, dans la gamme énergétique 1c, les atomes n'ont pas assez d'énergie pour franchir les joints de grain, donc la diffusion est restreinte à une colonne **[31, 32, 46]**. Dès lors, une re-nucléation provient de la création d'un germe possédant une orientation différente de la facette sur laquelle il apparaît. En l'absence de diffusion entre grains, le germe se développe uniquement en recevant les ad-particules du plasma car les atomes de la grande facette ne peuvent diffuser vers le nouveau germe pour « corriger » son orientation et l'incorporer par coalescence. L'observation de tels objets au niveau des grains colonnaires de (Ti,Al)N appartenant au défaut nodule de protrusion, aspect non observé pour le reste du film, suggère que certaines impuretés agissent comme des inhibiteurs de diffusion pour les ad-particules, modifiant ainsi le mode de croissance localement **[31]**.

A noter que ces facettes de germination nouvelle sont uniquement observées pour des défauts nodules de protrusion composés de grains colonnaires de (Ti,Al)N avec les conditions de croissance de la machine PVD-CO et non pour celles de la machine PVD-CC. Cela est attribué à des énergies de croissance supérieures dans la machine PVD-CC, qui maintiennent une croissance en zone T malgré le potentiel abaissement de mobilité au niveau du défaut.

La **Figure V. 9** expose des défauts nodules cratères, résultat de l'arrachement d'un défaut nodule de protrusion. Il est probable que cet arrachement ait été provoqué au moment de la rupture du substrat en Si <100> dans le but d'observer le faciès de rupture. La **Figure V. 9 a)** et **Figure V. 9 c)** donnent une vue d'ensemble des défauts, alors que la **Figure V. 9 b)** et **Figure V. 9 d)** présentent des micrographies à plus fort grossissement au niveau de la partie inférieure des défauts. Dans cette région, comme indiqué par les flèches bleu foncé **Figure V. 9 b)** et **d)**, les colonnes sont terminées par des facettes. Cela signifie que leur croissance s'est interrompue pendant le procédé, et cet aspect n'est pas dû à la rupture de l'échantillon. En comparaison, des colonnes rompues sont repérées par des flèches orange foncé pour indiquer la différence.

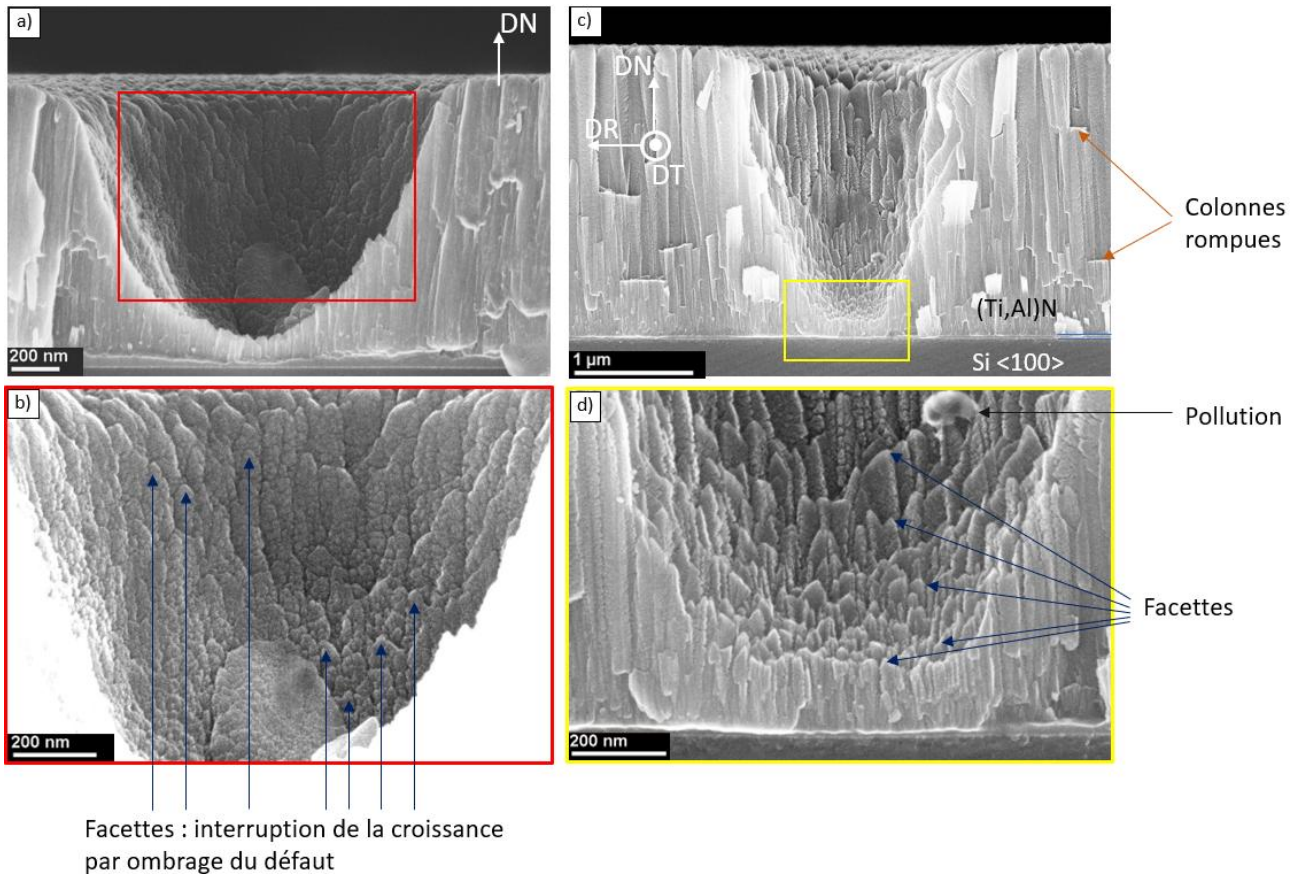


Figure V. 9 : clichés MEB montrant des faciès de rupture du Si <100>, section transverse, illustrant un défaut nodule de protrusion arraché. Films (Ti,Al)N élaborés avec **(a-b)** la machine PVD à configuration colinéaire (dépôt Si_CC-3) et **(c-d)** la machine PVD à configuration orthogonale (dépôt Si_CO-5).

Comme détaillé dans le **Chapitre IV**, ces facettes correspondent aux plans cristallographiques (100), aspect qui a été observé pours les films de (Ti,Al)N élaborés avec la machine PVD-CO. Les observations **Figure V. 9 (a-b)** sont effectuées sur des films de (Ti,Al)N élaborés avec la machine PVD-CC, où l'extrémité supérieure des colonnes du film de base est arrondie. En revanche, l'extrémité supérieure des colonnes voisines au défaut et qui sont indiquées par des flèches bleu foncé est majoritairement terminée par des facettes. En augmentant l'épaisseur, l'extrémité supérieure des colonnes s'arrondit. De telles évolutions de microstructures ont également été observées dans d'autres articles **[66, 68, 124, 141]**.

D'après les travaux de Petrov et al. **[141]**, les colonnes qui se développent sur l'impureté, et qui appartiennent au défaut, sont bien plus denses et colonnaires, car exposées à un bombardement ionique important. A ce titre, on remarquera que les colonnes de (Ti,Al)N sont plus facettés au niveau du défaut protrusion, **Figure V. 7 c)**. A l'inverse, les colonnes voisines, qui sont dans l'ombrage du défaut, se développent dans une atmosphère ionique appauvrie **[141]**. Ceci pourrait expliquer les différences entre la partie inférieure et supérieure des colonnes voisines autour du défaut nodule de protrusion **Figure V. 9**. De plus, les auteurs indiquent que la zone de transition est plutôt au niveau de la partie supérieure du film, ce qui est observable dans notre cas **Figure V. 9**. Par conséquent, dans la configuration C, les grains de (Ti,Al)N, à faible épaisseur et situés dans la périphérie du défaut, seraient tronqués par des facettes en raison d'une atmosphère ionique appauvrie, et cette particularité étant moins prononcée aux épaisseurs plus élevées, le bombardement ionique est suffisant pour « aplanir » les grains colonnaires de (Ti,Al)N.

Les défauts nodules de protrusion possèdent un niveau supérieur à celui du film de base et sont caractérisés par des grains colonnaires dont la largeur est supérieure à celles du film de base. Les grains colonnaires qui se développent sur l'impureté responsable du défaut nodule, de par leur hauteur supérieure, provoquent un effet d'ombrage sur les colonnes voisines. Ces dernières se développent avec un bombardement amoindri, jusqu'à ce que la croissance s'arrête, ce qui cause une interface faite de vide entre les colonnes du défaut et celles du film de base. Concernant les grains appartenant au défaut nodule de protrusion, on relève la présence de facettes de « germination nouvelle » pour des colonnes de (Ti,Al)N élaborées en configuration O, et des grains plus facettés pour celles élaborées en configuration C. Cela suggère un abaissement de la mobilité des ad-particules, qui pourrait être causé par certaines impuretés qui pourraient agir comme des inhibiteurs de diffusion.

V.1.2.2.2 Effet d'ombrage

La **Figure V. 10** présente deux micrographies MEB montrant des défauts nodules de protrusion et la surface voisine, illustrant un effet d'ombrage. La **Figure V. 10 a)** et **b)** correspondent respectivement à des échantillons (Ti,Al)N situés à 6 cm plus haut et plus bas que le centre de la cible ($\delta = \pm 43°$) et élaborés dans la machine PVD-CO sur un substrat en verre. La trajectoire supposée des ad-particules est schématisée par des flèches rouges et vertes pour la situation **Figure V. 10 a)** et **b)**, respectivement.

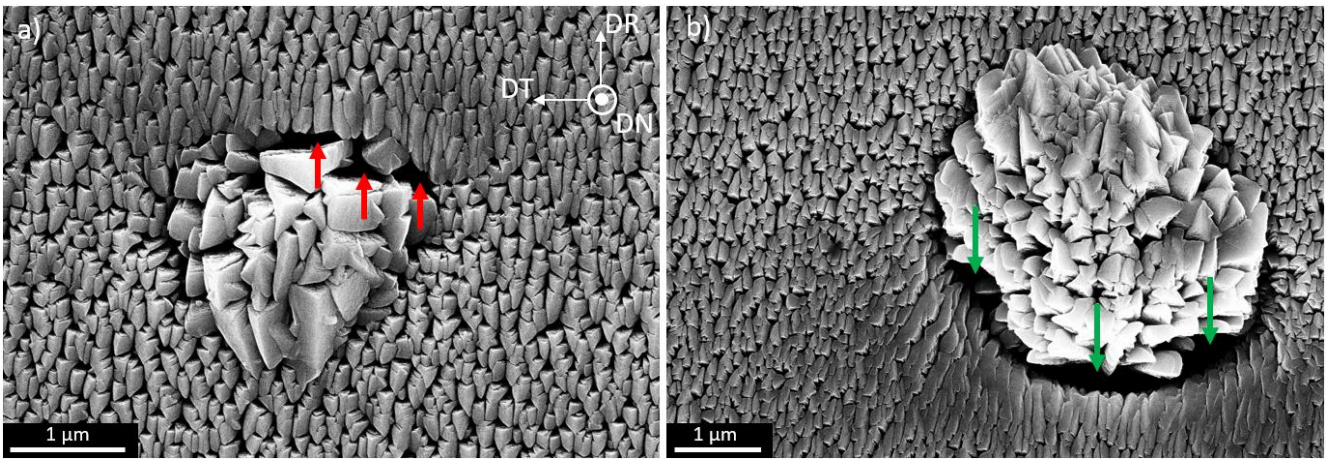


Figure V. 10 : micrographies MEB illustrant un défaut nodule de protrusion et la surface voisine de films (Ti,Al)N élaborés sur un substrat en verre et obtenus dans la machine PVD à configuration orthogonale à 0,27 Pa **a)** à 6 cm supérieur et **b)** à 6 cm inférieur au centre de la cible.

Comparer l'aspect de surface des grains colonnaires de (Ti,Al)N appartenant au film de base et situés respectivement en haut et en bas du défaut nodule de protrusion. L'aspect facetté et rugueux des colonnes laisse place à des grains colonnaires relativement lisses, phénomène particulièrement observable sur la zone ombrée de la **Figure V. 10 b)**, en deçà du défaut de protrusion. Le défaut nodule de protrusion, dont le niveau est supérieur à celui du film de base, crée un fort effet d'ombrage sur la région voisine en gênant la trajectoire des espèces adsorbées, ce qui provoque une modification de l'extrémité supérieure des colonnes de (Ti,Al)N dans cette région. Cet effet est d'autant plus marqué que l'angle géométrique δ est grand. Cette figure illustre bien la trajectoire des espèces pulvérisées, avec une absence d'effet latéral (causé par la symétrie de rotation) où seul un effet vertical, est observé (causé par la position des échantillons relativement au centre de la cible en raison de l'angle géométrique δ).

En outre, la **Figure V. 10** illustre l'aspect asymétrique des défauts nodules de protrusion lorsque le film se développe avec un angle géométrique important dans la machine PVD-CO. Ainsi, le caractère directionnel du flux d'ad-particules modifie le développement du défaut, créant ainsi une absence de film marquée en raison de l'effet d'ombrage important, voir les flèches rouges et vertes présentées **Figure V. 10**. Ces observations sont conformes aux résultats proposés par Panjan et al. **[66]**, qui sont illustrés **Figure V. 11** pour plus de clarté. Comparativement, les flèches noires sur la **Figure V. 11 c) [66]** indiquant le flux des particules pulvérisées correspondent respectivement aux flèches rouges et vertes de la **Figure V. 10 a)** et **b)**. En revanche, l'angle géométrique δ ne doit pas être confondu avec l'angle d'adsorption. Toutefois, on remarque l'influence de tels angles sur le développement des défauts nodules de protrusion.

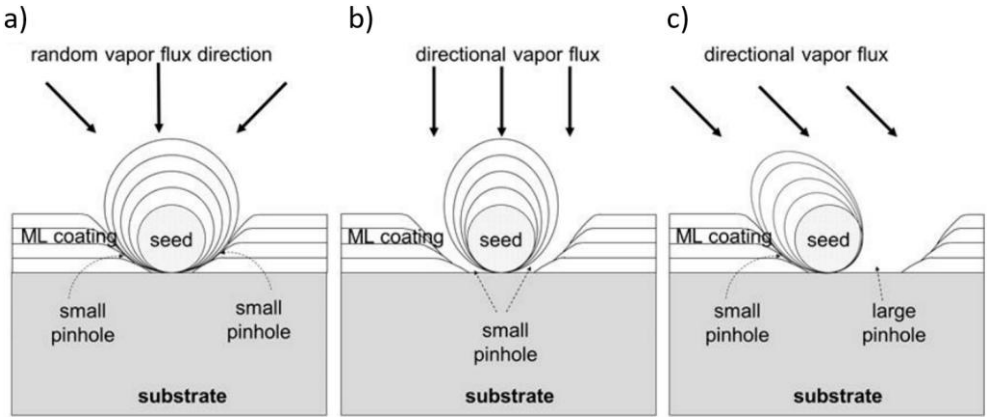


Figure V. 11 : représentation schématique illustrant différentes formes de défauts nodules de protrusion dépendamment de la nature aléatoire ou directionnelle du flux d'adatomes. Par Panjan et al. **[66]**.

Comparativement aux défauts nodules de protrusion présentés **Figure V. 7**, l'angle géométrique δ est alors un facteur d'influence sur le développement morphologique de tels défauts de croissance. Lorsque le flux est directionnel mais colinéaire à DN, **Figure V. 11 b)**, une région poreuse sur le pourtour du défaut est observée. Cela illustre les défauts nodules dans la machine PVD-CC réalisés dans la thèse. En revanche, lors de dépôts avec un angle géométrique δ important, l'effet d'ombrage cause une cavité de grande taille sur un des côtés voisins au défaut nodule de protrusion. Par conséquent, il semblerait que ce type de défaut soit plus nocif lors de croissance aux angles δ importants. Ainsi, en positionnant une éprouvette de manière à avoir son centre à h = 0 cm (et δ = 0°), des défauts nodules de protrusion sévères pourraient se former aux extrémités d'une telle éprouvette lors de croissance de films de (Ti,Al)N en configuration O.

La morphologie des défauts nodules de protrusion peut varier en fonction de l'incidence des particules pulvérisées. Pour des situations fortement asymétriques, par exemple avec un angle géométrique δ (entre la cible et le substrat) important, cette particularité sera reproduite sur la forme du défaut. De par une hauteur supérieure, les colonnes dans le défaut nodule de protrusion causent un ombrage conséquent, qui est plus prononcé aux angles δ croissants. Un tel mécanisme pourrait aggraver la sévérité de ce type de défaut.

Pour aller plus loin, les paragraphes suivants sont dédiés à l'identification de l'impureté causant de tels défauts de croissance, afin d'en restreindre l'apparition.

V.1.2.3 Origine des défauts nodule

La **Figure V. 12** présente diverses données relatives à l'identification d'impuretés provoquant le développement de défauts de croissance nodules de type protrusion pour des films (Ti,Al)N. La **Figure V. 12 a)** représente un cliché MEB montrant la section transverse, découpée par FIB, du centre du défaut. L'impureté provoquant le défaut est la forme irrégulière noire observable **Figure V. 12 a)**. La forme d'un tel défaut observé en section transverse montre que le défaut nodule se développe tel un cône inversé, possédant ainsi un diamètre croissant aux épaisseurs plus importantes. En outre, on note la présence d'autres porosités voisines entre le défaut et le reste du film (flèches rouges) ainsi qu'au niveau de l'interface avec le substrat.

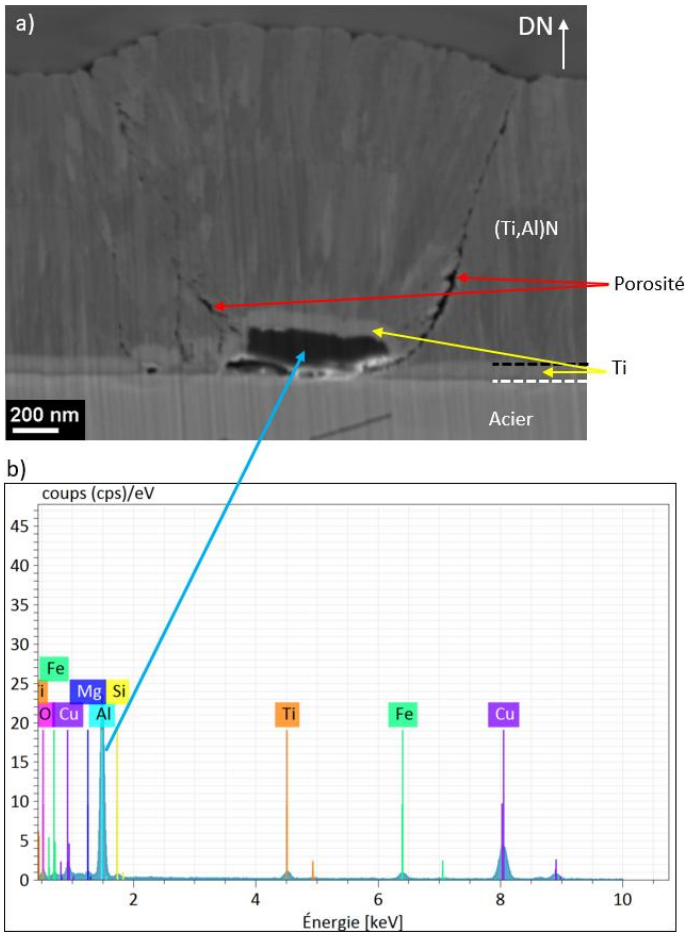


Figure V. 12 : cliché MEB qui fournit la vue en section transverse d'une lame mince découpée par FIB, montrant le centre d'un défaut nodule de protrusion de (Ti,Al)N élaboré dans la machine PVD à configuration colinéaire (dépôt X65_CC-1) et **b)** le spectre EDX correspondant à l'impureté repérée par la flèche bleue en a), indiquant un composé riche en Al.

Pour limiter la poire d'interaction, cet échantillon a été préparé comme une lame mince, par FIB, afin d'y effectuer une analyse EDX. Le spectre issu de l'analyse EDX au niveau de l'impureté est présenté **Figure V. 12 b)**. Il permet de mettre en évidence que l'impureté est très riche en Al, avec un pic caractéristique de l'aluminium à plus de 20 coups/eV. Des traces de Ti et de Fe sont également observables, qui correspondent au film (également couche d'adhérence) et au substrat respectivement. En raison du fort faisceau d'électrons, un décalage, ou drift, de la lame a été observé durant la mesure EDX. Cela veut dire qu'une partie de la mesure a pu s'effectuer hors de l'impureté. De la même manière pour le Cu, où le faisceau a pu traverser une porosité pour atteindre la grille (support de fixation de la lame mince).

Dans le cas d'une analyse EDX sur lame mince, la méthode de correction ZAF **[91, 92]** normalement utilisée n'est plus applicable, et une correction spécifique est requise. Toutefois, une quantification fine de l'impureté n'a pas été effectuée. D'après les données de la littérature proposées par Panjan et al. **[66]**, les impuretés de ce type de défaut proviennent souvent de matériaux constituants des cibles. Etant donné que les cibles utilisées sont de haute pureté (99,9%), une en Ti et une en Al, et compte tenu des résultats de Panjan et al. **[66]**, on pourrait considérer que cette impureté puisse provenir de la cible en Al. Cependant, on fera remarquer que la couche d'adhérence en Ti est également déposée sur la forme irrégulière qu'est l'impureté, ce qui implique que cette impureté était présente dès les premières étapes de la croissance du film. Par conséquent, deux hypothèses peuvent être formulées. Soit cette impureté issue de la cible en Al a atterri sur la surface du substrat pendant le décapage ionique de la cible, cependant celle-ci est protégée par un cache durant ce processus. Soit l'impureté a été expulsée de la cible à l'initiation de la décharge, cependant la couche de Ti pur est déposée avant l'initiation de la cathode en Al. Dans ce cas, il est donc peu probable que cette impureté d'aluminium provienne directement de la cathode en Al. Le niveau du substrat est constant, que ce soit sous l'impureté ou au voisinage, ce qui indique que l'impureté n'était pas présente lors du décapage ionique du substrat en acier API 5L X65. Dans le cas contraire, le niveau du substrat sous l'impureté serait plus haut que celui adjacent. Cette impureté d'aluminium a donc atterri sur la surface du substrat à l'issue de son décapage ionique et avant la croissance de la couche d'adhérence en Ti, cependant il n'est pas évident d'en définir l'origine. A noter que pour la machine PVD-CC, le décapage de tous les substrats s'effectue simultanément et précède celui des cathodes qui s'effectue une à une avec le cache de protection.

Les autres défauts nodules de protrusion analysés dans les travaux de thèse sont également caractérisés par une couche d'adhérence en Ti qui épouse la forme de l'impureté causant le défaut, et ce également pour un substrat en Si <100>. Par conséquent, il est difficile d'estimer dans notre étude si les impuretés proviennent effectivement des cathodes.

Suite à une analyse TKD off-axis (non illustrée ici) de l'échantillon de la **Figure V. 12 a)**, l'impureté causant le défaut ne donne pas de bandes de Kikuchi – bandes de diffraction. Cela suggère qu'elle est amorphe. Toutefois, il est possible qu'il s'agisse d'une amorphisation provoquée par le faisceau ionique intense du FIB au Ga^+ (galium) lors de la découpe et préparation de la lame mince.

La découpe d'échantillons par faisceau FIB permet d'identifier les impuretés provoquant l'apparition de défauts, comme par exemple ici pour des défauts nodules de protrusion. L'obtention d'une lame mince permet de réduire fortement la poire d'interaction en EDX, ce qui peut être favorable pour identifier chimiquement cette impureté. Une région poreuse est observée à l'interface entre les colonnes formées par le défaut et le reste du film. L'impureté caractérisée ici est riche en Al et est amorphe, cependant son origine n'a pu être clairement identifiée.

V.1.3 Conclusion partielle

Les paragraphes de cette section ont été dédiés à étudier les différents défauts de croissance observés à la surface des films de (Ti,Al)N élaborés dans les deux machines PVD. Ces défauts ont été catégorisés en fonction de l'impureté qui en est à l'origine : certaines impuretés sont

inhérentes à la présence de composants à la surface du substrat et d'autres proviennent du processus de pulvérisation dans la chambre PVD. De plus, les résultats démontrent que les dimensions du défaut dépendent de celles de l'impureté, de l'épaisseur du film, et que la forme du défaut épouse celle de l'impureté :

- L'impureté suspectée d'être une inclusion non-métallique de CaS de diamètre 2 à 10 µm provoque une irrégularité de surface de même dimension ;
- Les impuretés, contaminants et oxydes suspectés le long de la surface de l'acier API 5L X65 créent des zones poreuses responsables d'irrégularités de surface allant entre 0,5 et 2 µm ;
- Le débris flake possède des dimensions comprises entre 5 et 25 µm, qui correspond à l'arrachement de poussières constituées de film se déposant sur les différents composants de la chambre PVD, pouvant s'arracher au cours du processus de croissance ;
- L'impureté causant un défaut nodule de type protrusion cause un défaut dont la forme est un cône inversé. Sa dimension dépend donc de l'épaisseur du film, comme expliqué plus loin.

Les analyses MEB couplées à de l'EDX permettent d'identifier et caractériser certains défauts apparaissant en surface des films de (Ti,Al)N. Pour aller plus loin, on se propose dans la section suivante une fine caractérisation des mécanismes de germination et croissance de défauts nodules protrusion observés dans les films de (Ti,Al)N.

V.2 Germination et croissance de défauts nodules de protrusion dans des films de (Ti,Al)N

Cette section est consacrée à l'étude des mécanismes de germination et croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N dans les défauts nodules de protrusion, dont la croissance est altérée en raison de l'impureté qui en est à l'origine. Cela sera fait à partir de reconstruction 3D par FIB couplé à des analyses de textures à partir de mesures sur des lames minces par TKD.

V.2.1 Architecture et cartographie d'un défaut nodule de protrusion

La **Figure V. 13 a)** représente la vue de surface d'un défaut nodule de protrusion, et la direction selon laquelle les coupes successives ont été effectuées est indiquée par la flèche blanche. Ces découpes successives ont permis d'effectuer une reconstruction 3D du défaut. Quelques sections transverses à différentes positions de coupe sont présentées **Figure V. 13 (b-m)**. L'ordre croissant de coupe correspond alors à l'ordre alphabétique.

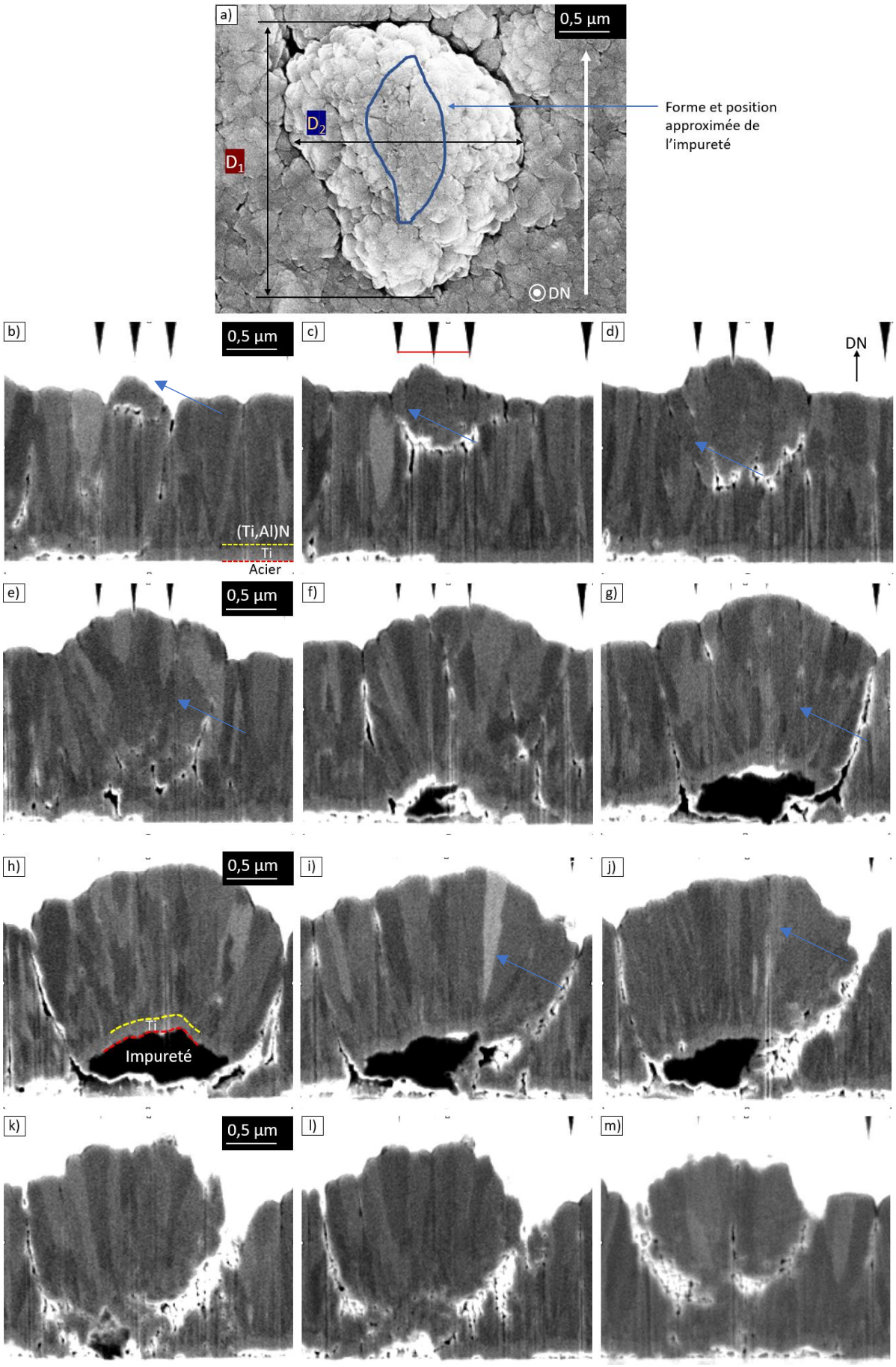


Figure V. 13 : clichés MEB **a)** de la surface d'un défaut nodule de protrusion pour un film (Ti,Al)N élaboré avec la machine PVD à configuration colinéaire (dépôt X65_CC-3) et **(b-m)** vues en section transverse pour différentes positions de coupes FIB successives effectuées dans ce même défaut.

Ces clichés MEB obtenus en détecteur SE In-Lens ont été modifiés avec ImageJ pour accentuer le contraste au niveau des colonnes du film, au détriment de la visibilité du substrat en acier API 5L X65, qui n'est pas visible ici. L'impureté responsable du défaut nodule de protrusion semble centrée sur la section de la **Figure V. 13 h)**. Elle était présente à l'initiation du dépôt, car la couche d'adhérence en Ti (zone entre les tirets rouges et tirets jaunes) épouse la topographie de l'impureté. L'impureté possède une forme irrégulière et des porosités sont présentes dans son voisinage, comme illustré **Figure V. 13 (g-j)**. Compte tenu de la représentation 3D, ses dimensions peuvent être déterminées, et sa géométrie est représentée en bleu sur la **Figure V. 13 a)**.

Parmi les colonnes se développant à partir de l'impureté provoquant le défaut, certaines sont très inclinées par rapport à la direction normale (DN). Ces colonnes observables aux extrémités du défaut nodule de protrusion, tout le long de sa couronne extérieure, sont indiquées par des flèches bleues sur la **Figure V. 13 (b-m)**. Ces colonnes issues de l'impureté ont un niveau élevé, dans le sens où elles se développent au-dessus des autres colonnes. Par un effet d'ombrage, les colonnes hors défaut se développent moins vite, et la région subit un apport amoindri en ad-particules du plasma. Compte tenu des faibles distances de diffusion en raison des régimes peu énergétiques de pulvérisation, les colonnes voisines au défaut ne peuvent « atteindre » les colonnes plus hautes du défaut, créant alors un manque de matière localement, soit une porosité. C'est pour cette raison que sur les **Figure V. 13 (b-m)**, loin du centre du défaut, une porosité est observable dans la hauteur. Ceci est également illustré **Figure V. 14 a)**. L'impact de la topographie de l'impureté sur la répartition des porosités voisines, entre les colonnes du défaut et celles du film de base est présenté **Figure V. 14 a)**.

La **Figure V. 14 a)** représente un petit volume 3D proche de l'impureté délimitée par des pointillés jaunes. La flèche bleue correspond au sens de coupe des sections successives du FIB. Le film voisin à l'impureté est discernable, sont distinguées les porosités voisines (indiquées par des flèches rouges) qui sont localisées à l'interface entre le défaut et le reste du film. Ces porosités sont fréquemment observées et déjà discutées dans les paragraphes précédents. Afin de visualiser pleinement l'impureté et les porosités associées, la partie correspondant au film a été supprimée de la reconstruction 3D à l'aide du logiciel ImageJ. Un filtre de niveau de gris a été appliqué pour isoler les zones sombres, correspondant aux défauts de croissance. Le résultat de ce traitement est présenté **Figure V. 14 b)**.

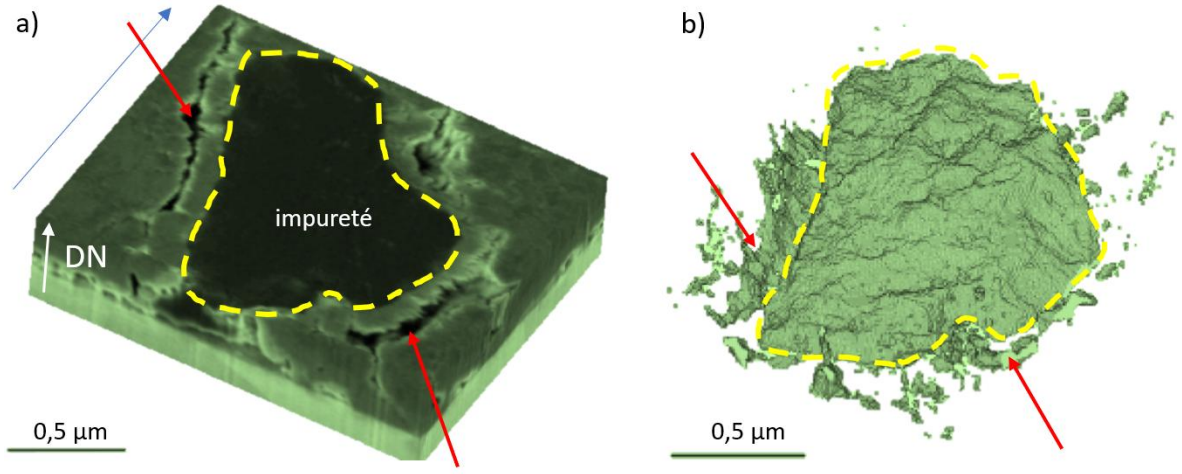


Figure V. 14 : traitements par ImageJ de la reconstruction 3D de la **Figure V. 13** (échantillon X65_CC-3) illustrant **a)** l'impureté responsable du défaut pour une épaisseur donnée et **b)** la géométrie approximative de l'impureté par application d'un seuil de couleur.

Sur la **Figure V. 14 b)**, le volume total de l'impureté est représenté, et les contours sont indiqués par les pointillés jaunes. A noter qu'il ne s'agit pas des contours de la base de l'impureté (au niveau de l'interface), mais plutôt d'un contour afin de séparer l'impureté des porosités voisines. La section représentée **Figure V. 14 a)** correspond donc à une section du volume total de l'impureté représenté **Figure V. 14 b)**. Sur la **Figure V. 14 b)**, les voxels voisins (indiqués par des flèches rouges) correspondent à des porosités. L'application d'un tel filtre permet de plus de cartographier la répartition des porosités dans le film (Ti,Al)N ainsi que proche du défaut de croissance protrusion ; permettant de déterminer les dimensions des diverses porosités ou dans notre cas celles de l'impureté.

La reconstruction FIB-3D est un outil performant pour évaluer l'intégrité du film de (Ti,Al)N élaboré, cependant restreint à des volumes de l'ordre du µm^3. Il est possible de cartographier l'impureté ainsi que les différentes porosités par un post-traitement. Les défauts nodules de protrusion sont sources de nombreuses porosités dans le volume du film, et qui se situent proche de l'interface avec l'impureté et aussi au niveau du pourtour du défaut, causant des frontières discontinues avec les colonnes du film de base. Cela provient de colonnes fortement inclinées, créant un effet d'ombrage aux colonnes voisines hors du défaut.

A présent que l'impureté provoquant un défaut nodule de protrusion a été identifié et cartographié, dans les paragraphes suivants est traitée la relation entre les dimensions de l'impureté et celles du défaut nodule de protrusion.

V.2.1.1 Dimensions de l'impureté et du défaut nodule de protrusion

L'impureté présentée dans les paragraphes précédents possède une forme légèrement allongée, avec une longueur égale à 1,8 µm, caractérisée par un évasement progressif de la largeur pour atteindre une largeur maximale égale à 1,2 µm et une hauteur maximale de 0,6 µm, hauteur que l'on notera d. Cela peut expliquer pourquoi le défaut nodule de protrusion n'est pas un cône parfait, comme montré **Figure V. 13 a)**. Sa forme irrégulière reproduit les contours de l'impureté, forme clairement mise en évidence au niveau de sections de reconstruction 3D présentées **Figure V. 14**. Par ailleurs, on constate au niveau de la **Figure V. 14 b)** une certaine rugosité de la partie supérieure de l'impureté. On pourrait même se questionner sur une potentielle relation entre la topographie de l'impureté et celle de surface d'un défaut protrusion.

Pour la suite de la discussion, nous allons introduire **Figure V. 15** une relation permettant de relier le diamètre d d'une impureté sphérique avec le diamètre maximal D du cône du défaut, dans le cas d'un cône parfait, définie Eq. V. 1 avec T l'épaisseur du film **[66, 142, 143]** :

$$D = \sqrt{8dT} \qquad \text{Eq. V. 1}$$

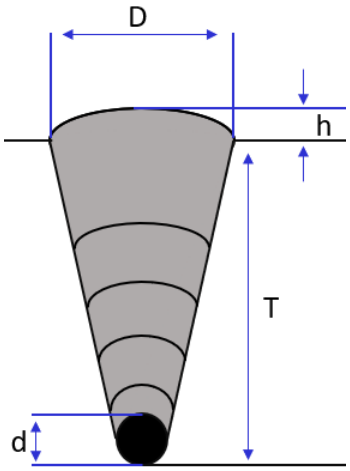


Figure V. 15 : représentation schématique du modèle de prédiction des dimensions d'un défaut de croissance nodule de protrusion ayant un diamètre D, et une élévation de hauteur h en raison d'une impureté sphérique de diamètre d et pour un film d'épaisseur T. Inspiré des travaux de Ling et al. **[142]** et Stolz et al. **[143].**

On note ici que les impuretés présentées à l'issue d'observations en section transverse ne sont pas sphériques, comme observable **Figure V. 12 a)**, **Figure V. 13 (f-j)** et **Figure V. 14**. Dans cette situation, le défaut nodule n'est pas un cône parfait. Il est toutefois possible de considérer la hauteur maximale de l'impureté comme approximation de son diamètre d pour calculer le diamètre D du défaut. En appliquant formule Eq. V. 1, la valeur calculée D_{calc} est égale à 2,43 µm (avec une hauteur d égale à 0,6 µm). Deux différents diamètres pour le défaut présentés **Figure V. 13 a)** ont été mesurés à partir du cliché MEB : D_1 dans le sens vertical et D_2 dans le sens horizontal, avec D_1 = 2,66 µm et D_2 = 2,27 µm. Le diamètre calculé D_{calc} est presque égal à la moyenne des diamètres D_1 et D_2, avec un écart de 2,0 %. Compte tenu des précédents calculs, la relation Eq. V. 1 peut également être appliqué pour des impuretés qui ne sont pas forcément sphériques. Avec les dimensions et la géométrie de l'impureté analysée **Figure V. 13 (b-m)** et **Figure V. 14**, il semble, en appliquant cette formule, que le facteur prédominant reste la hauteur de l'impureté.

D'autre part, Stolz et al. **[143]** ainsi que Ling et al. **[142]** considèrent dans leur modèle que le diamètre de l'impureté, d, est égal à la hauteur de l'extrémité du défaut nodule de protrusion, indiqué par la hauteur h **Figure V. 15**. En se positionnant au centre du défaut, **Figure V. 13 h)**, la hauteur h du défaut mesurée est de 0,6 µm tout comme la hauteur de l'impureté mesurée à son point culminant, **Figure V. 14 b)**. Nos résultats sont en accord avec la littérature qui montre le lien direct entre les dimensions de l'impureté et celles du défaut.

Pour aller plus loin, il devrait alors être possible d'estimer les dimensions de l'impureté directement à partir de celles du défaut de base, ce qui permettrait de s'affranchir des diverses opérations expérimentales pour obtenir les dimensions de l'impureté. La **Figure V. 16**, présente des micrographies MEB de défauts nodules de protrusion observés à partir de faciès de rupture en section transverse de films de (Ti,Al)N obtenus en utilisant la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO. Les défauts sont obtenus pour une même condition expérimentale (CO-4) et pour deux substrats : substrat en verre **Figure V. 16 a)** et substrat en Si <100> **Figure V. 16 (b-c)**. Pour une même épaisseur de film, les deux défauts possèdent un diamètre et une hauteur de protrusion différente. Bien que l'impureté ne soit pas visible, la partie inférieure du défaut est plus large sur le cliché MEB **Figure V. 16 b)** que sur le cliché MEB **Figure V. 16 a)**. Cela suggère que les dimensions de l'impureté donnant naissance au défaut influencent celles du défaut nodule de protrusion.

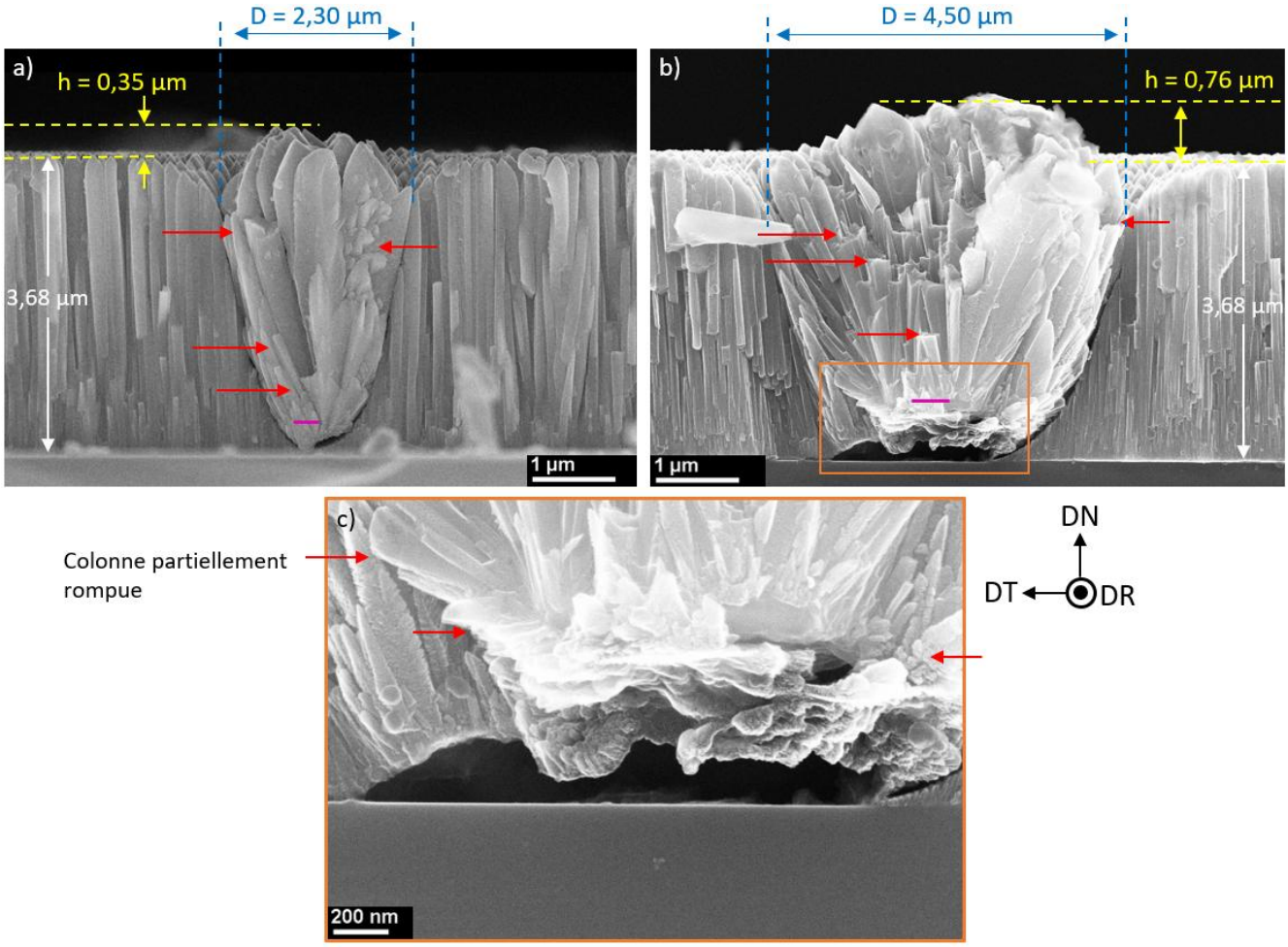


Figure V. 16 : clichés MEB montrant des faciès de rupture en section transverse décrivant divers défauts nodules de protrusion d'un film de (Ti,Al)N élaboré avec la machine PVD à configuration orthogonale. **a)** substrat en verre (dépôt Verre_CO-4) ; **b)** substrat en Si <100> (dépôt Si_CO-4) et **c)** vue à plus fort grossissement.

Les traits violets **Figure V. 16 (a-b)** indiquent la prévision de la hauteur d de l'impureté responsable du défaut, en effectuant l'hypothèse que cette dernière soit égale à la hauteur h de protrusion de défaut, soit h = d **[142, 143]**. Précédemment, l'Eq. V. 1 a été utilisée pour étudier les dimensions d'un défaut dans la configuration C, **Figure V. 13**. Pour la configuration O, le diamètre du défaut D mesuré expérimentalement vaut respectivement 2,30 µm et 4,50 µm pour la **Figure V. 16 a)** et **b)** contre 3,20 µm et 4,73 µm à partir de l'Eq. V. 1. Cela pourrait être dû à la présence d'un défaut de forme irrégulière, dont l'extrémité supérieure n'est pas circulaire.

La **Figure V. 16 c)** correspond à une vue à plus fort grossissement de la partie inférieure du défaut nodule de protrusion **Figure V. 16 b)**. Les flèches rouges sur la **Figure V. 16** illustrent la rupture de certaines colonnes, indiquant que la contrainte à la rupture a été atteinte localement. De plus, certaines colonnes du défaut nodule, notamment **Figure V. 16 b)**, sont plus larges que celles du film de base. Au niveau de la **Figure V. 16 c)**, de nombreuses colonnes sont rompues aux faibles épaisseurs de film, colonnes qui sont fortement inclinées. Ainsi, il semble y avoir des populations différentes de grains de (Ti,Al)N au sein d'un même défaut nodule, et cette particularité sera étudiée dans les paragraphes de la sous-section suivante.

Une formule reliant les dimensions de l'impureté à celles du défaut nodule a été introduite, à savoir $D=\sqrt{8dT}$. Dans le cas d'un défaut nodule de protrusion d'un film de (Ti,Al)N obtenu en configuration C, le diamètre du cône du défaut D vérifie cette relation à partir de la mesure des dimensions de l'impureté. En revanche, cette relation n'est pas forcément vérifiée pour deux défauts nodules de protrusion, possédant des dimensions différentes, de films de (Ti,Al)N obtenus en configuration O. La géométrie du procédé semble influencer celle du défaut nodule.

V.2.2 Aspects morphologiques et cristallographiques d'un défaut nodule

V.2.2.1 Aspect de plume et inclinaison des colonnes

La **Figure V. 17 a)** montre deux défauts nodules de protrusion juxtaposés. Un des deux défauts est partiellement rompu, et des vues à plus fort grossissement correspondent aux parties encadrées en jaune et rouge, **Figure V. 17 b)** et **c)**, respectivement. La **Figure V. 17** permet de mieux visualiser la rupture des colonnes du défaut nodule, mettant en évidence que les colonnes se développent avec un aspect de plume, sous forme de cône et ayant pour origine un élément central. Entre autres, cet élément central serait l'impureté qui est à l'origine du défaut. Des observations similaires sont proposées par Lewis et al. **[124]** et Petrov et al. **[141]**. En outre, on constate **Figure V. 17 (b-c)** que les colonnes du défaut s'élargissent au cours de leur croissance.

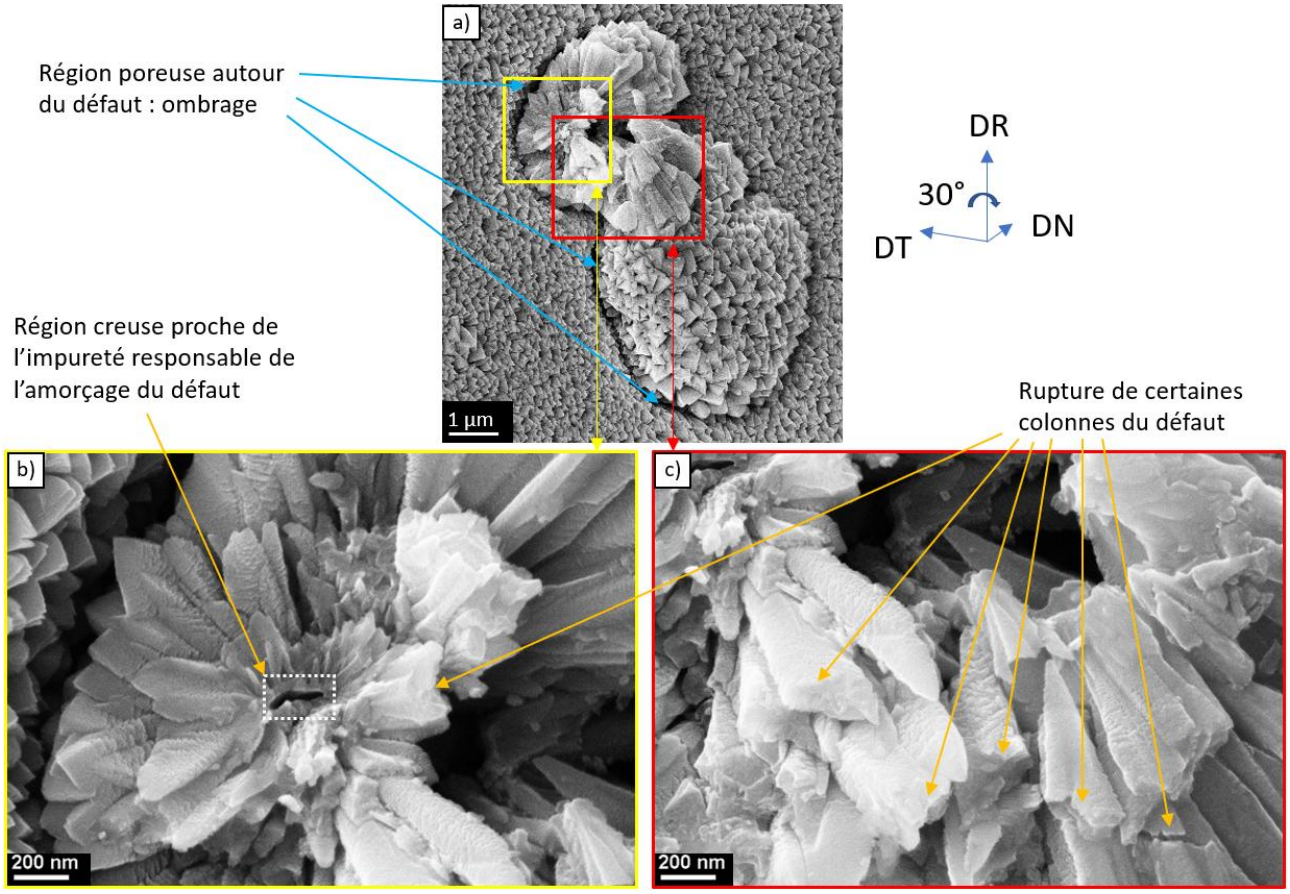


Figure V. 17 : clichés MEB montrant un défaut nodule de protrusion partiellement rompu en surface d'un film de (Ti,Al)N élaboré avec la machine PVD à configuration orthogonale (dépôt X65_CO-9). L'échantillon est incliné de 30° dans la chambre du MEB pour une meilleure visualisation de la topographie.

L'origine commune des colonnes ne semble pas nécessairement être au centre du défaut, et correspond à l'impureté. Cela traduit alors un aspect asymétrique du défaut de croissance protrusion présenté **Figure V. 17 a)**. Cette asymétrie du défaut nodule semble plus prononcée pour les défauts observés lors de la croissance de films de (Ti,Al)N dans la configuration O que dans la configuration C, et qui pourrait provenir des différentes asymétries dans la machine PVD-CO. Sur la **Figure V. 17**, seules les colonnes fortement inclinées sont observées, celles dans la direction de croissance DN ne sont pas visibles, laissant apparaître l'endroit où se situe l'impureté responsable du défaut. Dans le volume, le défaut de croissance nodule est donc un cône inversé, qui s'élargit avec l'épaisseur. On peut donc envisager toute une gamme d'inclinaisons de colonnes : celles qui sont alignées avec DN car se développant au centre de l'impureté et celles fortement inclinées, définissant les pourtours du défaut, en raison de la topographie marquée de l'impureté. En outre, on définit désormais les colonnes correspondant aux extrémités du cône comme appartenant à sa « couronne ».

Les défauts nodules de protrusion se développent à partir d'une impureté et les colonnes se développent à partir de cette impureté sous forme d'un large cône inversé dans l'épaisseur du défaut. Les colonnes en périphéries, le long de la couronne, sont alors fortement inclinées et se développent avec un aspect en plume. On constate que les colonnes présentes dans le défaut nodule de protrusion sont plus larges que celles du film de base.

De par des mécanismes de germination et croissance des grains colonnaires de (Ti,Al)N dans le défaut nodule, la variation de l'inclinaison d'une colonne est suspectée de modifier l'orientation cristallographique de celle-ci. Par conséquent, dans les paragraphes suivants, cette particularité sera étudiée.

V.2.2.2 Inclinaison et orientation cristallographique des colonnes d'un défaut nodule

Dans les prochains paragraphes, deux défauts nodules de protrusion sont analysés à partir de cartes TKD acquises dans le volume du défaut. On notera que ces situations se distinguent principalement par la machine PVD employée pour l'élaboration des films de (Ti,Al)N. Premièrement est montré un défaut coupé en son centre, pour la machine PVD-CC, à la suite duquel est présenté un défaut coupé loin de son centre, pour la machine PVD-CO.

V.2.2.2.1 Centre du défaut

La **Figure V. 18** présente les résultats d'une mesure TKD off-axis d'un film de (Ti,Al)N élaboré dans la machine PVD-CC. Pour cette figure, on considèrera être au centre du défaut de protrusion. La **Figure V. 18 a)** présente la carte TKD colorée, avec la carte de correspondance des couleurs. Il s'agit d'un assemblage de plusieurs cartes TKD obtenues séparément en raison d'un phénomène de « drift ». Premièrement, cinq grains ont été numérotés sur cette figure, permettant d'illustrer le mécanisme de croissance compétitive : les grains possédant une orientation cristallographique autre que <111>//DN se développent moins vite que les colonnes (111). L'image FSD (Forescatter Diodes) correspondant au défaut est présentée **Figure V. 18 b)**, image obtenue avant l'acquisition de la carte TKD. A partir de l'image FSD, la couche d'adhérence en Ti est distinguable, se situe sur l'impureté et en épouse la forme. En revanche, on remarquera que cette couche de Ti n'est pas indexée sur la **Figure V. 18 a)** en raison d'une taille trop fine de grains proche de l'interface.

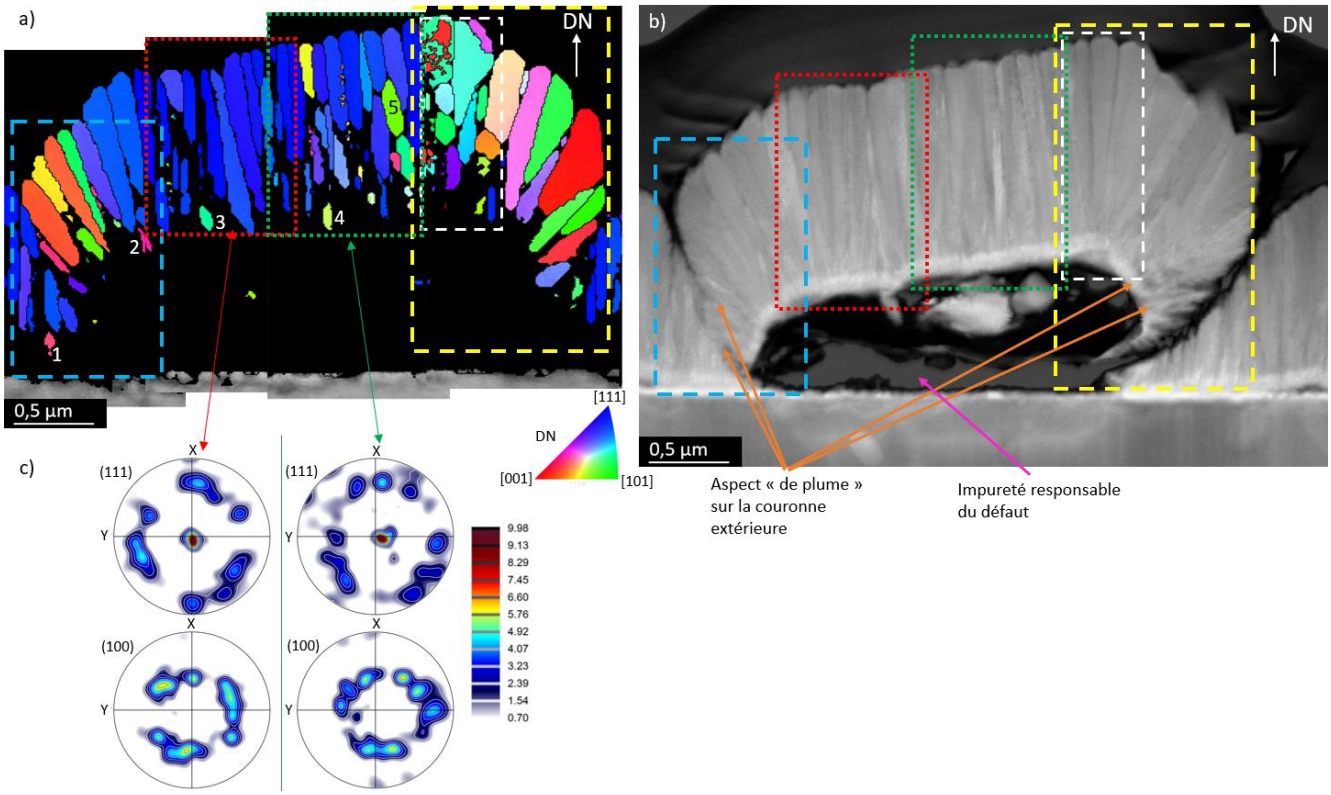


Figure V. 18 : a) carte TKD colorée montrant un défaut de protrusion d'un film de (Ti,Al)N déposé sur un substrat en acier, machine à configuration colinéaire (dépôt X65_CC-3) ; **b)** image FSD correspondante, avant acquisition et **c)** figures de pôles recalculées (111) et (100) des colonnes (111) dans le défaut.

Différentes régions ont été identifiées à partir d'encadrés de diverses couleurs pour faire le lien entre ces deux images. On distinguera les colonnes de (Ti,Al)N qui se développent sur les régions planes de l'impureté, lorsque sa surface est presque parallèle à celle du substrat, avec des encadrés en rouge et vert. Pour cette situation, les FP (111) et (100) sont présentées **Figure V. 18 c)**, indiquant la présence de grains colonnaires (111). D'un autre côté, on distingue une autre population de grains colonnaires de (Ti,Al)N, ceux-ci se développent au niveau des régions « abruptes » de l'impureté, situés dans les encadrés bleus, jaunes et blancs. Il s'agit des régions périphériques de l'impureté et du défaut. Dans ces régions, on remarque une croissance avec un aspect « de plume », indiqué par des flèches oranges **Figure V. 18 b)**. A noter qu'un aspect similaire est observé par Lewis et al. **[124]** et Petrov et al. **[141]**.

En outre, l'orientation cristallographique de cette seconde population de colonnes est différente de celle des colonnes du film de base, voir la carte TKD **Figure V. 18 a)**. Certaines d'entre elles ont plutôt un arrangement proche de <001>//DN (rouge) ou bien <101>//DN (vert). Pour se limiter aux grains de (Ti,Al)N appartenant à la partie gauche du défaut et situés dans l'encadré en bleu **Figure V. 18 b)**, la position des pôles est reportée pour chaque grain dans la **Figure V. 19 b)**. On constate une majorité de grains possédant une orientation proche de <001>//DN (grains 1-3, 5 et 8). Pour les grains 1-3, 5 et 8, l'angle entre la direction <001> et la normale au substrat DN vaut respectivement 19°, 16°, 24°, 18° et 21°. Les grains 4 et 6 possèdent une orientation proche de <101>//DN avec un angle entre la direction <101> et DN respectivement égal à 11° et 8°. Concernant le grain 7, il se forme un angle de 18° entre la direction <111> et DN. Ces angles ont été déterminés à partir du logiciel ATEX.

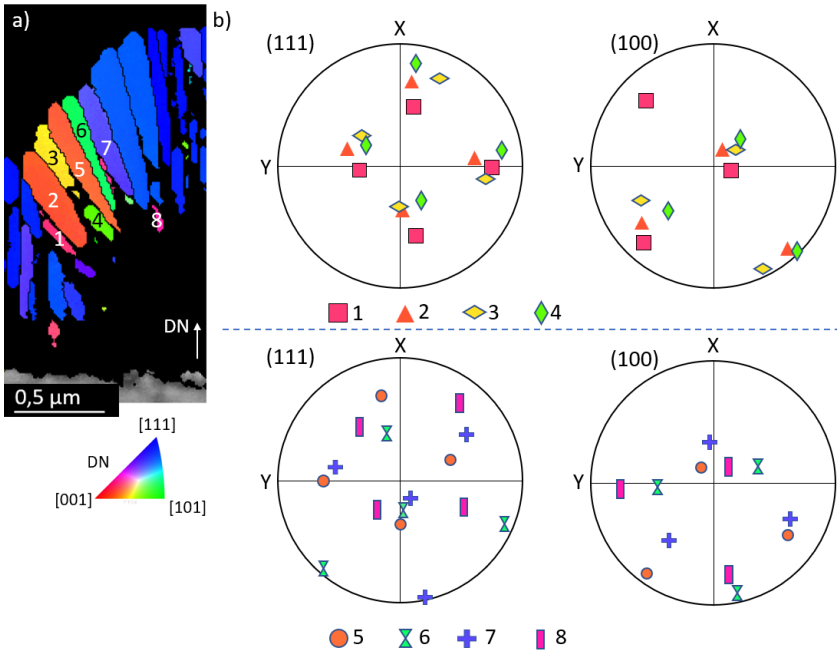


Figure V. 19 : a) carte TKD colorée correspondant à l'encadré bleu **Figure V. 18 a)**, avec la numérotation de certains grains et **b)** position schématique correspondante des pôles (111) et (100).

De plus, cette population de colonnes se développant sur la couronne, en périphérie du défaut, présentent des dimensions plus larges que leurs voisines. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène. Premièrement, la croissance compétitive est gênée au niveau de ces régions, en raison d'une densité de germes plus faible liée au fort relief de l'impureté. Cela permettrait aux colonnes de croître librement, sans concurrence, même si leur vitesse de croissance n'est pas optimale (elles ne possèdent pas leur direction <111>//DN). Cette situation n'est pas problématique, car la hauteur des colonnes est accrue par la présence de l'impureté, les rendant ainsi plus élevées (évitant la situation où les colonnes bien orientées du film de base recouvrent les colonnes plus lentes du défaut). Au niveau de la **Figure V. 19 a)**, la croissance du grain colonnaire 4 a été interrompue au profit du grain 5, par effet d'ombrage et/ou en raison d'une croissance plus rapide du grain 5 de par son orientation cristallographique favorisée. Idem pour un grain non numéroté, de faible dimension entre le grain 6 et 7. Cela suggère une croissance compétitive du film au sein de la couronne du défaut, où règne un fort effet d'ombrage provoqué par la croissance de colonnes fortement inclinées par rapport à DN.

La deuxième hypothèse suggère que la direction de croissance privilégiée est influencée par l'inclinaison marquée des colonnes, en particulier par l'orientation des plans cristallographiques. Cela impliquerait que l'orientation cristallographique des colonnes soit directement liée à leur inclinaison prononcée (par rapport à DN). L'idée est de vérifier si l'orientation cristallographique des colonnes est due à leur inclinaison latérale (gauche droite dans la vue de coupe) ou bien en 3D (face à nous ou vers la feuille). Ainsi, l'objectif est d'étudier si :

1. Les colonnes situées sur toute la couronne en périphérie sont inclinées de la sorte ;
2. Leur orientation cristallographique est reliée à cette inclinaison par rapport à la normale au substrat.

Pour cela, l'idéal ici serait d'effectuer une reconstruction 3D du défaut, avec des cartes EBSD à chaque tranche, sur la totalité du volume. Cependant, les observations requièrent l'obtention de lames minces, donc en TKD, compte tenu de la résolution spatiale souhaitée. Cela suggère de faire plusieurs lames minces, processus destructeur qui nécessitera plusieurs défauts. Une

alternative serait de sacrifier la résolution spatiale, limitant le nombre de pixels indexés pour pouvoir faire une reconstruction 3D-EBSD. A noter que cette technique onéreuse n'est pas disponible au laboratoire.

La **Figure V. 20 (a-b)** présente deux cartes TKD colorées suivant une échelle traduisant l'angle séparant la direction <111> des cristallites et la direction normale DN. Cette approche consiste à considérer comme référence une colonne ayant <111>//DN, et qui est droite, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'angle entre la colonne et DN. Cela s'inscrit dans l'objectif de voir s'il y a un lien entre l'inclinaison du grain colonnaire et l'inclinaison de ses plans cristallins. Ainsi, la **Figure V. 20 (c-d)** retrace l'évolution entre ces deux angles, à savoir l'angle de colonne et l'angle entre <111> et DN pour les grains colonnaires fortement inclinés dans les défauts nodules de protrusion.

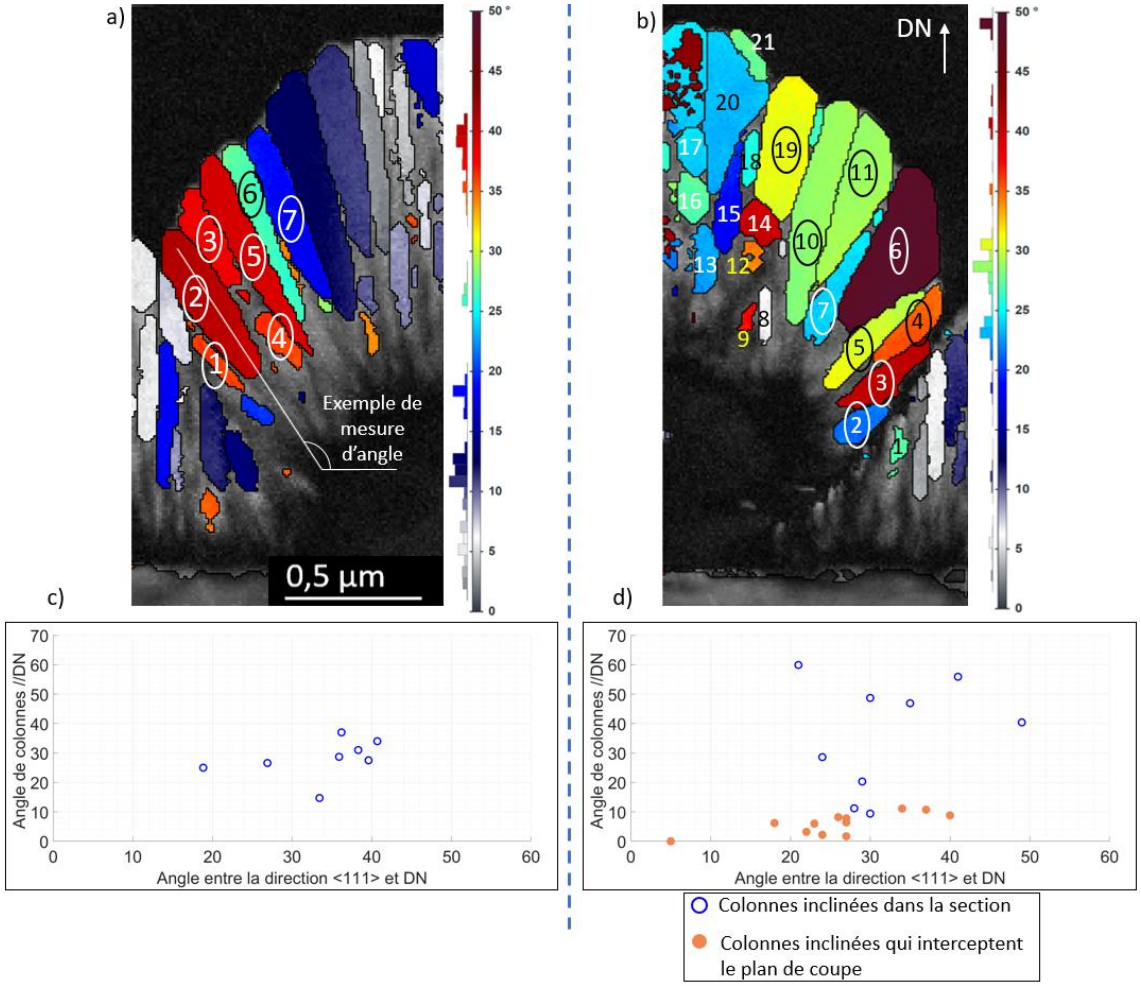


Figure V. 20 : (a-b) cartes TKD montrant la section transverse d'un défaut nodule de protrusion coupé en son centre, colorées suivant une échelle traduisant l'angle entre la direction <111> des cristallites et la direction normale DN **a)** partie gauche et **b)** partie droite du défaut ; **(c-d)** relation liant l'angle entre la colonne et DN dans le plan de coupe et l'angle entre <111> et DN, **c)** partie gauche et **d)** partie droite du défaut.

Pour la **Figure V. 20 b)** et **d)**, deux populations de grains colonnaires ont été identifiées. On distinguera les colonnes qui possèdent une inclinaison latérale (gauche droite dans la vue de coupe), dont le numéro est encerclé sur la **Figure V. 20 (a-b)** et représenté avec des points bleus **Figure V. 20 (c-d)**. La seconde population comprend les colonnes possédant une inclinaison « 3D » (face à nous ou vers la feuille, et qui interceptent le plan de coupe), représentés par des points oranges **Figure V. 20 d)**. Entre autres, à partir des représentations graphiques exposées **Figure V. 20 (c-d)**, le lien entre l'inclinaison des grains colonnaires dans le plan de coupe et

l'inclinaison des plans (111) n'est pas avéré. Une hypothèse est que la limite à cette analyse serait le fait que l'on mesure uniquement un angle de colonne dans le plan (celui de la découpe FIB et de la lame mince) tandis qu'il s'agit uniquement d'une section de la colonne pour ce plan de coupe donné. Il peut donc subsister une inclinaison des colonnes suivant un plan perpendiculaire au plan de coupe.

Les analyses TKD effectuées sur une lame mince extraite à partir du centre du défaut nodule de protrusion montrent deux populations de grains colonnaires. Les colonnes se développant au niveau des régions planes de l'impureté possèdent majoritairement leur direction <111>//DN, comme les colonnes du film de base. La croissance de ces colonnes semble ne pas être altérée. A l'inverse, les grains qui se développent à partir des régions « abruptes » de l'impureté sont fortement inclinées, plus larges, se forment avec un aspect « de plume » et présentent des orientations cristallographiques différentes des colonnes du film de base. Cette inclinaison a été attribuée à la topographie de la surface sur laquelle les colonnes se développent. Il s'agit ici d'une croissance compétitive marquée par un fort effet d'ombrage. Ces régions abruptes sont généralement localisées en périphérie de l'impureté, et donc du défaut de protrusion. Pour ces régions-ci, il semble ne pas y avoir de lien direct entre l'inclinaison d'une colonne dans le plan de coupe et son écart à l'orientation <111>//DN.

Pour aller plus loin, dans les prochains paragraphes est présentée une analyse TKD d'une lame mince extraite à partir d'une région loin du centre du défaut, pour comparer. Ceci est effectué pour un film de (Ti,Al)N obtenu dans la machine PVD-CO.

V.2.2.2.2 Loin du centre du défaut

La **Figure V. 21** décrit l'observation d'un défaut nodule de protrusion partiellement coupé, c'est-à-dire que le plan de coupe du FIB (et donc de la face de la lame mince observée) est loin du centre du défaut (et n'intercepte donc pas l'impureté). Cela explique la présence de colonnes du film de base qui apparaissent sous le défaut, défaut délimité en pointillés jaunes **Figure V. 21 (a-b)**. La **Figure V. 21 a)** présente une image FSD de la section transverse, tandis que la carte TKD colorée est montrée **Figure V. 21 b)**. Les FP (111) et (100) ainsi que les FPI suivant DR, DT et DN qui correspondent aux régions du film voisin au défaut sont présentées **Figure V. 21 c)**, flèche bleue, et celles qui représentent la région du défaut sont présentées **Figure V. 21 d)**, flèche jaune. Ces dernières sont obtenues en utilisant le logiciel ATEX.

La surface présentée **Figure V. 21 (a-b)**, est une lame mince, indiquant une rugosité négligeable. Ainsi, les régions sombres autour du défaut sur l'image FSD **Figure V. 21 a)** correspondent à des porosités. Le substrat en acier est observable, où un raffinement de la taille de grains proche de l'interface est observable. Cela s'étend sur 1 à 2 µm, ce qui suggère un certain niveau de contraintes induit par le procédé de pulvérisation provoquant un « grenaillage atomique ». En comparant l'image FSD, **Figure V. 21 a)**, et la carte TKD, **Figure V. 21 b)**, les régions proches de l'interface sont difficilement indexables. Cela est dû à une zone sous contraintes et plus particulièrement lié à la petite taille de grain (donc beaucoup de joints de grains), ce qui dégrade le contraste des bandes et diminue le taux d'indexation.

Les colonnes autour du défaut **Figure V. 21 b)**, appartiennent au film de base, et sont alors droites. De par cet aspect droit, elles appartiennent au plan de coupe, d'où un aspect longitudinal sur la carte TKD, contrairement à l'observation de différents « grains » au niveau

du défaut, qui correspondent à l'intersection de colonnes fortement inclinées par le plan de coupe, plan d'observation TKD.

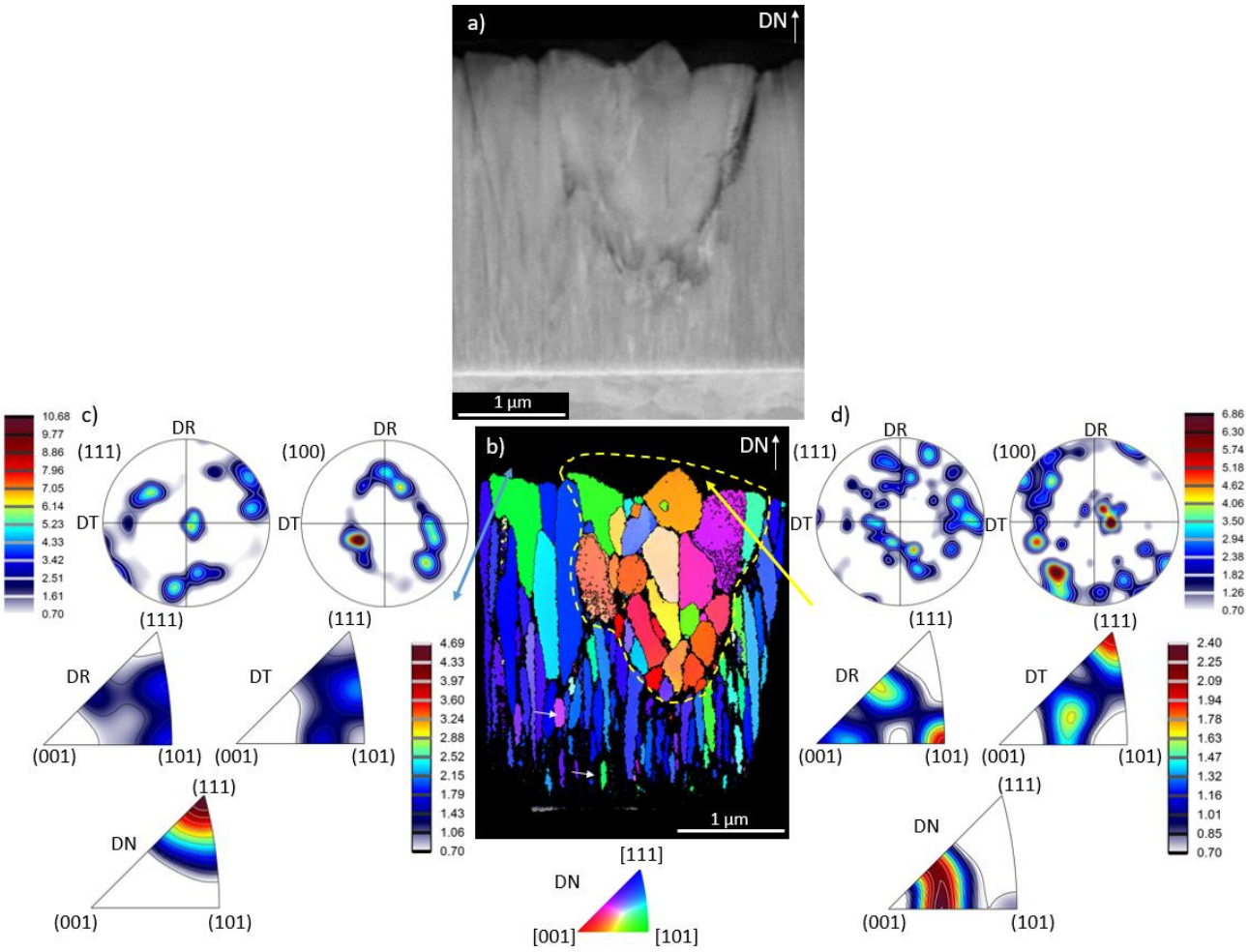


Figure V. 21 : a) image FSD, avant acquisition, montrant la section transverse d'un défaut de protrusion d'un film de (Ti,Al)N déposé sur un substrat en acier, machine à configuration orthogonale (dépôt X65_CO-10) ; **b)** carte TKD correspondante ; **(c-d)** figures de pôles (FP) et figures de pôles inverses (FPI) correspondant **c)** au film de base autour du défaut et **d)** au défaut, zone délimitée par les pointillés jaunes.

La FPI suivant DN **Figure V. 21 c)**, combinée à la carte TKD colorée **Figure V. 21 b)**, montrent l'existence d'une majorité de colonnes ayant la direction <111>//DN aux régions hors du défaut. Ceci est moins évident à partir des FP (111) et (100), où on s'attendrait à avoir le maximum d'intensité au centre de la FP (111). En outre, deux situations illustrent la croissance compétitive des grains colonnaires, repérées par des flèches blanches **Figure V. 21 b)**.

Au niveau de la **Figure V. 21 d)**, la FPI suivant DN, associée à la FP (100), combinée à la carte TKD colorée **Figure V. 21 b)**, montrent une population importante de cristallites ayant la direction <001> à environ 20° de DN. Pour plus de détail, la **Figure V. 22** recense la localisation des maximums d'intensité des FP (111) et (100) pour 24 grains colonnaires qui interceptent le plan de coupe de la lame mince dans le défaut nodule de protrusion.

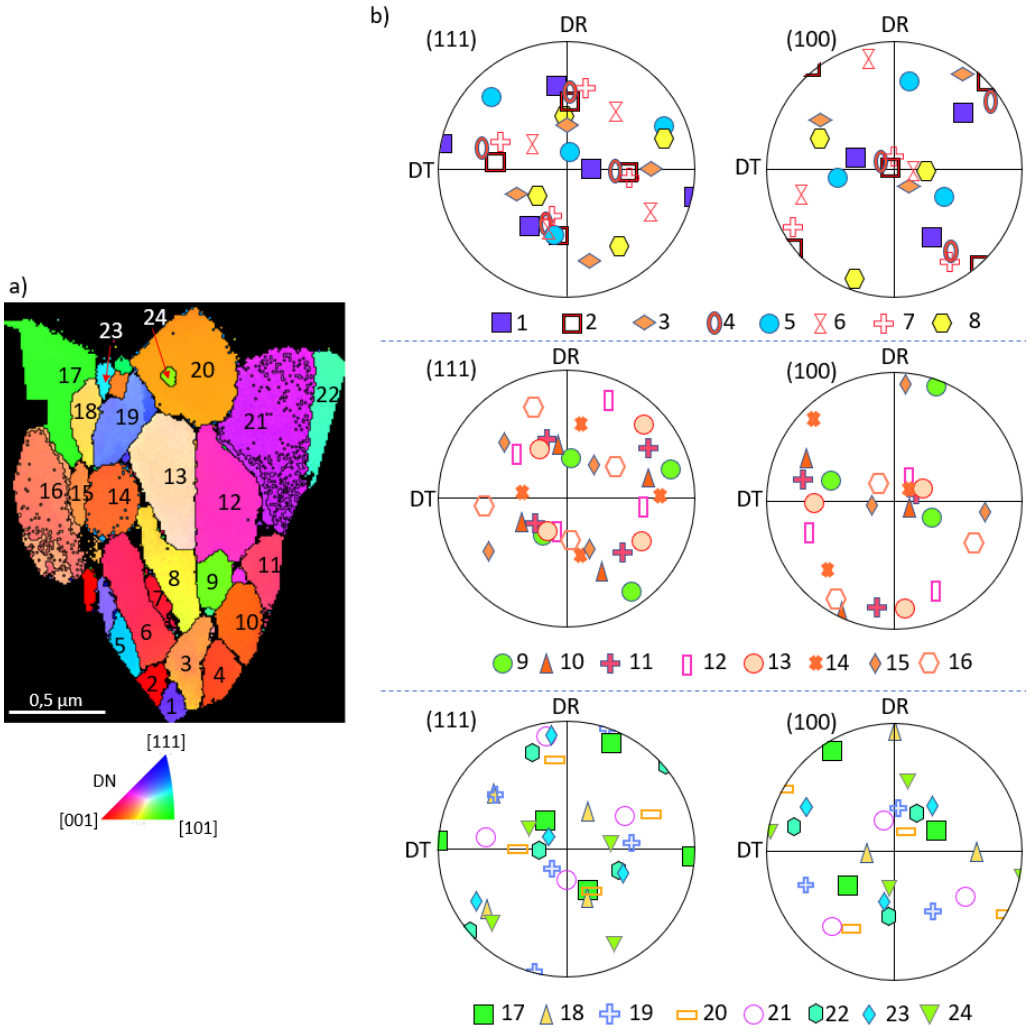


Figure V. 22 : a) carte TKD montrant la section transverse d'un défaut nodule de protrusion issu d'un film de (Ti,Al)N élaboré en configuration orthogonale, en utilisant une lame mince loin du centre du défaut et **b)** localisation des maximums des FP (111) et (100) pour 24 grains colonnaires qui interceptent le plan de coupe de la lame mince.

La **Figure V. 23** présente des représentations schématiques visant à reproduire l'architecture d'un défaut de nodule protrusion, compte tenu des différentes observations MEB et TKD effectuées dans les paragraphes précédents. Pour les quatre schémas **Figure V. 23 (a-d)**, les colonnes sont schématisées avec des flèches, indiquant la direction de croissance, dont la couleur essaie de correspondre à leur orientation cristallographique suivant la carte des couleurs fournie. La vue de dessus présentée **Figure V. 23 a)**, combinée avec la vue de face **Figure V. 23 b)**, permettent de visualiser les différentes populations de grains colonnaires qui constituent le défaut nodule de protrusion. Entre autres, les colonnes hors du défaut ont été indiquées comme étant <111>//DN et schématisées avec des tirets pour éviter la confusion. Les colonnes du défaut, de par une hauteur supérieure causée par l'impureté, peuvent stopper la croissance des colonnes du film de base en raison d'un effet d'ombrage important.

Il est important de noter que sur la **Figure V. 23**, les sections transverses vertes et jaunes, indiquant les régions extraites et analysées en TKD précédemment, respectivement **Figure V. 18** et **Figure V. 21**, retracent les régions découpées pour deux défauts différents, obtenus à partir des deux machines PVD. La tranche verte obtenue au centre du défaut correspond à un film obtenu en configuration C, contre un défaut en configuration O pour la tranche en jaune, loin du centre. Toutefois, on suppose que les défauts nodules de (Ti,Al)N se forment de la même manière pour ces deux configurations de machines PVD.

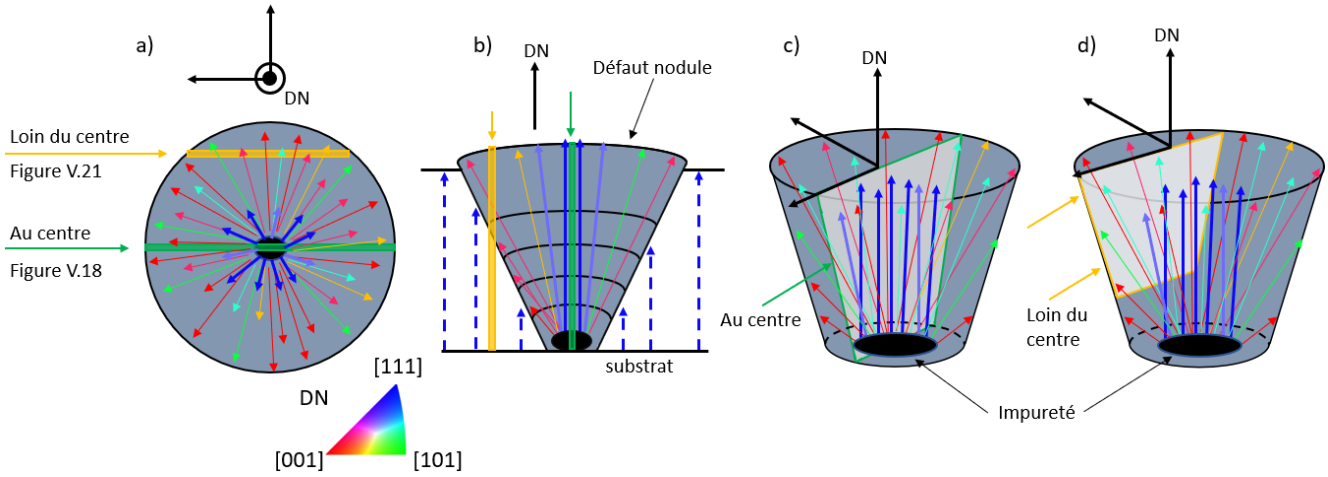


Figure V. 23 : représentations schématiques de l'architecture d'un défaut nodule de protrusion, comprenant différentes populations de colonnes en fonction de leur inclinaison, **a)** vue de dessus **; b)** vue de face ; **c)** plan de coupe correspondant au centre du défaut et **d)** plan de coupe loin du centre du défaut.

Les analyses TKD permettent de combiner une information locale d'imagerie avec l'orientation cristallographique des grains colonnaires. A partir de deux lames minces extraites au centre du défaut nodule et loin du centre, les analyses TKD couplées à la reconstruction 3D-MEB précédente permettent de définir l'architecture d'un défaut nodule de protrusion, et qui est présentée **Figure V. 23**.

V.3 Conclusions du chapitre V

En conclusion, différents défauts de croissance de dépôts de (Ti,Al)N obtenus par co-pulvérisation magnétron en atmosphère réactive ont été présentés et analysés par. Dans chaque situation, l'origine de ces irrégularités ou défaut a été étudiée.

Des défauts et irrégularités de surface ont été recensés et qui apparaissent lors de l'emploi d'un substrat en acier API 5L X65. La présence de composés tels que des inclusions non-métalliques de sulfure de calcium CaS a été suspectée de provoquer des irrégularités de surface. Le film qui s'y dépose épouse la forme et la géométrie du contaminant. Ces résultats sont en accord avec ceux proposés par Panjan et al. **[66]**. D'autres irrégularités de plus petites dimensions ont été observées. Des observations en section transverse après découpes FIB ont montré que leur présence semble provenir d'une couche d'oxyde natif se formant à la surface de l'acier, combiné à certaines pollutions pouvant provenir de fluides résiduels, qui apparaissent en surface à l'issue de la préparation métallographique et avant le dépôt du film. Ces observations diffèrent de celles effectuées par Panjan et al. **[66]**, et se rapprochent de résultats obtenus par Ardigo-Besnard et al. **[139]**. Des améliorations quant à la préparation des échantillons sont donc à prévoir.

Concernant les défauts « flake » (protrusion ou trou), ces défauts sont provoqués par l'incorporation de contaminants qui sont des morceaux de revêtement déposé sur des composants de la chambre, pouvant atterrir sur le substrat. Des clichés MEB combiné à une quantification par EDX ont montré une impureté possédant une composition chimique

identique à celle du film de base, ce qui est en accord avec les propos de Panjan et al. **[66]**. Ces impuretés peuvent donc se déposer sur le substrat ou le film protecteur au cours du procédé de pulvérisation.

Une analyse plus en profondeur des mécanismes d'apparition puis de germination et croissance des colonnes au niveau du défaut nodule de protrusion a été proposée à l'aide d'observations MEB couplée à des analyses de TKD et de reconstruction 3D. Les grains colonnaires de (Ti,Al)N se développent à partir de l'impureté provoquant le défaut, ce qui confère au défaut nodule de protrusion un aspect de cône inversé : dont le diamètre s'accroît avec l'épaisseur du film. La formule Eq. V. 1, $D = \sqrt{8dT}$, a été introduite, permettant de relier le diamètre de l'impureté d au diamètre du défaut D pour un film d'épaisseur T, dans le cas d'une impureté sphérique. La reconstruction 3D a permis de cartographier la forme de l'impureté ainsi que ses dimensions, impureté qui n'est pas sphérique et possède une forme allongée. En considérant uniquement la hauteur de celle-ci, l'Eq. V. 1 a été validée pour un défaut nodule de protrusion existant sur un film de (Ti,Al)N élaboré en configuration colinéaire PVD-CC. En revanche, cette équation n'est pas forcément valide pour les défauts obtenus en configuration orthogonale PVD-CO, cela a été attribué à la forme asymétrique des défauts avec cette géométrie.

Dans leurs recherches, Biswas et al. **[68]** ont obtenus des défauts nodules dont les colonnes ont une taille similaire à celles du dépôt de base. Les grains colonnaires germent aux différentes zones en surface de l'impureté, et il est montré dans ces travaux de thèse, à partir d'analyses TKD couplées aux clichés 3D-MEB qu'il existe deux populations de grains colonnaires pour un défaut nodule de protrusion. Certaines colonnes ont une taille similaire à celle du film de base, avec une orientation cristallographique proche, à savoir <111>//DN. Ces colonnes sont plutôt situées au centre du défaut, lorsqu'elles se développent dans les régions où la surface de l'impureté est plane. Cependant, d'autres colonnes sont plus larges, avec une orientation cristallographique différente, plutôt proche de <001>//DN ou <101>//DN, et qui sont situées en périphérie du défaut, que l'on a nommé sa « couronne ». Les différences de cristallographie des colonnes fortement inclinées le long de la couronne du défaut peuvent provenir de leur forte inclinaison (par rapport à la direction normale DN). Cependant, en comparant l'angle de colonne avec DN et l'angle cristallographique, ce lien n'est pas avéré. La différence cristallographique des grains colonnaires inclinés pourrait provenir d'une croissance compétitive affaiblie en raison d'un nombre de germes réduits, due à la topographie très abrupte de l'impureté sur laquelle se développent les colonnes. Il est possible que cette différence cristallographique puisse être la source d'un comportement mécanique réduit au niveau des défauts nodules de protrusion, d'où une rupture des colonnes facilitée par les contraintes internes présentes dans le film lors de sa croissance. En outre, malgré les analyses TKD, une analyse plus fine de l'interface entre l'impureté et le film est nécessaire pour estimer la quantité/densité de germes et/ou étudier la taille et orientation des premiers grains formés. En, somme, les grains colonnaires inclinés se formant aux extrémités du défaut, sur sa couronne, sont plus larges que les autres, et se développent avec un aspect « de plume », aspect également observé par Lewis et al. **[124]** et Petrov et al. **[141]**.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail de thèse s'inscrit dans une problématique liée à la fragilisation assistée par hydrogène (FAH) des structures métalliques exposées, phénomène critique dégradant et endommageant les pièces sensibles. Pour répondre à cette problématique, la piste explorée dans l'étude était initialement l'élaboration de films protecteurs par un procédé PVD de co-pulvérisation cathodique magnétron, afin d'obtenir des films agissant comme barrière à hydrogène. Deux chimies de matériau avaient été sélectionnées, à savoir le $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et le $(Ti_{0,4},Al_{0,1})N_{0,5}$. Diverses difficultés ont été rencontrées, dont la précipitation d'un dépôt calco-magnésien en surface de la cathode – substrat acier API 5L X65 ou film de (Ti,Al)N – lors du chargement d'hydrogène statique par voie électrolytique et plus particulièrement des problèmes d'adhérence des films TiAlW sur les substrats en acier. En raison de cela, le sujet de la thèse a été réorienté vers l'optimisation de l'élaboration de tels films barrières à hydrogène. Ceci a été réalisé en se basant sur une fine caractérisation de leurs propriétés morphologiques, cristallographiques et microstructurales afin d'identifier leurs mécanismes de croissance. Pour cette étude, les films ont été obtenus pour des substrats plans de différente nature : verre SiO_2, silicium monocristallin <100> et acier ferritique bas carbone API 5L X65 polycristallin. Ceci a été effectué à l'aide de deux machines PVD aux configurations distinctes. Dans les paragraphes suivants sont présentées les principales conclusions tirées de la caractérisation des films PVD, qui sont également fournies à la fin de chacun des chapitres.

Les films TiAlW élaborés dans la machine PVD possédant une configuration colinéaire se caractérisent par une structure de couches nanométriques composées de l'alternance périodique d'une couche semi-cristalline riche en W et d'une couche cristallisant dans la phase Ti_3Al hexagonale (hcp). Ces couches se forment lors du passage successif des échantillons face à chacune des cibles. La modulation périodique suivant la direction de croissance DN d'un tel motif engendre l'apparition de pics satellites lorsque ce matériau est éclairé par un faisceau de rayons X (RX). Ces pics proviennent d'un phénomène d'interférences. Parmi ces pics satellites, le pic central (d'ordre 0) est localisé au même angle 2θ que celui de la famille de plans (0002) du Ti_3Al. De plus, seule cette famille de plans est observée en DRX, ce qui suggère une texture des grains de Ti_3Al. Les analyses DRX permettent de déterminer la périodicité des bicouches, qui sont conformes aux mesures MET HR des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ obtenus par Lakdhar et al. **[11]** pour le même matériau et machine PVD. Cette période de bicouche Λ vaut environ 2,8 nm, et est sensible à la quantité d'atomes adsorbés à chaque rotation. La distance cible-substrat $d_{c\text{-}s}$ ainsi que la puissance des cathodes semblent donc des paramètres d'influence. L'ordre de

grandeur de Λ souligne le caractère semi-cristallin des films TiAlW, les domaines cristallins ayant une épaisseur (suivant DN) de moins de dix rangées atomiques. Il en résulte un film dont les propriétés mécaniques sont fragiles, proches de celles des verres métalliques (amorphes). Ce caractère fragile facilite l'apparition de défauts d'adhérence critiques observés pour des substrats en acier API 5L X65, en raison des contraintes internes induites par le procédé de pulvérisation. Ces contraintes entrainent des délaminations, compromettant l'utilisation de ces films comme barrière à l'hydrogène. Face à ces limitations, l'étude s'est réorientée vers le développement de films (Ti,Al)N, réputés pour leurs meilleures propriétés mécaniques et d'adhésion. Les prochains paragraphes exposent les principaux résultats mis en évidence durant les travaux de thèse menés sur les films de (Ti,Al)N. Cela regroupe une analyse de la microstructure et texture de tels films, pour deux machines PVD et différents paramètres expérimentaux.

Les films de $(Ti_{0,4}Al_{0,1})N_{0,5}$ ont été élaborés en employant deux machines PVD à géométrie et configuration distinctes : configuration colinéaire (CC) et configuration orthogonale (CO). Le dépôt est précédé par la croissance d'une couche d'adhérence en Ti pur et dense, d'environ 50 à 70 nm, cristallisant dans une structure hexagonale compacte (hcp) marquée d'une très faible texture (002) et offrant une base stable et dépourvue de porosités. Le film de (Ti,Al)N déposé ensuite est constitué de grains colonnaires. Ceux dont la direction <111> est parallèle – ou presque – à la direction normale DN se développent plus rapidement par un mécanisme de croissance compétitive. Ceci est valable pour tous les films (Ti,Al)N étudiés avec les épaisseurs de films, nature des substrats et conditions d'élaborations explorées. En revanche, une dépendance au substrat est à noter, car la texture obtenue est systématiquement plus marquée lorsque les films se développent sur un substrat en verre SiO_2 que sur un substrat en acier API 5L X65, elles-mêmes plus intenses que pour un substrat en Si <100>. Ceci a été réalisé en comparant les valeurs des indices de texture J. A noter que cette dépendance au substrat est observée en dépit de la croissance préliminaire d'une couche d'adhérence en Ti pur. Entre autres, la présence ou non de cette couche de Ti est négligeable sur le développement cristallographique et morphologique des films de (Ti,Al)N. A partir de mesures d'intercepts moyens effectuées en surface, il a été montré que les grains colonnaires sont plus larges lorsqu'un substrat en acier API 5L X65 est utilisé que pour un substrat en verre, ces derniers étant eux-mêmes plus larges que pour un substrat en Si <100>. Cette tendance (intercept moyen M) diffère de celle observée pour l'intensité de la texture (indice de texture J), ce qui affaiblit le modèle de croissance compétitive, où on s'attendrait à obtenir une texture plus marquée pour des grains colonnaires moins larges en raison d'une densité de germes supérieure. Différentes tentatives d'analyse de l'orientation cristallographique des grains de (Ti,Al)N et de Ti proches de l'interface ont été réalisées en effectuant des analyses DRX ainsi que de la TKD sur des lames minces en section transverse. Cependant, les grains au niveau de l'interface sont trop fins et/ou trop contraints pour être indexés avec une technique telle que la TKD. Ainsi, en dépit de nos efforts, aucune explication sur la dépendance au substrat n'a pu être fournie. D'autres mécanismes tels que les énergies d'interface, rugosité du substrat et relation d'orientation film/substrat restent à explorer.

En lien avec la réalisation de films protecteurs sur une éprouvette cylindrique de fatigue, les films (Ti,Al)N ont également été déposés sur des substrats plans positionnés à une hauteur h ≈ -2,6 cm (par rapport au centre de la cible) dans la chambre PVD-CO. Avec ce positionnement et avec nos paramètres procédés, les films de (Ti,Al)N obtenus après 1h de croissance, et en

ayant une épaisseur d'environ 500 nm, possèdent une texture de fibre <111>//DN avec un très léger renforcement. En revanche, pour une croissance de 4h, la texture obtenue est une orientation unique à dispersion anisotrope qui dépend de la pression. Cette dispersion est moins marquée à 0,27 Pa qu'à 0,52 Pa dans la machine PVD-CO, en raison d'un nombre réduit de collisions des espèces pulvérisées. En outre, dans notre étude, les mécanismes de sélection de l'orientation dans le plan des cristallites, par croissance compétitive, s'opèrent principalement pendant la croissance du film et non pendant les premières étapes, ce qui ajoute une nuance aux modèles de croissance et de sélection de l'orientation proposés par Mahieu et al. **[46]**.

D'une part, tous les films de (Ti,Al)N élaborés avec la machine PVD-CO et avec nos conditions expérimentales sont constitués de grains colonnaires à l'aspect de surface pyramidal. C'est le cas quelles que soient l'épaisseur du film, la nature du substrat et la nature du substrat. On les observe également pour un substrat cylindrique tel que l'éprouvette de fatigue. A noter que pour un temps de croissance de 4h, l'aspect pyramidal est caractérisé par des facettes bien définies, qui sont identifiées comme étant les plans cristallographiques (100), conformément à la littérature **[46]**. En revanche, pour un temps de dépôt d'une heure, les facettes ne sont pas encore bien définies, et l'aspect facetté est difficilement discernable. Compte tenu d'un évasement progressif des colonnes avec l'épaisseur, de l'orientation préférentielle <111>≈//DN et d'un aspect facetté, les films de (Ti,Al)N élaborés avec nos paramètres expérimentaux dans la machine PVD-CO se développent en zone T du modèle SZM étendu de Mahieu et al. **[46]**. D'autre part, les films (Ti,Al)N élaborés avec nos paramètres expérimentaux dans la machine PVD-CC se composent de grains colonnaires dont l'extrémité supérieure est plutôt plate voire arrondie. Cet aspect de surface est similaire à celui observé par divers auteurs **[122-124]**. De plus, l'évasement des grains colonnaires avec l'épaisseur n'est pas avéré. Cet aspect de surface arrondie et l'absence d'évasement des grains colonnaires représentent deux caractéristiques d'une croissance en zone II **[46]**. Cependant, compte tenu de la proportion de cristallites (111) et (001), rien ne met en évidence un changement d'orientation préférentielle pour les films PVD-CC. Ainsi, l'aplanissement des grains serait provoqué par un bombardement ionique plus important en configuration CC. Par conséquent, il est important de distinguer l'influence des paramètres de procédé, qui affectent principalement l'orientation préférentielle et la microstructure du film, de celle de la géométrie du procédé, laquelle détermine avant tout le type de texture cristallographique. En effet, la texture développée dépend étroitement de la configuration géométrique du procédé, selon un principe connu sous le nom de « symétrie d'échantillon » **[82]**. La croissance de films de (Ti,Al)N sur des substrats positionnés « dans l'axe », passant successivement face au centre de la cible durant la rotation, a été réalisée pour les deux machines PVD testées possédant une configuration de rotation distincte. Dans la machine PVD-CC, la symétrie circulaire est maintenue avec une texture de fibre <111>//DN tandis que dans la machine PVD-CO, la texture obtenue est la coexistence de deux orientations uniques. Par conséquent, la rotation particulière des échantillons influence directement le type de texture observée. En outre, notons que ce phénomène de double orientation unique, souvent rapporté dans la littérature pour des dépôts réalisés « hors-axe » **[51,52]** est ici observé dans des conditions « dans l'axe », soulignant l'impact significatif de la symétrie de rotation sur la texture finale des films PVD.

En faisant fortement varier la hauteur h des échantillons dans la chambre, et donc l'angle δ, les grains colonnaires de (Ti,Al)N sont inclinés d'un angle β par rapport à la direction de croissance DN, de façon symétrique par rapport au centre de la cible. Cette évolution peut être

prédite en appliquant la loi tangente généralisée de Hodgkinson et al. **[57]** avec un coefficient E = 0,26. Ce coefficient est intrinsèque à la chimie et au mode d'élaboration du film, ce qui permet d'alimenter la littérature pour les films (Ti,Al)N. La variation du positionnement des échantillons dans la chambre PVD-CO, étudié au travers de l'angle δ, a également mis en évidence une variation de l'angle γ, définit entre la direction <111> des cristallites et DN. Tout comme cela a été montré par Abadias et al. **[52]**, l'angle β et γ peuvent évoluer de manière différente en fonction de δ. En revanche, notre évolution de ces 3 angles est différente de celle d'Abadias et al. Différentes analyses DRX ont été menées afin d'en saisir l'origine. Deux hypothèses ont été formulées, une en lien avec la position des aimants magnétrons et l'autre avec l'épaisseur du film. Dans notre cas, l'alignement dans le plan des cristallites (dispersion angulaire) dépend du positionnement du magnétron, et non de l'angle cible-substrat comme cela a été montré par Mahieu et al. **[46]**. Ainsi, cela a permis de montrer que chaque paramètre du procédé est important et susceptible d'impacter la texture du film PVD. En revanche, aucune explication liée à l'évolution de l'angle γ n'a été trouvée. Il a été considéré que cet angle ne décrit pas de manière statistique l'inclinaison des directions <111> avec nos manipulations expérimentales.

Faire varier l'angle δ a également permis de mettre en évidence une inversion de l'orientation spatiale des facettes (100). Aux angles δ élevés, une orientation unique est observée, traduisant la survie d'une unique population de grains colonnaires, ou « variant ». Les conditions de croissance sélectionnent les colonnes possédant un bord face au flux incident d'ad-particules, causant un angle ω = 30°, et ce pour des angles δ positifs comme négatifs, d'où l'inversion évoquée précédemment. Toutefois, aux angles δ proches de 0°, de par la coexistence des deux variants, les deux orientations (ω = 30° et ω = 90°) sont possibles. Ceci s'explique par une croissance compétitive qui ne sélectionne que les grains colonnaires ayant une des arêtes alignées suivant DR, en raison du plan (DR,DN) qui agit comme un miroir, et qui montre l'influence de la symétrie de rotation sur la croissance compétitive.

Les conclusions exposées précédemment reprennent des résultats issus d'analyse de films PVD barrières à hydrogène en considérant un matériau homogène. Les conclusions suivantes reprennent des analyses effectuées sur les défauts de croissance observés sur les films de (Ti,Al)N. L'étude de ces défauts a mis en évidence plusieurs irrégularités pouvant compromettre les propriétés fonctionnelles des films PVD. Des irrégularités sont observées à la surface de films de (Ti,Al)N élaborés sur des substrats en acier API 5L X65. Leur origine est suspectée d'être une inclusion non-métallique de type sulfure de calcium CaS. Cela se base sur les analyses EDX et la forme des inclusions observées à la surface du substrat avant dépôt. Ces irrégularités épousent la forme et la géométrie du contaminant présent à la surface du substrat. En outre, des reconstructions MEB-3D par FIB ont permis de montrer que certaines irrégularités de surface de faible dimension sont provoquées par l'existence d'une couche contaminée proche de l'interface film/substrat. Cette couche se forme préférentiellement à la surface des substrats en acier API 5L X65, comparativement aux deux autres substrats, ce qui montre l'importance d'une préparation adéquate de la surface en fonction de la nature du substrat utilisé.

Les mécanismes de germination et croissance des défauts nodules de protrusion ont été étudiés. Les grains colonnaires germent à la surface d'une impureté et se développent en créant un défaut ayant la forme d'un cône inversé, donc ayant un diamètre croissant avec l'épaisseur du film. Deux populations de grains colonnaires sont distinguées. Les colonnes de (Ti,Al)N se développant sur les régions planes de l'impureté se développent sans être altérées, et avec la

direction <111>//DN. En revanche, les colonnes se développant sur les régions abruptes en périphérie de l'impureté sont fortement inclinées et sont plus larges. Ces dernières se développent avec un aspect « de plume » **[124, 141]**. En outre, les analyses TKD effectuées sur des lames minces dans les défauts nodules montrent que les colonnes en périphérie du défaut possèdent une orientation cristallographique différente, se rapprochant d'une orientation <001>//DN ou <101>//DN. La forte inclinaison des colonnes est suspectée d'être le mécanisme à l'origine de cette différence cristallographique. Cependant aucun lien direct avéré n'a été observé. En outre, la forme et les dimensions d'une impureté causant un défaut nodule de protrusion dans un film de (Ti,Al)N en configuration C ont été déterminées à partir d'une reconstruction FIB 3D-MEB. Il a été montré que les dimensions, et plus particulièrement la hauteur de l'impureté donnant naissance au défaut de protrusion nodule déterminent les dimensions du défaut. Entre autres, l'effet d'ombrage provoqué par l'élévation du niveau du film sur un tel défaut engendre une région poreuse autour du défaut et cause une zone altérée à son voisinage.

Perspectives

Compte tenu des différentes conclusions exposées précédemment, plusieurs points restent à développer, notamment :

- Des problèmes d'adhérence ont été observés lors de l'élaboration des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ sur des substrats en acier API 5L X65. Suite à l'expertise développée au cours de l'étude, il serait intéressant de faire varier la pression de travail. De plus, appliquer initialement une couche d'adhérence, comme par exemple en Ti, serait une piste afin d'améliorer l'adhérence de tels films. Une telle couche d'adhérence permettrait de répartir les contraintes internes au niveau de l'interface et de limiter la fissuration ou la délamination de l'interface film/substrat. De plus, une couche contaminée et poreuse a été détectée à certains endroits de l'interface film/substrat à partir de sections transverses découpées par FIB pour des films de (Ti,Al)N déposés sur substrats en acier API 5L X65. On peut émettre l'hypothèse que cette interface contaminée dégrade l'adhérence du film. Ainsi, on peut supposer qu'une interface similaire pourrait exister pour les films TiAlW. La présence d'une telle couche pourrait agir comme site de défaillance et aggraver les problématiques d'adhérence du film dans ces régions. Dans la thèse, la surface des aciers API 5L X65 a été préparée de la même manière que celle des aciers 100C6 employés dans l'étude précédente de Lakdhar et al. Les échantillons ont été séchés à l'air à température ambiante à l'issue de l'étape de nettoyage dans l'acétone immergé dans un bain à ultrason. A ce titre, une préparation plus poussée de la surface des substrats en acier API 5L X65 semble nécessaire, car celle-ci semble non adaptée pour cet acier. On pourrait envisager d'ajouter une étape dans une solution alcaline immergée dans un bain à ultrason précédemment à celle dans l'acétone. En outre, effectuer le séchage dans une étuve sous gaz inerte (par ex. N_2) pourrait être tenté.

- Les films PVD $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ initialement envisagés étaient des verres métalliques, donc amorphes. Dans notre tentative de reproduire ces films, ceux obtenus durant la thèse étaient semi-cristallins, avec une structure multicouche, alternant une couche semi-cristalline riche en W et une couche Ti_3Al cristallisant en symétrie hexagonale (hcp). A ce titre, une étude complémentaire en réflexion par Rayons X (XRR) constituerait une piste à suivre et qui devrait fournir des informations sur les interfaces entre nanocouches ainsi que leur épaisseur respective. En outre, compte tenu de l'expertise acquise durant l'étude, voici quelques pistes qui pourraient résulter en l'obtention d'un film amorphe. L'idée est de diminuer la période de bicouche Λ afin d'empêcher la cristallisation de telles couches durant le processus PVD. Les essais ont été réalisés à 10 rotations par minute (rpm), ce qui constitue déjà la limite maximale pour cette machine. Une distance entre les cibles et le porte échantillon de 10 cm a été choisie durant la thèse. Celle-ci pourrait être augmentée jusqu'à 18 cm afin de diminuer la vitesse de croissance. En parallèle, il serait possible d'ajuster la pression de travail et la puissance électrique fournie aux cibles afin de diminuer davantage la vitesse de croissance tout en conservant la composition chimique souhaitée.

- D'une part, la partie cristalline riche en Ti_3Al des films $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ semble posséder une certaine texture cristallographique, certainement héritée de la géométrie du procédé dans la machine PVD-CC. Il serait intéressant de tenter de caractériser cette texture, qui devrait être une texture de fibre. En revanche, l'obtention de pics satellites complique fortement une analyse de texture par FP DRX, et nos tentatives de mesures par EBSD ont échoué. La préparation d'une lame mince pour observation TKD s'est soldée en une croissance involontaire des nanocristaux formés durant le dépôt PVD. L'étude de cette cristallisation pourrait constituer une piste intéressante pour des recherches futures. D'autre part, les couches riches en W semblent semi-cristallines. La phase qui cristallise pourrait être du WAl_2 ou bien une solution solide d'aluminium dans le tungstène. Les analyses DRX ne permettent pas, à elles seules, de caractériser avec précision cette phase. Il serait alors intéressant d'effectuer des observations au MET HR couplées à de l'EDX locale, voire en STEM, afin de caractériser de telles couches. Entre autres, la comparaison de tels résultats avec ceux obtenus par Lakdhar et al. pourrait aider à comprendre les différences entre les films TiAlW élaborés durant ces deux études, pourtant réalisés sur la même machine PVD et les mêmes paramètres expérimentaux.

- La sensibilité au substrat, principalement observée pour le développement des films (Ti,Al)N, nécessite une observation fine de l'interface film/substrat, en présence et absence de la couche d'adhérence en Ti. Les observations TKD réalisées dans la thèse n'ont pas permis sa caractérisation. Des analyses plus poussées, notamment au MET, pourraient apporter des éléments de réponse complémentaires. L'observation, ou non, de relations d'orientations entre le substrat et les premières couches du film, ainsi qu'une comparaison des croissances compétitives pour les différentes natures de substrat explorées, proches de l'interface, restent des pistes à explorer.

- Certains codes informatiques, tels que SIMTRA ou SRIM permettent la modélisation des différentes étapes d'un dépôt PVD, allant de la pulvérisation des espèces à la croissance du film. Dans la thèse actuelle, deux machines PVD ont été employées pour

déposer des films de (Ti,Al)N, avec des différences notables quant aux niveaux énergétiques. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'effectuer des simulations pour les deux configurations en considérant des niveaux énergétiques similaires, afin de dissocier les effets liés aux conditions d'élaboration (pression, puissance des cathodes) de ceux purement liés à la configuration géométrique des machines (symétrie d'échantillon). L'objectif est d'estimer clairement l'impact de la géométrie du procédé sur le développement morphologique et cristallographique de films de (Ti,Al)N.

- Durant les travaux de thèse, des films de (Ti,Al)N ont été obtenus sur des substrats positionnés « dans l'axe », c'est-à-dire passant face au centre de la cible durant la rotation, et ce pour les deux machines. En configuration colinéaire PVD-CC, une fibre <111>//DN est obtenue, tandis qu'une double orientation unique <111>≈//DN est obtenue en PVD-CO. Ceci est attribué à la rotation particulière des échantillons dans la chambre. Des croissances à substrats statiques dans la configuration orthogonale pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse. De la même manière pour des échantillons statiques « hors axe », afin de comparer la dispersion angulaire de la texture, dont l'anisotropie a été supposée provenir de la rotation des échantillons dans la chambre. En outre, il serait intéressant d'employer des substrats « hors axe » dans la machine PVD-CC pour étudier la croissance de tels films.

- En configuration orthogonale PVD-CO, les variations d'hauteur d'échantillon h et d'angle δ modifient la croissance des grains de (Ti,Al)N. Dans la thèse, cela a été estimé à partir de différentes grandeurs, dont l'angle de colonne β, l'angle entre les directions <111> et DN, γ, etc. Il pourrait être intéressant de suivre la composition chimique du film, par EDX, pour ces différentes hauteurs d'échantillons, particulièrement lorsque ces derniers sont situés plus haut ou plus bas que les différentes cibles. L'objectif étant d'estimer et quantifier un potentiel lien entre les valeurs d'angle δ et la composition chimique du film, elle-même pouvant impacter la croissance des grains de (Ti,Al)N.

- L'inclinaison β des grains colonnaires de (Ti,Al)N, issues du positionnement d'échantillons pour différentes valeurs de h et δ, est associée à une modification de la microstructure et de la texture de ces films. Ainsi, leur croissance sur une éprouvette de fatigue cylindrique se marquera par un gradient de ses propriétés le long de la section utile. Dans les essais actuels, le centre de l'éprouvette est à une hauteur $h = 0$, et l'extrémité de la longueur utile de l'éprouvette est à une hauteur $h = \pm 3$ cm soit $\delta = \pm 25°$. Ainsi, les grains éloignés du centre de l'éprouvette seront systématiquement inclinés, ce qui est susceptible de causer un effet d'ombrage diminuant la densité du film, pouvant modifier la microstructure du film. Il a été vu que sur cette gamme d'angles, les microstructures et textures du film varient fortement. Pour éviter cela, une alternative serait d'incliner l'éprouvette lors du dépôt PVD afin de compenser l'inclinaison de colonnes β. Cela nécessite une architecture en « zig-zag » des grains colonnaires. En outre, faire varier la vitesse de rotation des échantillons dans la chambre devrait avoir une influence sur l'évolution de l'inclinaison β des colonnes en fonction de δ, elle-même modifiant la densité du film en impactant l'effet d'ombrage.

- Pour aller plus loin, un objectif intéressant serait d'estimer l'impact de l'inclinaison β sur les propriétés de perméation de tels films. De la même manière, faire varier la position centrale de l'éprouvette dans la chambre PVD-CO pourrait constituer une piste à explorer, dépendamment des résultats indiquant si le gradient de texture cristallographique dans la longueur utile est bénéfique ou nocif pour les propriétés de perméation à hydrogène.

- La reconstruction 3D-MEB des défauts de croissance nodules de protrusion, effectuée par FIB, permet de saisir l'architecture de tels défauts. Afin d'en identifier les mécanismes de formation, des analyses TKD ont été effectuées dans la thèse. Toutefois, il est important d'effectuer une reconstruction 3D-EBSD afin de cartographier et suivre l'évolution cristallographique des différents grains colonnaires composant de tels défauts.

- En lien avec les essais de chargement d'hydrogène statique par voie électrolytique, la précipitation d'un dépôt calco-magnésien à la surface des échantillons a été adressée en annexe. Le déroulement d'un chargement électrolytique en 2 cellules reste à privilégier pour minimiser cet effet délétère qui altère les cinétiques d'adsorption (chargement) et désorption (déchargement).

- Les défauts de croissance PVD, analysés dans le chapitre V, ont révélé la présence d'une interface poreuse entre le défaut et le film PVD. Cela constitue un élément critique quant au rôle de barrière à hydrogène de tels films, avec un accès facilité au substrat. Ainsi, l'occurrence de tels défaut est à réduire. Toutefois, leur dégradation n'a pas été clairement mise en évidence dans ces travaux de thèse, et il serait intéressant de faire une étude statistique sur l'apparition de tels défauts. Cela pourrait être mené à la fois pour les différents substrats étudiés, en lien avec l'état cristallographique des films, et à la fois pour des substrats en acier API 5L X65 obtenus de manière à faire varier cette densité de défauts dans le but d'estimer leur influence sur le rôle barrière des films PVD.

- Les films de (Ti,Al)N obtenus durant ces travaux étaient initialement prévus dans une thématique d'obtenir une barrière à hydrogène sur des éprouvettes cylindriques de fatigue en acier API 5L X65. Ceux-ci ont été élaborés à l'aide de la machine PVD à configuration orthogonale, dont les limites expérimentales ont presque été atteintes. Outre les résultats obtenus liés à la géométrie de la rotation dans une telle machine PVD, il semble nécessaire, pour produire des barrières efficaces, d'accroître la densité de tels films. Ceci pourrait être effectué en augmentant l'énergie des particules pulvérisées, en imposant une consigne de chauffe durant l'essai (voire à sa suite), ou bien en appliquant une polarisation du substrat durant le procédé de croissance. Un tel accroissement de la mobilité des adparticules favorisera des mécanismes de diffusion, ce qui sera susceptible de modifier la microstructure et la texture des films obtenus. La polarisation du substrat au cours du dépôt est une piste explorable sur la machine PVD-CO (ainsi qu'un maintien en température post dépôt). Toutefois, les autres perspectives nécessitent une autre machine PVD.

- Dans la thèse, deux chimies de films PVD ont été testées : $Ti_{38}Al_{45}W_{17}$ et $(Ti_{0,1}Al_{0,4})N_{0,5}$. Compte tenu des systèmes rotatifs employés pour leur élaboration, le film se développe

par ajout successif de matière lorsque les échantillons passent successivement face à chacune des cathodes. Dans le cas des films TiAlW, cela engendre un système composé d'alternance périodique de couches nanométriques, ce qui est suspecté pour le (Ti,Al)N, mais n'a pas été mis en évidence durant nos travaux. Il serait envisageable de reprendre cette idée pour des couches plus épaisses, l'objectif étant de créer une architecture de différentes couches afin d'augmenter le nombre d'interfaces que doit franchir l'hydrogène pour atteindre le substrat. On pourrait par exemple envisager des alternances de couches (Ti,Al)N / TiFe ou autres chimies qui pourraient s'avérer plus optimales.

Références bibliographiques

[1] J. Li, F. Song, et X. Zhang, « A review on hazards and risks to pipeline operation under transporting hydrogen energy and hydrogen-mixed natural gas », *Sci. Technol. Energy Transit.*, vol. 79, p. 9, 2024, doi: 10.2516/stet/2024004.

[2] B. Beausir et J.-J. Fundenberger, *Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX-software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz.* (2017). Université de Lorraine, Metz.

[3] I. Moro, « Fragilisation par l hydrogene gazeux d un acier ferrito-perlitique de grade API X80 », p. 204, 2009.

[4] Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa, et S. Matsuoka, « Unified evaluation of hydrogen-induced crack growth in fatigue tests and fracture toughness tests of a carbon steel », *Int. J. Fatigue*, vol. 103, p. 223-233, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2017.06.006.

[5] T. Shinko, G. Hénaff, D. Halm, G. Benoit, G. Bilotta, et M. Arzaghi, « Hydrogen-affected fatigue crack propagation at various loading frequencies and gaseous hydrogen pressures in commercially pure iron », *Int. J. Fatigue*, vol. 121, p. 197-207, avr. 2019, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2018.12.009.

[6] X. Fan, Z. Mi, L. Yang, et H. Su, « Application of DFT Simulation to the Investigation of Hydrogen Embrittlement Mechanism and Design of High Strength Low Alloy Steel », *Materials*, vol. 16, n° 1, p. 152, déc. 2022, doi: 10.3390/ma16010152.

[7] N. E. Laadel, M. El Mansori, N. Kang, S. Marlin, et Y. Boussant-Roux, « Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals – A review on mechanisms, materials suitability and efficiency », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, n° 76, p. 32707-32731, sept. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.164.

[8] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 15, p. 4087-4090, mai 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.

[9] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 239-260, août 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.

[10] F. Martin, « Analyse critique des moyens de mesure et de caractérisation de l'hydrogène dans les matériaux métalliques », présenté à Hydrogène - Défis technologiques dans les matériaux métalliques, Paris, 2022.

[11] I. Lakdhar, A. Alhussein, J. Capelle, et J. Creus, « Al-Ti-W alloys deposited by magnetron sputtering: Effective barrier to prevent steel hydrogen embrittlement », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 567, p. 150786, nov. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150786.

[12] J. Capelle, I. Dmytrakh, Z. Azari, et G. Pluvinage, « Evaluation of electrochemical hydrogen absorption in welded pipe with steel API X52 », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 33, p. 14356-14363, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.118.

[13] M. A. V. Devanathan et Z. Stachurski, « The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 270, n° 1340, p. 90-102, oct. 1962, doi: 10.1098/rspa.1962.0205.

[14] V. Nemanič, « Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation », *Nucl. Mater. Energy*, vol. 19, p. 451-457, mai 2019, doi: 10.1016/j.nme.2019.04.001.

[15] P. J. McGuiness, M. Čekada, V. Nemanič, B. Zajec, et A. Rečnik, « Hydrogen permeation through TiAlN-coated Eurofer '97 steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 8-9, p. 2709-2713, janv. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.133.

[16] A. M. Brass, J. Chêne, et L. Coudreuse, « Fragilisation des aciers par l'hydrogène : étude et prévention », *Tech. Ing.*, vol. M175, p. 27, 2000, doi: https://doi.org/10.51257/a-v2-m175.

[17] G. Álvarez, A. Zafra, C. Rodríguez, F. J. Belzunce, et I. I. Cuesta, « SPT analysis of hydrogen embrittlement in CrMoV welds », *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 110, p. 102813, déc. 2020, doi: 10.1016/j.tafmec.2020.102813.

[18] D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, et H. Bolt, « Deuterium permeation through Eurofer and α-alumina coated Eurofer », *J. Nucl. Mater.*, vol. 328, n° 2-3, p. 103-106, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.03.008.

[19] J. Yamabe, S. Matsuoka, et Y. Murakami, « Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 24, p. 10141-10154, août 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.152.

[20] F. Cuevas et M. Latroche, « Intermetallic alloys as hydrogen getters », *J. Alloys Compd.*, vol. 905, p. 164173, juin 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164173.

[21] G. K. Sujan, Z. Pan, H. Li, . Liang, et N. Alam, « An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 45, n° 5, p. 410-427, sept. 2020, doi: 10.1080/10408436.2019.1652143.

[22] C. Tang, M. K. Grosse, P. Trtik, M. Steinbrück, M. Stüber, et H. J. Seifert, « H2 Permeation behavior of Cr2AlC and Ti2AlC MAX Phase coated Zircaloy-4 by neutron radiography », *Acta Polytech.*, vol. 58, n° 1, p. 69, févr. 2018, doi: 10.14311/AP.2018.58.0069.

[23] L. Gröner *et al.*, « Investigations of the Deuterium Permeability of As-Deposited and Oxidized Ti2AlN Coatings », *Materials*, vol. 13, n° 9, p. 2085, mai 2020, doi: 10.3390/ma13092085.

[24] M. Tamura, M. Noma, et M. Yamashita, « Characteristic change of hydrogen permeation in stainless steel plate by BN coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 260, p. 148-154, déc. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.041.

[25] B. Y. Man, L. Guzman, A. Miotello, et M. Adami, « Microstructure, oxidation and H2-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 180-181, p. 9-14, mars 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.021.

[26] N. Bazzanella, R. Checchetto, A. Miotello, B. Patton, A. N. Kale, et D. C. Kothari, « High temperature efficient deuterium permeation and oxidation (Al,Ti)N barriers deposited

on stainless steel », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, nº 20, p. 3762-3764, nov. 2002, doi: 10.1063/1.1521576.

[27] S. K. Bull, T. Champ, S. Raj, A. W. Weimer, et C. B. Musgrave, « Ab initio screening of refractory nitrides and carbides for high temperature hydrogen permeation barriers », *J. Nucl. Mater.*, vol. 563, p. 153611, mai 2022, doi: 10.1016/j.jnucmat.2022.153611.

[28] D. Manova, J. W. Gerlach, et S. Mändl, « Thin Film Deposition Using Energetic Ions », *Materials*, vol. 3, nº 8, p. 4109-4141, juill. 2010, doi: 10.3390/ma3084109.

[29] I. V. Tudose *et al.*, « Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication », in *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, Elsevier, 2019, p. 15-26. doi: 10.1016/B978-0-12-814401-5.00002-5.

[30] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Tech. Ing.*, nº M1654, p. 23, déc. 2005, doi: 10.51257/a-v1-m1654.

[31] P. Ghekiere, « Structure Evolution of Biaxially Aligned Thin Films Deposited by Sputtering », Gent, 2007. [En ligne]. Disponible sur: https://biblio.ugent.be/publication/468868

[32] S. Mahieu, « Biaxial alignment in sputter deposited thin films », Gent, 2006. [En ligne]. Disponible sur: https://biblio.ugent.be/publication/468918

[33] S. Achache, « Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron », p. 147, 2016.

[34] S. Mahieu et D. Depla, « Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, nº 5, p. 053002, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053002.

[35] Y. Kajikawa, S. Noda, et H. Komiyama, « Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 21, nº 6, p. 1943-1954, nov. 2003, doi: 10.1116/1.1619414.

[36] S. Berg et T. Nyberg, « Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes », *Thin Solid Films*, vol. 476, p. 215-230, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051.

[37] K. Strijckmans, R. Schelfhout, et D. Depla, « Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process », *J. Appl. Phys.*, vol. 124, nº 24, p. 241101, déc. 2018, doi: 10.1063/1.5042084.

[38] J.-E. Sundgren, « Formation and characterization of titanium nitride and TiC films », 1982.

[39] I. Petrov, A. Myers, J. E. Greene, et J. R. Abelson, « Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of Ti in mixed Ar+N2 mixtures », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 12, nº 5, p. 2846-2854, sept. 1994, doi: 10.1116/1.578955.

[40] B. Bouaouina *et al.*, « Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations », *Mater. Des.*, vol. 160, p. 338-349, déc. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.09.023.

[41] J. F. Ziegler et J. P. Biersack, « The Stopping and Range of Ions in Matter », in *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*, D. A. Bromley, Éd., Boston, MA: Springer US, 1985, p. 93-129. doi: 10.1007/978-1-4615-8103-1_3.

[42] K. Van Aeken, S. Mahieu, et D. Depla, « The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, nº 20, p. 205307, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/20/205307.

[43] J. Tranchant, « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », Université de Nantes, 2007.

[44] B. A. Movchan et A. V. Demchishin, « Structure and Properties of thick condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium oxides, and Zirconium dioxide in vacuum », *Fiz Met. Met. 28 653-60 Oct 1969*, janv. 1969, [En ligne]. Disponible sur: https://www.osti.gov/biblio/4181669

[45] P. B. Barna et M. Adamik, « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models », *Thin Solid Films*, vol. 317, nº 1-2, p. 27-33, avr. 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00503-8.

[46] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, et R. De Gryse, « Biaxial alignment in sputter deposited thin films », *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 1229-1249, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.06.027.

[47] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, « Microstructural evolution during film growth », *J Vac Sci Technol A*, vol. 21, nº 5, p. 117-128, 2003.

[48] A. van der DRIFT, « Evolutionary selection, principle governing growth orientation in vapour deposited layers », vol. 22, p. 267-288, 1967.

[49] S. Mahieu *et al.*, « Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers », *J. Cryst. Growth*, vol. 279, nº 1-2, p. 100-109, mai 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014.

[50] F. Espitalier *et al.*, « Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation », Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation. Consulté le: 24 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/fr/co/uc_Habitus.html

[51] B. Lacroix *et al.*, « Texture in ITO films deposited at oblique incidence by ion beam sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 605, p. 154677, déc. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154677.

[52] G. Abadias, F. Anğay, R. Mareus, et C. Mastail, « Texture and Stress Evolution in HfN Films Sputter-Deposited at Oblique Angles », *Coatings*, vol. 9, nº 11, p. 712, oct. 2019, doi: 10.3390/coatings9110712.

[53] R. Mareus, C. Mastail, F. Anğay, N. Brunetière, et G. Abadias, « Study of columnar growth, texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN, ZrN and HfN thin films at glancing angle incidence », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 399, p. 126130, oct. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126130.

[54] G. Greczynski, J. Jensen, et L. Hultman, « Mitigating the geometrical limitations of conventional sputtering by controlling the ion-to-neutral ratio during high power pulsed

magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 519, nº 19, p. 6354-6361, juill. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.031.

[55] R. Alvarez *et al.*, « Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles », *Appl Phys*, nº 49, p. 045303, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/4/045303.

[56] R. Alvarez *et al.*, « Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, nº 4, p. 041802, juill. 2014, doi: 10.1116/1.4882877.

[57] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, et J. Hazel, « Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide », *Appl. Opt.*, vol. 37, nº 13, p. 2653, mai 1998, doi: 10.1364/AO.37.002653.

[58] R. Mareus, « Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique: Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive », Université de Poitiers, 2020.

[59] A. R. Shetty et A. Karimi, « Texture mechanisms and microstructure of biaxial thin films grown by oblique angle deposition », *Phys. Status Solidi B*, vol. 249, nº 8, p. 1531-1540, août 2012, doi: 10.1002/pssb.201248010.

[60] L. Aissani *et al.*, « Relationship between structure, surface topography and tribo-mechanical behavior of Ti-N thin films elaborated at different N2 flow rates », *Thin Solid Films*, vol. 724, p. 138598, avr. 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138598.

[61] F. Burmeister, E. Schäffer, G. Kleer, W. Döll, B. Bläsi, et A. Gombert, « Investigation of structured TiAlN- and TiO2-coatings with moth-eye-like surface morphologies », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, nº 1-4, p. 1088-1092, oct. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.079.

[62] G. Abadias et Y. Y. Tse, « Diffraction stress analysis in fiber-textured TiN thin films grown by ion- beam sputtering:Application to (001) and mixed (001)+(111) texture », *J Appl Phys*, vol. 95, nº 5, 2004, doi: 10.1063/1.1646444.

[63] G. Abadias, W. P. Leroy, S. Mahieu, et D. Depla, « Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films », *Appl Phys*, vol. 46, p. 055301, 2013.

[64] J.-S. Chun, I. Petrov, et J. E. Greene, « Dense fully 111-textured TiN diffusion barriers: Enhanced lifetime through microstructure control during layer growth », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, nº 7, p. 3633-3641, oct. 1999, doi: 10.1063/1.371271.

[65] S. Grosso, « Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiOx élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage », Grenoble Alpes, 2017.

[66] P. Panjan, A. Drnovšek, et P. Gselman, « Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques », *Coatings*, vol. 10, p. 447-486, 2020, doi: 10.3390/coatings10050447.

[67] B. Biswas, Y. Purandare, I. Khan, et P. E. Hovsepian, « Effect of substrate bias voltage on defect generation and their influence on corrosion and tribological properties of HIPIMS

deposited CrN/NbN coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 344, p. 383-393, juin 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.009.

[68] B. Biswas *et al.*, « Defect growth in multilayer chromium nitride/niobium nitride coatings produced by combined high power impulse magnetron sputtering and unbalance magnetron sputtering technique », *Thin Solid Films*, vol. 636, p. 558-566, août 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.06.027.

[69] A. Belkind, A. Freilich, et R. Scholl, « Using pulsed direct current power for reactive sputtering of Al2O3 », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, nº 4, p. 1934-1940, juill. 1999, doi: 10.1116/1.581706.

[70] M. Ben Amara, « Caractérisation mécanique d'un acier destiné au transport du CO2 Supercritique », Université de Lorraine, 2015.

[71] O. Fatoba et R. Akid, « Uniaxial cyclic elasto-plastic deformation and fatigue failure of API-5L X65 steel under various loading conditions », *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 94, p. 147-159, avr. 2018, doi: 10.1016/j.tafmec.2018.01.015.

[72] O. O. Joseph, C. A. Loto, O. O. Joseph, et J. O. Dirisu, « Comparative Assessment of the Degradation Behaviour of API 5l X65 And Micro-Alloyed Steels in E20 Simulated Fuel Ethanol Environment », *Energy Procedia*, vol. 157, p. 1320-1327, janv. 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.297.

[73] N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson, et A. J. Slifka, « Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments », *Corros. Sci.*, vol. 59, p. 1-9, juin 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.028.

[74] M. A. Sadeghi et M. Javidi, « Investigation on stress corrosion cracking of API 5L X65 steel in CO2 corrosion medium », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 824, p. 141856, sept. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141856.

[75] S. C. Silva, A. B. Silva, et J. A. C. Ponciano Gomes, « Hydrogen embrittlement of API 5L X65 pipeline steel in CO2 containing low H2S concentration environment », *Eng. Fail. Anal.*, vol. 120, p. 105081, févr. 2021, doi: 10.1016/j.engfailanal.2020.105081.

[76] T. An *et al.*, « Effects of shot peening on tensile properties and fatigue behavior of X80 pipeline steel in hydrogen environment », *Int. J. Fatigue*, vol. 129, p. 105235, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2019.105235.

[77] Z. Gao, B. Gong, B. Wang, D. Wang, C. Deng, et Y. Yu, « Effect of fatigue damage on the hydrogen embrittlement sensitivity of X80 steel welded joints », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, nº 77, p. 38535-38550, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.090.

[78] Ashapura Steel, « API 5L X65 PSL1 / PSL 2 Pipe Standard mechanical properties », API 5L X65 PSL1 / PSL 2 Pipe. Consulté le: 6 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ashapurasteelpipe.com/api5l-x65-psl1-psl2-carbon-steel-pipes-manufacturer-exporter/

[79] S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres, et D. S. Rickerby, « The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted chemical

vapour deposition », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 139, p. 71-78, juill. 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90599-I.

[80] R. Vert, « Elaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince et de faible rugosité : Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée », Université de Limoges, 2011. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2011LIMO4044

[81] E. Suzon, « Influence de traitements thermomécaniques sur les textures, microstructures et propriétés élastique d'un alliage Fe-40at.%Al à grains fins », 2004.

[82] H.-J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworth-Heinemann. in Butterworth-Heinemann. Oxford, 1969.

[83] O. Engler et V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping.*, Taylor&Francis Group. 2010. Consulté le: 8 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2818.2001.00936.x

[84] F. Serna, J. Lagneau, et J. M. Carpentier, « La diffraction des rayons X : une technique puissance pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », *Chim. Nouv.*, vol. 116, p. 12, 2014.

[85] K. Nagao et E. Kagami, « X-ray thin film measurement techniques VII. Pole figure measurement », *Rigaku J.*, vol. 27, n° 2, p. 9, 2011.

[86] H. Wärner, *High Temperature Fatigue Behaviour of Austenitic Stainless Steel : Microstructural Evolution during Dwell-Fatigue and Thermomechanical Fatigue*, vol. 2140. in Linköping Studies in Science and Technology. Dissertations, vol. 2140. Linköping: Linköping University Electronic Press, 2021. doi: 10.3384/diss.diva-175668.

[87] « NIST XCOM: Element Options ». Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2?Method=Elem&Output2=Hand

[88] J. Bøttiger, J. Chevallier, J. H. Petersen, N. Schell, W. Matz, et A. Mücklich, « Observation of the growth mode of TiN during magnetron sputtering using synchrotron radiation », 2014.

[89] T. W. B. Riyadi, D. Setiadhi, A. D. Anggono, W. A. Siswanto, et H. H. Al-Kayiem, « Analysis of mechanical and thermal stresses due to TiN coating of Fe substrate by physical vapor deposition », *Forces Mech.*, vol. 4, p. 100042, oct. 2021, doi: 10.1016/j.finmec.2021.100042.

[90] F. Wagner, « The use of the positivity method to approximate the complete O.D.F. », *Textures Microstruct.*, vol. 25, p. 197-203, 1996.

[91] Jeol, « Quantitative ZAF correction method », Quantitative correction ZAF. Consulté le: 13 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.jeol.co.jp/en/words/semterms/search_result.html?keyword=quantitative%20correction

[92] Jeol, « ZAF correction method », ZAF correction. Consulté le: 13 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.004200.php#gsc.tab=0

[93] Jeol, « Quantitative Phi-Rho-Z EDX correction method », Phi-Rho-Z method. Consulté le: 13 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.092157.php#gsc.tab=0

[94] M. Tournay, « Etude expérimentale de la formabilité à froid du titane commercialement pur T40 et de l'alliage Ti-3Al-2,5V », Université de Lorraine, 2023.

[95] T. B. Britton *et al.*, « Tutorial: Crystal orientations and EBSD — Or which way is up? », *Mater. Charact.*, vol. 117, p. 113-126, juill. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.04.008.

[96] C. Zhu, K. Kaufmann, et K. Vecchio, « Automated Reconstruction of Spherical Kikuchi Maps », *Microsc. Microanal.*, vol. 25, nº 4, p. 912-923, août 2019, doi: 10.1017/S1431927619000710.

[97] Oxford Instruments, « Introduction to EBSD ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/cem/IntroEBSD63slidesv2.pdf

[98] « Transmission Kikuchi Diffraction », Oxford Instruments. Consulté le: 13 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ebsd.com/ebsd-techniques/transmission-kikuchi-diffraction

[99] J. Guyon, « Evolution des microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par Spark Plasma Sintering », Université de Lorraine, 2015.

[100] M. Abràmoff et S. J. Ram, « Image Processing with ImageJ », *Biophotonics Int.*, 2004.

[101] M. E. Hargreaves, « Modulated structures in some copper–nickel–iron alloys », *Acta Cryst*, vol. 4, p. 301, oct. 1950.

[102] J. Caicedo, M. Mozafari, et W. Aperador, « Determination of Superlattices Effect on Metal-Ceramic Nano-Structures », *Results Phys.*, vol. 5, sept. 2015, doi: 10.1016/j.rinp.2015.08.005.

[103] A. A. Roble, S. K. Patra, F. Massabuau, M. Frentrup, et M. A. Leontiadou, « Impact of alloy fuctuations and Coulomb efects on the electronic and optical properties of c-plane GaN/AlGaN quantum wells », *Springer Nat.*, 2019, doi: https://doi.org/10.1038/s41598-019-53693-2.

[104] P. C. Yashar et W. D. Sproul, « Nanometer scale multilayered hard coatings », *Vacuum*, vol. 55, p. 179-190, 1999.

[105] H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite in steels: theory and practice*, Third edition. Leeds, UK: Maney Publishing, 2015.

[106] D. S. Schwartz, W. B. Yelon, R. R. Berliner, R. J. Lederich, et S. M. L. Sastry, « A novel hydride phase in hydrogen charged Ti3Al », *Acta Met. Mater*, vol. 39, nº 11, p. 2799-2803, 1991.

[107] N. Radić, A. Tonejc, J. Ivkov, P. Dubček, S. Bernstorff, et Z. Medunić, « Sputter-deposited amorphous-like tungsten », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 180-181, p. 66-70, mars 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.038.

[108] Q. F. Gu, D. Y. Jung, G. Krauss, et W. Steurer, « Crystal structure and high-pressure studies of WAl2, an aluminide crystallizing with the CrSi2 structure type », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, nº 10, p. 2719-2724, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jssc.2008.06.053.

[109] L. G. Raskolenko et A. Yu. Gerul'skii, « Compounds WAl4, WAl3, W3Al7, and WAl2 and Al-W-N combustion products », *Inorg. Mater.*, vol. 44, nº 1, p. 30-39, 2008, doi: 10.1134/S0020168508010056.

[110] K.-X. Zhao *et al.*, « Tungsten combustion in impact initiated W–Al composite based on W(Al) super-saturated solid solution », *Def. Technol.*, vol. 25, p. 112-120, juill. 2023, doi: 10.1016/j.dt.2022.04.018.

[111] S. Toso, D. Baranov, C. Giannini, S. Marras, et L. Manna, « Wide-Angle X-ray Diffraction Evidence of Structural Coherence in $CsPbBr_3$ Nanocrystal Superlattices », *ACS Mater. Lett.*, vol. 1, nº 2, p. 272-276, août 2019, doi: 10.1021/acsmaterialslett.9b00217.

[112] P. E. Champness, *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. New York, NY: Taylor & Francis, 2001. [En ligne]. Disponible sur: https://doi.org/10.1201/9781003076872

[113] A. L. Greer, Y. Q. Cheng, et E. Ma, « Shear bands in metallic glasses », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 74, nº 4, p. 71-132, avr. 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.04.001.

[114] G.-N. Yang, Y. Shao, et K.-F. Yao, « Understanding the Fracture Behaviors of Metallic Glasses—An Overview », *Appl. Sci.*, vol. 9, p. 4277-4294, 2019, doi: 10.3390/app9204277.

[115] V. Nekouie, S. Doak, A. Roy, U. Kühn, et V. V. Silberschmidt, « Experimental studies of shear bands in Zr-Cu metallic glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 484, p. 40-48, mars 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.009.

[116] Q. Wang, Y. Yang, H. Jiang, C. T. Liu, H. H. Ruan, et J. Lu, « Superior Tensile Ductility in Bulk Metallic Glass with Gradient Amorphous Structure », *Nat. Sci. Rep.*, vol. 4, nº 1, p. 4757, avr. 2014, doi: 10.1038/srep04757.

[117] G. Wang, P. K. Liaw, O. N. Senkov, et D. B. Miracle, « The Duality of Fracture Behavior in a Ca-based Bulk-Metallic Glass », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, p. 1499-1503, 2011, doi: 10.1007/s11661-010-0533-7.

[118] V. Teixeira, « Residual stress and cracking in thin PVD coatings », *Vacuum*, vol. 64, p. 393-399, 2002.

[119] M. Huff, « Review Paper: Residual Stresses in Deposited Thin-Film Material Layers for Micro- and Nano-Systems Manufacturing », *Micromachines*, vol. 13, nº 2084, p. 56, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/mi13122084.

[120] H.-E. Peng, C.-Y. Lee, H.-Y. Chang, et J.-W. Yeh, « Effect of Substrate Bias on the Microstructure and Properties of Non-Equimolar (AlCrSiTiZr)N Films with Different Cr/Zr Ratios Deposited Using Reactive Direct Current Magnetron Sputtering », *Coatings*, vol. 13, nº 1985, p. 21, nov. 2023, doi: 10.3390/coatings13121985.

[121] S. V. Madge, D. V. Louzguine-Luzgin, J. J. Lewandowski, et A. L. Greer, « Toughness, extrinsic effects and Poisson's ratio of bulk metallic glasses », *Acta Mater.*, vol. 60, nº 12, p. 4800-4809, juill. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.025.

[122] H. Nourolahi, M. A. Bolorizadeh, et A. Behjat, « Light absorption with branched gold cauliflower-like nanostructure arrays », *Vacuum*, vol. 123, p. 29-34, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.10.008.

[123] P. Eh. Hovsepian *et al.*, « Performance of HIPIMS deposited CrN/NbN nanostructured coatings exposed to 650 °C in pure steam environment », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 179, p. 110-119, août 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.05.017.

[124] D. B. Lewis, S. J. Creasey, C. Wüstefeld, A. P. Ehiasarian, et P. Eh. Hovsepian, « The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures », *Thin Solid Films*, vol. 503, n° 1-2, p. 143-148, mai 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.375.

[125] H. A. Aglan, Z. Y. Liu, M. F. Hassan, et M. Fateh, « Mechanical and fracture behavior of bainitic rail steel », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 151, n° 1-3, p. 268-274, sept. 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.073.

[126] R. Messier, A. P. Giri, et R. A. Roy, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 2, n° 2, p. 500-503, avr. 1984, doi: 10.1116/1.572604.

[127] R. D. Bland, G. J. Kominiak, et D. M. Mattox, « Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 671-674, juill. 1974, doi: 10.1116/1.1312733.

[128] A. Karimi, O. R. Shojaei, T. Kruml, et J. L. Martin, « Characterisation of TiN thin films using the bulge test and the nanoindentation technique », *Thin Solid Films*, vol. 308-309, p. 334-339, oct. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00566-X.

[129] C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, C. Charitidis, S. Logothetidis, et D. Schneider, « Correlation of elastic modulus, hardness and density for sputtered TiAlBN thin films », *Thin Solid Films*, vol. 514, n° 1-2, p. 81-86, août 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.02.038.

[130] L. Aarik, H. Mändar, A. Tarre, H.-M. Piirsoo, et J. Aarik, « Mechanical properties of crystalline and amorphous aluminum oxide thin films grown by atomic layer deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 438, p. 128409, mai 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128409.

[131] F. Burmeister, C. Kohn, R. Kuebler, G. Kleer, B. Bläsi, et A. Gombert, « Applications for TiAlN- and TiO2-coatings with nanoscale surface topographies », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 5-6, p. 1555-1559, nov. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.062.

[132] S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, et D. Depla, « Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 9, p. 093302, nov. 2009, doi: 10.1063/1.3247545.

[133] S. Grosso, L. Latu-Romain, G. Berthomé, G. Renou, T. Le Coz, et M. Mantel, « Titanium and titanium nitride thin films grown by dc reactive magnetron sputtering Physical Vapor Deposition in a continuous mode on stainless steel wires: Chemical, morphological and structural investigations », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 324, p. 318-327, sept. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.089.

[134] L. Abelmann et C. Lodder, « Oblique evaporation and surface diffusion », *Thin Solid Films*, vol. 305, nº 1-2, p. 1-21, août 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00095-3.

[135] S. Marka, Menaka, A. K. Ganguli, et M. G. Krishna, « Effect of substrate and film thickness on the growth, structure, mechanical and optical properties of chromium diboride thin films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 209, p. 23-31, sept. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.007.

[136] J. Geiser et S. Blankenburg, « Monte Carlo Simulations Of Elastic Scattering With Applications To Dc And High Power Pulsed Magnetron Sputtering For Ti_3SIC_2 », *Commun. Comput. Phys.*, vol. 11, nº 5, p. 1618-1642, mai 2012, doi: 10.4208/cicp.210211.270511a.

[137] K. K. Kumar, P. M. Raole, P. A. Rayjada, N. L. Chauhan, et S. Mukherjee, « Study of structure development of Titanium Nitride on inclined substrates », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, p. S187-S191, juill. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.093.

[138] P. Panjan, A. Drnovšek, et J. Kovač, « Tribological aspects related to the morphology of PVD hard coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 343, p. 138-147, juin 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.084.

[139] M.-R. Ardigo-Besnard, A. Besnard, G. N. Bouala, P. Boulet, Y. Pinot, et Q. Ostorero, « Effect of Pre-Oxidation on a Ti PVD Coated Ferritic Steel Substrate during High-Temperature Aging », *Crystals*, vol. 12, p. 1732-1745, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/cryst12121732.

[140] P. Panjan *et al.*, « Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques », *Coat. Technol.*, vol. 237, p. 349-356, 2013, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.020.

[141] I. Petrov *et al.*, « Ion-assisted growth of Ti(1-x)AlxN/Ti(1-y)NbyN multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition », *Thin Solid Films*, vol. 302, nº 179-192, 1997.

[142] X. Ling, J. Shao, et Z. Fan, « Thermal-mechanical modeling of nodular defect embedded within multilayer coatings », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 27, nº 2, p. 183-186, mars 2009, doi: 10.1116/1.3065676.

[143] C. J. Stolz et E. Feigenbaum, « Impact of high refractive coating material on the nodular-induced electric field enhancement for near infrared multilayer mirrors », *Appl. Opt.*, vol. 59, nº 5, p. A20, févr. 2020, doi: 10.1364/AO.59.000A20.

Références dans les Annexes :

[144] A. Fleurentin, « Nouvelle approche de la fragilisation par l'hydrogène - Dégazage et hydrogénation », *Tech. Ing.*, vol. RE283, p. 13, 2019, doi: https://doi.org/10.51257/a-v1-re283.

[145] M. L. Martin et P. Sofronis, « Hydrogen-induced cracking and blistering in steels: A review », *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 101, p. 104547, mai 2022, doi: 10.1016/j.jngse.2022.104547.

[146] V. Gaspard, « Interactions Hydrogène – Plasticité dans les Alliages Ferritiques », p. 174, 2014.

[147] A. C. Bach, « Etude du piégeage de l'hydrogène dans un acier inoxydable austénitique dans le cadre de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation », p. 235, 2019.

[148] A. M. Brass, J. Chêne, et L. Coudreuse, « Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes », *Tech. Ing.*, vol. M176, p. 15, 2000, doi: https://doi.org/10.51257/a-v2-m176.

[149] V. Smanio-Renaud, « Etude des mécanismes de Fragilisation Par l'Hydrogène des aciers non alliés en milieu H2S humide : contribution de l'émission acoustique », Université de Lyon, 2008.

[150] P. Castaño Rivera, V. P. Ramunni, et P. Bruzzoni, « Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel », *Corros. Sci.*, vol. 54, p. 106-118, janv. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2011.09.008.

[151] M. Iino, « A more generalized analysis of hydrogen trapping », *Acta Met.*, vol. 30, p. 367-375, 1982.

[152] Q. Liu, J. Venezuela, M. Zhang, Q. Zhou, et A. Atrens, « Hydrogen trapping in some advanced high strength steels », *Corros. Sci.*, vol. 111, p. 770-785, oct. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.05.046.

[153] R. A. Oriani, « The diffusion and trapping of hydrogen in steel », *Acta Metall.*, vol. 18, p. 147-157, 1970.

[154] J. Sanchez, A. Ridruejo, et P. L. de Andres, « Diffusion and trapping of hydrogen in carbon steel at different temperatures », *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 110, p. 102803, déc. 2020, doi: 10.1016/j.tafmec.2020.102803.

[155] J. Sanchez, J. Fullea, M. C. Andrade, et P. L. de Andres, « Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in α -iron », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 13, p. 132102, avr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.132102.

[156] B. Beidokhti, A. Dolati, et A. H. Koukabi, « Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 507, n° 1-2, p. 167-173, mai 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.11.064.

[157] J. Kittel, J. W. Martin, T. Cassagne, et C. Bosch, « Hydrogen induced cracking (HIC) - Laboratory testing assessment of low alloy steel linepipe », *Corros. 2008*, 2008, doi: https://ifp.hal.science/hal-02475529.

[158] MASTEEL, « HIC resistant steel - MASTEEL ». 18 novembre 2016. Consulté le: 9 octobre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://masteel.co.uk/hic-resistant-steel/

[159] G. Girardin, « Interactions Hydrogène - Plasticité dans le Nickel et ses Alliages », p. 207, 2004.

[160] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, et X. Song, « Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention », *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, vol. 33, n° 6, p. 759-773, juin 2020, doi: 10.1007/s40195-020-01039-7.

[161] P. Rozenak, I. M. Robertson, et H. K. Birnbaum, « HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel », *Acta Met. Mater*, vol. 38, n° 11, p. 2031-2040, 1990.

[162] M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, A. Sedmak, et B. Rajicic, « The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 216, p. 106528, juill. 2019, doi: 10.1016/j.engfracmech.2019.106528.

[163] T. Michler et J. Naumann, « Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 2, p. 821-832, janv. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.092.

[164] J. Delacroix, « Etude des mécanismes de fissuration en fatigue et/ou fretting d'alliages Al-Cu-Li », p. 220, 2012.

[165] J. Lu, « Fatigue des alliages ferreux - Définitions et diagrammes », *Tech. Ing.*, vol. BM5042, p. 17, 2002.

[166] S. Pommier, « Mécanique des matériaux », p. 155, 2017, doi: https://hal.science/cel-01636674v1.

[167] A. Galtier, R. Munier, A. Philippot, et B. Weber, « Essais de fatigue - Domaine des grands nombres de cycles », *Tech. Ing.*, vol. M4170, p. 30, sept. 2019, doi: 10.51257/a-v2-m4170.

[168] H.-P. Lieurade, « Essais de fatigue-corrosion », *Tech. Ing.*, vol. M135, p. 34, 1998, doi: https://doi.org/10.51257/a-v2-m135.

[169] J. Yamabe, T. Matsumoto, . Matsuoka, et Y. Murakami, « A new mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-MPa-class high-strength steel », *Int. J. Fract.*, vol. 177, n° 2, p. 141-162, oct. 2012, doi: 10.1007/s10704-012-9760-9.

[170] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, et T. Mariana Lim, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. Elsevier, 2015. doi: 10.1016/C2013-0-16429-X.

[171] P. Millet, « Électrolyseurs de l'eau à membrane acide », *Tech. Ing.*, p. 19, sept. 2007, doi: 10.51257/a-v1-j4810.

[172] C. Rozain, « Développement de Nouveaux Matériaux d'Electrodes pour la Production d'Hydrogène par Electrolyse de l'Eau », Université Paris Sud XI, 2013.

[173] P. Fornasiero et M. Cargnello, Éd., *Morphological, compositional, and shape control of materials for catalysis*. in Studies in surface science and catalysis, no. volume 177. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2017.

[174] D. Nicolas et G. Alexis, « The Hydrogen Evolution Reaction : from Material to Interfacial Descriptors », *Chem. Sci.*, vol. Chemical Science, p. 35, 2019, doi: 10.1039/C9SC03831K.

[175] M. M. Mench, E. C. Kumbur, et T. N. Veziroğlu, Éd., *Polymer electrolyte fuel cell degradation*. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2012.

[176] B. N. Popov, J.-W. Lee, et M. B. Djukic, « Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking », in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, 2018, p. 133-162. doi: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1.

[177] F. Vucko, « Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité », Université Paris Saint Etienne, 2014.

[178] « EC-Lab software user's manual ». BioLogic Science Instruments, 2014. [En ligne]. Disponible sur: https://mmrc.caltech.edu/BioLogic%20Echem/ECLab%20Manuals/EC-Lab%20software%20user%27s%20manual.pdf

[179] M. C. de Oliveira, R. M. Figueredo, H. A. Acciari, et E. N. Codaro, « Corrosion behavior of API 5L X65 steel subject to plastic deformation », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 7, n° 3, p. 314-318, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.02.006.

[180] S. Singh, K. Kant Pandey, S. Kumar Bose, et A. Kumar Keshri, « Role of surface nanocrystallization on corrosion properties of low carbon steel during surface mechanical attrition treatment », *Surf. Coat. Technol.*, n° 396, p. 11, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125964.

[181] S. Samanta, C. Singh, A. Banerjee, K. Mondal, M. Dutta, et S. B. Singh, « Development of amorphous Ni-P coating over API X70 steel for hydrogen barrier application », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 403, p. 126356, déc. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126356.

[182] S. Das, S. Guha, R. Ghadai, et B. P. Swain, « A comparative analysis over different properties of TiN, TiAlN and TiAlSiN thin film coatings grown in nitrogen gas atmosphere », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 258, p. 123866, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123866.

[183] C. Carré, A. Zanibellato, M. Jeannin, R. Sabot, P. Gunkel-Grillon, et A. Serres, « Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, n° 4, p. 1193-1208, juill. 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01002-z.

Annexe A : mécanismes d'endommagement par l'hydrogène des structures métalliques

A.1 L'hydrogène dans les aciers : endommagement et prévention

L'hydrogène est au cœur des problématiques énergétiques actuelles, et se présente comme un futur candidat pour remplacer les énergies fossiles. Toutefois, lors de sa production ou bien au cours de son transport, l'hydrogène dégrade les structures métalliques qui le confinent. Cette annexe a pour objectif de présenter brièvement les origines de l'endommagement des structures métalliques par l'hydrogène : à partir de son adsorption aux premières couches atomiques, jusqu'aux phénomènes de plasticité favorisée par diffusion d'hydrogène. Quelques paragraphes seront aussi consacrés à l'endommagement de pièces exposées à l'hydrogène et sollicitées de manière cyclique.

Le but n'est pas de détailler avec précision ni de confronter les points de vue de différents auteurs, mais plutôt de sensibiliser, avec quelques mécanismes, comment l'hydrogène endommage les alliages métalliques, et plus particulièrement les aciers bas carbone, pour motiver la nécessiter de trouver des solutions de protections.

A.1.1 Hydrogène et sévérité

La sévérité, c'est-à-dire le degré d'endommagement provoqué par l'hydrogène, dépend de son activité et de son environnement. La **Figure A. 1 [16]**, représente schématiquement les deux classes d'hydrogène et leurs phénomènes d'endommagement fréquemment observés.

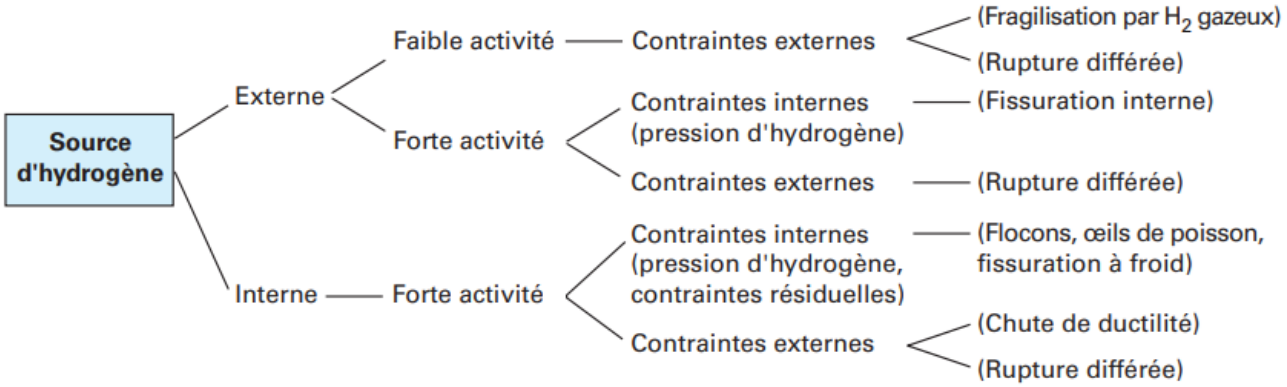


Figure A. 1 : représentation schématique de la classification des phénomènes d'endommagement des structures métalliques en fonction de la source d'hydrogène. Par Brass et al. **[16].**

On distingue deux classes d'hydrogène. Premièrement, l'hydrogène « interne » correspond à celui accumulé au cours de l'élaboration du matériau, et qui est donc déjà présent lors de sa dernière étape de solidification **[16]**. Dans l'industrie de la métallurgie actuelle, les quantités d'hydrogène interne sont faibles, de par des procédés, étapes de dégazage **[144]** et solidification plus performantes. Ensuite, l'hydrogène « externe » regroupe toute forme d'hydrogène présent dans le milieu extérieur qui est au contact de la structure métallique considérée. Lors d'une

exposition plus ou moins longue au milieu extérieur, l'hydrogène est susceptible d'être adsorbé et d'y diffuser.

Pour les deux cas, les phénomènes d'endommagement des structures dépendent de l'activité (au sens chimique) de l'hydrogène. Une forte activité représente des conditions d'introduction d'hydrogène dans des quantités importantes, et inversement pour une faible activité **[16]**. Par exemple, une exposition par voie gazeuse implique de l'hydrogène à faible activité, tandis qu'une exposition électrochimique ou aqueuse correspond à une forte activité **[16]**. A noter que la différence majeure réside dans l'absence de dissociation de la molécule H_2 sur la surface d'un métal exposé à un milieu aqueux ou en chargement cathodique, qui est cinétiquement limitante **[3]**. Cela entraîne une adsorption accrue en un temps réduit, augmentant ainsi les dommages liés à l'hydrogène.

La présence de contraintes, qu'elles soient internes ou induites par des sollicitations extérieures, est également un paramètre important. Certaines nuances d'acier ne montrent des signes d'endommagement qu'en présence de contraintes externes, tandis que d'autres sont susceptibles de fissurer sous l'effet de l'accumulation d'hydrogène, même sans sollicitations mécaniques **[145]**. Avant de traiter les mécanismes d'endommagement, sera traitée la mobilité de l'hydrogène dans le matériau. Une fois adsorbé en extrême surface puis absorbé après avoir franchi plusieurs couches atomiques, l'hydrogène diffuse au sein du matériau métallique, en suivant des lois classiques de diffusion dans les solides.

A.1.2 Diffusion de l'hydrogène dans les structures métalliques

En raison de sa faible solubilité, l'hydrogène diffuse dans la phase ferritique selon les lois classiques de diffusion, à savoir la première et seconde loi de Fick, applicables en l'absence de force de transport. Cette diffusion est alors contrôlée par des gradients de concentration, et est communément représentée comme des « sauts » d'un site interstitiel à un autre. Dans ce cas, pour une structure homogène composée d'un seul élément, tel que le fer, on peut écrire la première loi de Fick pour un flux J en considérant uniquement des sites interstitiels, de la manière suivante **[3, 146]** :

$$\vec{J} = -D_L \overrightarrow{\text{grad}}\, c_L \qquad \text{Eq. A. 1}$$

Avec c_L la concentration en hydrogène au niveau des sites occupés et D_L le coefficient de diffusion de l'hydrogène au niveau des sites interstitiels dans une maille homogène. La seconde loi de Fick s'écrit alors **[3, 146]** :

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = \text{div}\,\vec{J} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} \qquad \text{Eq. A. 2}$$

On peut définir le coefficient de diffusion D_L dans un réseau homogène d'un seul élément, en l'absence de force de transport (hormis le gradient de composition évoqué précédemment). Différentes notations sont observées pour définir D_L. Ici, on se limitera à son expression en fonction de la température, s'exprimant par une loi d'Arrhenius **[147, 148]** :

$$D_L = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \qquad \text{Eq. A. 3}$$

Avec D_0 la constante pré-exponentielle (détaillée ici **[3, 148]**), E_D l'énergie d'activation associée à la diffusion interstitielle **[147]**, R la constante des gaz parfaits et T la température. Dans ce

modèle, l'énergie à fournir pour passer d'un site à un autre n'est autre que E_D, comme schématisé **Figure A. 2 [147]**.

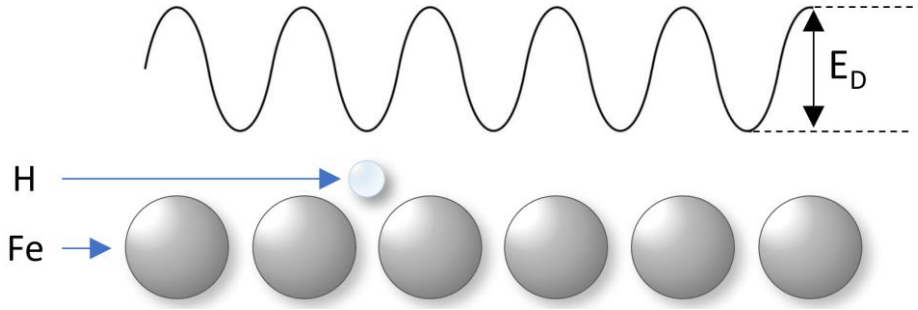


Figure A. 2 : représentation schématique de diffusion linéaire et du niveau énergétique E_D requis pour se déplacer d'un site à un autre sur une surface plate. E_D est la barrière énergétique. Inspiré de Ghekiere **[Ghek07]** et Bach **[147].**

Cependant, les alliages modernes sont composés de nombreux éléments chimiques, utilisés pour stabiliser certaines phases et contrôler la taille de grains du matériau dans l'objectif d'obtenir des propriétés mécaniques et/ou chimiques satisfaisantes. Cela entraîne la formation de nombreux défauts ou objets qui altèrent la diffusion de l'hydrogène d'un site à un autre. Ces structures, souvent appelés « pièges », modifient localement l'énergie d'activation E_D, comme schématisé **Figure A. 3 [147]**. Ces pièges peuvent exister sous différentes formes : défaut ponctuel (lacune) ; linéaire (dislocation) ; plan (joint de grain) et volumique (fissure, porosité, etc.) **[149]**. Au niveau de la **Figure A. 3**, deux sites de piégeages sont montrés, chacun caractérisé par une énergie de piégeage et de « dépiégeage ». Comme détaillé par Bach, pour se faire piéger, un atome d'hydrogène doit passer la barrière énergétique de piégeage, qui diffère légèrement de celle de la matrice E_D **[147]**.

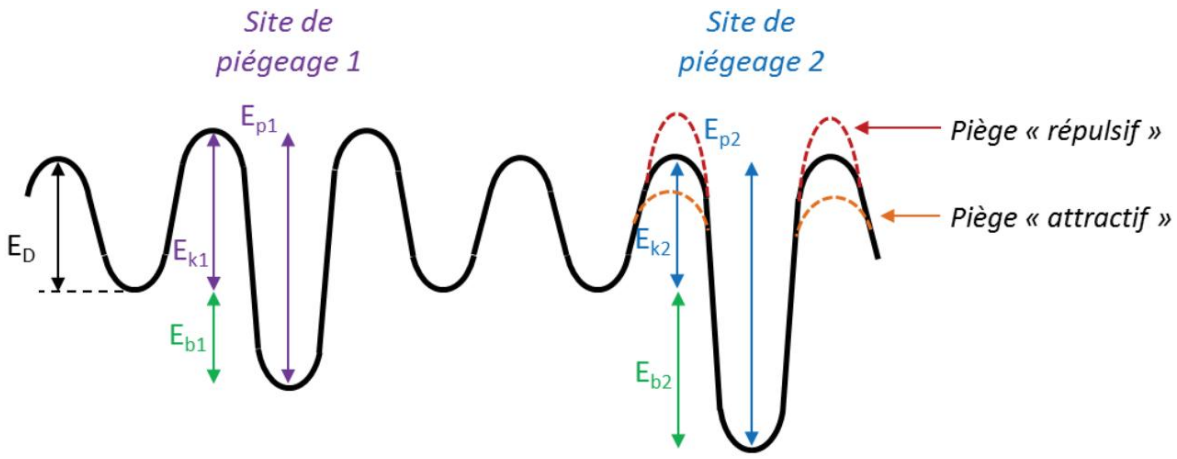


Figure A. 3 : représentation schématique des niveaux et barrières énergétiques de diffusion et de piégeage au niveau de 2 sites de piégeage de différente nature. Par Bach **[147]**.

En outre, l'hydrogène peut être piégé au niveau des dislocations. Par conséquent, on note ici que l'on distinguera la situation d'hydrogène mobile, ou « réticulaire », qui diffuse par les mécanismes de diffusion précédents, et la situation où l'hydrogène est indirectement mobile car piégé au niveau d'une dislocation mobile **[3]**, comme suggéré dans la section **A. 1. 4**.

La diffusion réelle des atomes d'hydrogène dans un alliage métallique est donc grandement impactée, où les équations de diffusion de Fick doivent être corrigées en prenant en compte ces

phénomènes de piégeage. Ceci ne sera pas détaillé dans ce manuscrit, et consultable ici **[147, 150-155]**.

Dans les paragraphes précédents ont été présentés les mécanismes dictant la diffusion de l'hydrogène au niveau des sites interstitiels. La présence de défauts ou pièges modifient la diffusion, pouvant entraîner des surconcentrations d'hydrogène localement, si les constantes de dépiégeages sont trop importantes. On notera que ceci constitue une forme très courante d'endommagement provoqué par l'hydrogène.

A.1.3 Fissuration induite par l'hydrogène – HIC

Lorsque l'hydrogène est incorporé dans des quantités suffisantes, il peut s'agglomérer localement au niveau des sites de piégeage. Pour des aciers possédant une limite élastique faible ou modérée, un phénomène couramment observé est la précipitation d'hydrogène gaz lorsque la solubilité d'hydrogène est localement atteinte **[145]**. Ces poches de gaz exercent des contraintes qui, lorsque dépassant la contrainte à rupture du matériau, provoquent un amorçage de fissure **[16, 148]**. Comme expliqué par Martin et Sofronis **[145]**, cela se manifeste principalement au niveau des inclusions non-métalliques contenant du sulfure, comme le sulfure de manganèse MnS par exemple.

De plus, l'amorçage et la propagation de telles fissures dépendent de la nuance de l'acier, certains étant dits susceptibles. Cela est observé pour des méthodes de chargement sévères, à savoir par voie électrolytique et/ou faisant intervenir un poison tel que le sulfure d'hydrogène H_2S **[145]**. Ce mécanisme est donc appelé la fissuration induite par hydrogène (HIC) et survient en l'absence de contraintes externes, sous l'effet exclusif d'un environnement à forte activité et d'un matériau susceptible, voir **Figure A. 4 [145]**.

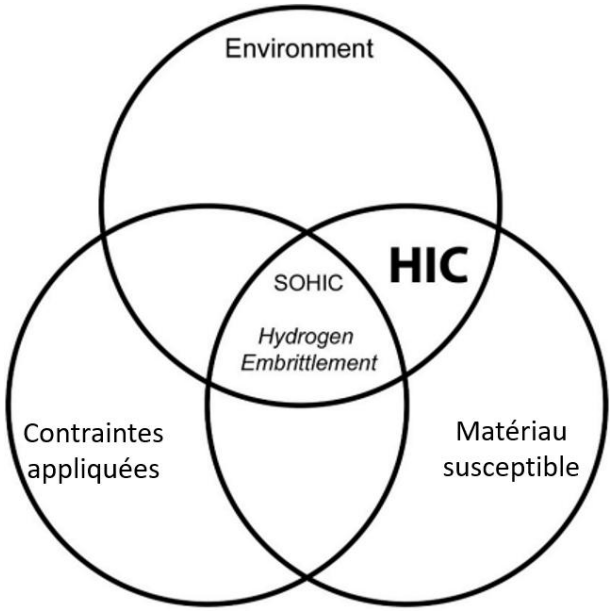


Figure A. 4 : représentation schématique du diagramme de Venn des différents facteurs responsables des différentes formes d'endommagement liées à l'hydrogène : fissuration (HIC), fissuration orientée par contrainte (SOHIC) et fragilisation assistée par hydrogène (FAH ou HE en anglais). Traduit de l'article de Martin et Sofronis **[145].**

Afin de lutter contre ce type de détérioration, certains essais normalisés permettent d'estimer la susceptibilité d'un acier à la fissuration HIC. On citera ici l'essai NACE TM0284-96 **[156]**

ou bien NACE TM0284-03 **[157, 149]**. Ces essais permettent d'imposer des conditions sévères à l'acier pour un temps donné et à l'issue de l'expérience, différentes grandeurs relatives aux dimensions des fissures sont mesurées. Un acier possédant un ratio de longueur de fissure (CLR) inférieur à 15% est considéré comme résistant à la fissuration HIC et est donc valide **[156, 157]**. Il est également possible de trouver des critères plus stricts, d'après le tableau B3 de NACE MR175/ISO 15156-2 **[149, 158]**.

Par conséquent, différents paramètres peuvent être testés, comme par exemple certaines microstructures ou l'addition de certains éléments d'alliage. Par exemple, Beidokhti et al. **[156]** ont étudié l'endommagement pour un acier de pipeline API 5L X70 après soudage à l'arc. Les auteurs ont trouvé qu'augmenter la proportion de ferrite aciculaire dans la microstructure (à plus de 60%) augmente la résistance à la fissuration HIC **[156]**. Des conclusions similaires sur le bénéfice de la ferrite aciculaire face à la fissuration HIC ont été également exposées par Brass et al. **[16]**. En outre, comme souligné par Beidokhti et al. **[156]**, l'addition de certains éléments chimiques est une voie d'amélioration pour réduire la susceptibilité des aciers à la fissuration induite par hydrogène HIC.

Pour la suite des travaux de thèse, on reprendra les affirmations de Martin et Sofronis : les phénomènes de fragilisation assistée par hydrogène (FAH) requièrent l'application de contraintes extérieures pour se produire **[145]**, provoquant différent mécanismes.

A.1.4 Mécanismes d'endommagement des aciers – FAH

L'hydrogène, en diffusant dans la matrice métallique ou en s'accumulant au niveau des défauts, tels que des dislocations, peut causer un endommagement qui altère la réponse du matériau à la déformation, et dans certains cas ses propriétés mécaniques. Cette sous-section présente brièvement trois modèles d'endommagement qui permettent d'expliquer la FAH, ou plus communément Hydrogen Embrittlement (HE) en anglais.

A. 1. 4. 1 Modèle AIDE : Adsorbed Induced Dislocation Emission

Ce modèle repose sur l'adsorption d'hydrogène en surface ou subsurface du métal en fond de fissure, ce qui perturbe les liaisons atomiques. Cette perturbation facilite l'émission de dislocations en pointe de fissure, augmentant localement la plasticité. Il en résulte un émoussement de la pointe de fissure et une localisation du glissement. Comme repris par de nombreux auteurs : l'activation du glissement, favorisé par la présence d'hydrogène au niveau des dislocations, conduit à la coalescence de microcavités en amont de la pointe de fissure, favorisant ainsi sa propagation **[145, 146, 159, 160]**. Selon Lynch, ce mécanisme est celui qui explique le mieux la rupture fragile par clivage. Ce modèle est illustré **Figure A. 5**, par Girardin **[159]**.

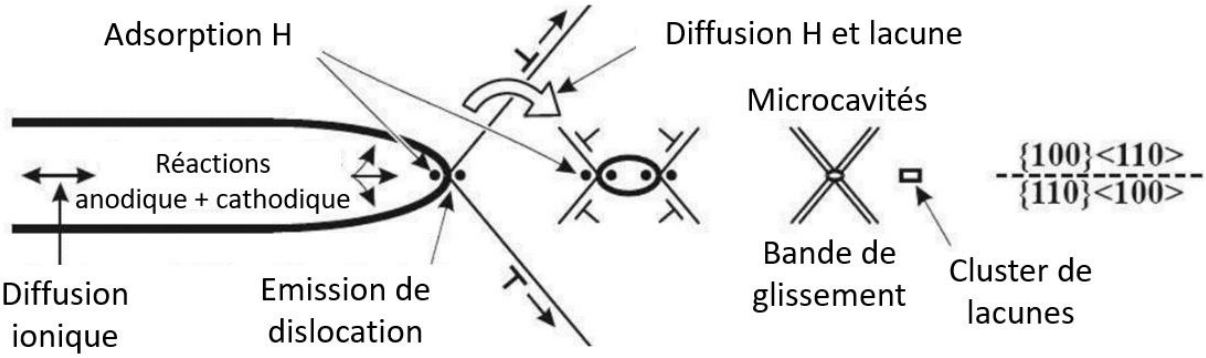


Figure A. 5 : représentation schématique du mécanisme AIDE. Traduit de la thèse de Girardin, d'après Lynch **[159].**

A. 1. 4. 2 Modèle HELP : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

Selon Birnbaum et Sofronis **[161]**, la présence d'hydrogène en pointe de fissure a tendance à se loger au niveau des dislocations mobiles, sachant que l'hydrogène écrante les interactions élastiques entre dislocations. Comme détaillé dans les travaux de thèse de Gaspard **[146]** et ceux de Girardin **[159]**, cela résulte en une diminution de la contrainte nécessaire au déplacement des dislocations, d'où une activation de sources de dislocations par le mécanisme de Frank et Read facilitée. Le transport de l'hydrogène par une mobilité accrue des dislocations provoque sa diffusion dans le volume, le long des lignes de glissement. Il est donc question d'un glissement accru et d'une forte plasticité localement en fond de fissure, provoquant une perte de ductilité du matériau, accompagné par une rupture, à l'échelle microscopique, ductile par la présence de cupule **[146, 159, 160]**. Ce mécanisme est illustré **Figure A. 6**, par Li et al. **[160]**.

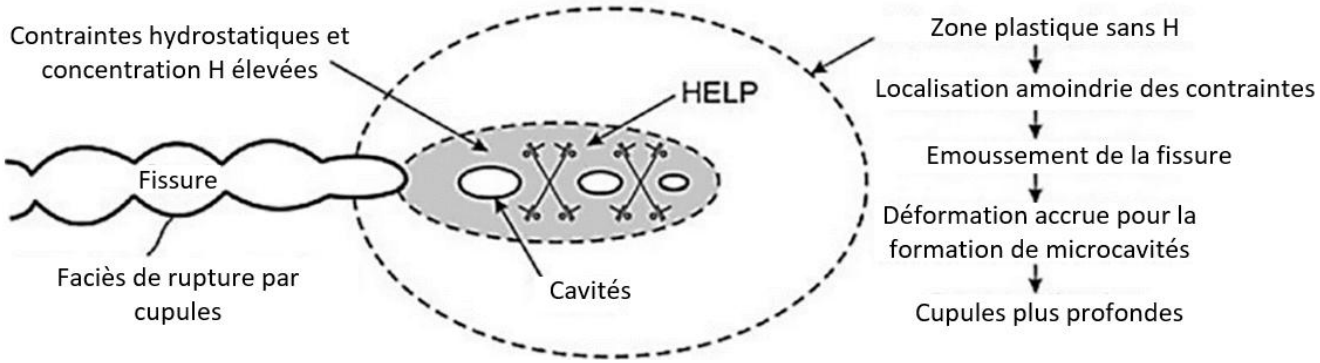


Figure A. 6 : représentation schématique du modèle HELP. Traduit de l'article de Li et al. **[160].**

A. 1. 4. 3 Modèle HEDE : Hydrogen Enhanced DEcohesion

Ce modèle repose sur la diminution des interactions métal-métal en pointe de fissure, où de grandes quantités d'hydrogène sont adsorbées. La forte concentration locale d'hydrogène au niveau des sites interstitiels, sites de piégeages (tels que des joints de grains), ou bien en surface libre de pointe de fissure a pour effet de diminuer la densité de charge électronique **[3, 5, 146, 149]**. L'hydrogène provoque la diminution des énergies de cohésion intermétalliques, favorisant la propagation de la fissure pour des contraintes inférieures à celle du matériau de base. La fissure se propage suivant les plans de clivage, le long des joints de grains ou bien le long d'interfaces particule/matrice. Cela résulte en une rupture fragile, caractérisée par un faciès de quasi-clivage **[3, 5, 146, 149]**. Ce modèle est illustré **Figure A. 7**, par Li et al. **[160]**.

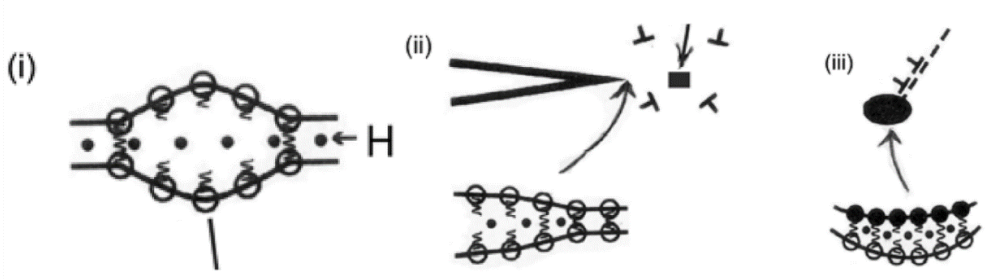


Figure A. 7 : représentation schématique du modèle HEDE. Par Li et al. **[160].**

D'autres modèles comme le HIPT impliquant le clivage d'un hydrure ; ou un modèle combinant les modèles HELP+HEDE et d'autres modèles ne seront pas détaillés ici. Pour des informations plus complètes et recevant des supports expérimentaux, se référer aux articles de revue de Li et al. **[160]** et de Djukic et al. **[162]**.

A noter que le mécanisme HELP permet d'expliquer une perte de ductilité du matériau, qui pourtant est caractérisée par des faciès de rupture par cupule, pouvant traduire un matériau ductile. A l'inverse, le mécanisme HEDE favorise la propagation des fissures pour des contraintes inférieures, et favorise également des faciès de rupture par quasi-clivage.

Les modèles décrits dans les paragraphes précédents permettent de montrer l'effet de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation des solides qui sont connus, qui engendrera des conséquences au niveau de grandeurs mesurables comme la résistance à la traction, l'allongement à la rupture (ductilité/fragilité), etc.

A.1.5 Endommagement des aciers bas carbone en traction monotone

Dans les paragraphes suivants seront présentés différents phénomènes observés et conclusions pour des aciers bas carbone lors de sollicitations mécaniques de traction monotone.

A. 1. 5. 1 Perte de ductilité, diminution de l'allongement à rupture et de la striction

Dans le cas d'aciers ferritiques, des chargements d'hydrogène par voie gazeuse ont été effectué sur des aciers bas carbone API 5L X80 par Moro **[3]** et API 5L X52, X65 et X100 par Nanninga et al. **[73]**. Comme exposé par les auteurs, les courbes contrainte-déformation révèlent une perte notable de la ductilité de ces aciers en raison d'une exposition prolongée à l'hydrogène. Cela rejoint les observations effectuées par Michler et Naumann **[163]** pour de nombreuses nuances d'aciers ferritiques CC (cubique centré). Par exemple, Moro observe un allongement à rupture égal à 25% en atmosphère inerte (N_2) qui chute à 16% après exposition sous 300 bar de H_2 pendant 30 minutes, voir **Figure A. 8 [3]**. On notera ici que les vitesses de déformation pour les manipulations de Moro **[3]** et Michler et Naumann **[163]** sont identiques, à savoir $5{,}5.10^{-5}$ s^{-1}.

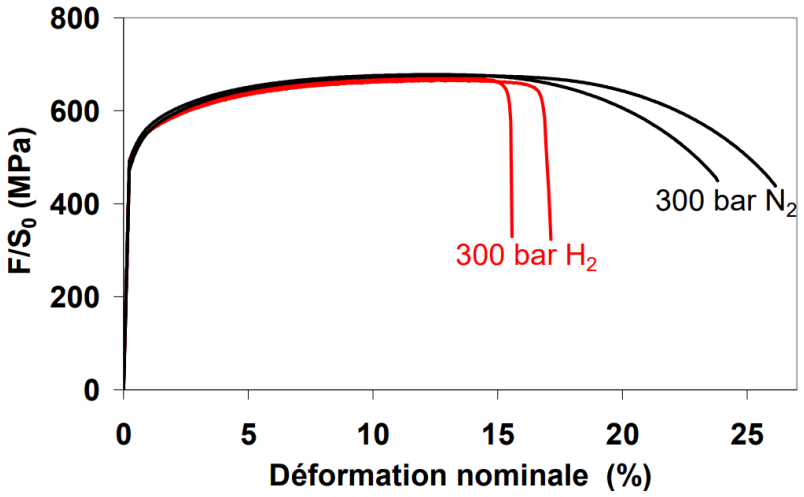


Figure A. 8 : courbe contrainte-déformation d'un acier API 5L X80 après exposition pendant 30 minutes à 300 bar de N_2 (noir) et de H_2 (rouge). Par Moro **[3].**

Plus particulièrement, les conclusions des auteurs se rejoignent sur le fait que la ductilité du matériau est réduite, sans pour autant modifier les valeurs de limite d'élasticité (R_e) ou de contrainte à rupture (R_m) **[3, 73, 163]**. Pour reprendre les termes de Moro, le terme de fragilisation est employé qui, dans le cas des aciers bas carbone, s'apparente plutôt à une perte de ductilité sans impacter fortement les limites R_e et R_m **[3]**. Cette réduction de l'allongement à rupture, mesuré dans la direction de sollicitation, s'accompagne alors également d'une réduction de la section à rupture et donc de la striction du matériau. Pour reprendre les résultats **Figure A. 8 [3]**, cela conduit à une réduction de l'allongement à rupture de 40% et une réduction de la striction de 68%.

Cette perte de ductilité apparente du matériau, provoquée par la présence d'hydrogène, aura comme conséquence d'impacter les modes de fissuration de l'acier lorsqu'il sera soumis à une sollicitation mécanique.

A. 1. 5. 2 Conséquences sur le mode de rupture : étude des faciès de rupture

Sont ici repris les précédents résultats pour illustrer la modification de la fissuration d'un acier bas carbone exposé à l'hydrogène. Plus particulièrement, la réduction d'allongement à rupture observée par Moro pour un acier bas carbone API 5L X80 provoque une transition notable au niveau du faciès de rupture, comme cela est présenté **Figure A. 9 [3]**.

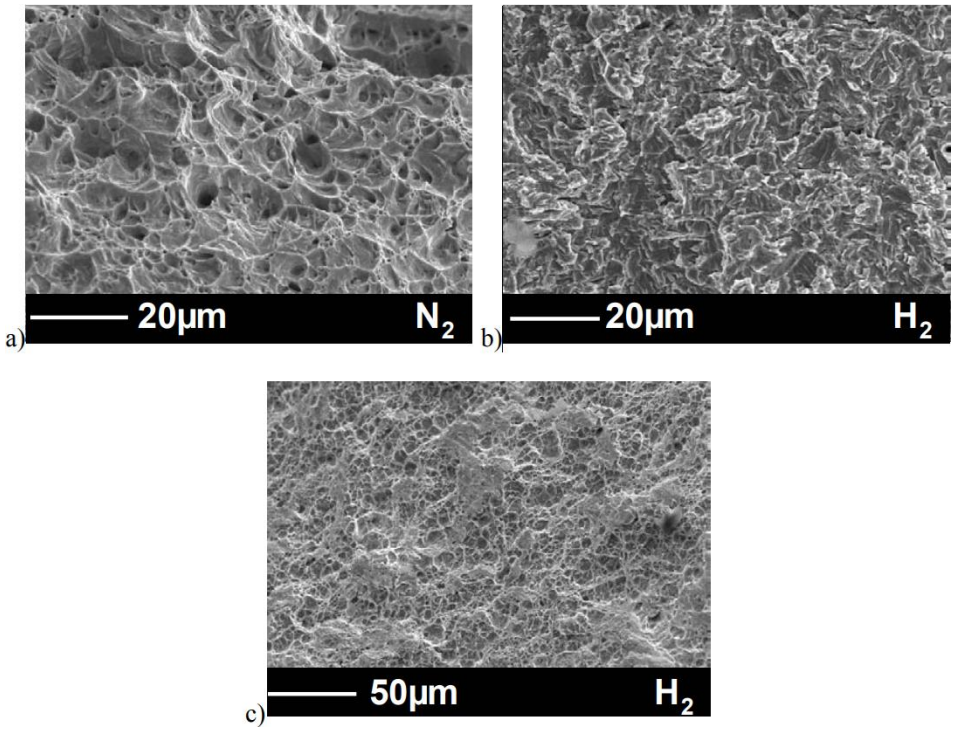


Figure A. 9 : micrographies MEB montrant le faciès de rupture d'éprouvettes de traction lisses axisymétriques d'acier API 5L X80 rompues sous 300 bar **a)** d'azote et **(b-c)** d'hydrogène. Par Moro **[3].**

Les faciès de rupture présentés dans les micrographies **Figure A. 9 a)** et **b)** correspondent aux situations d'acier API 5L X80 exposés à 300 bar de N_2 et de H_2, respectivement, pendant 30 minutes **[3]**. Comme indiqué par Moro **[3]**, on remarque un faciès ductile sur la **Figure A. 9 a)**, caractérisé par la présence de cupules. A l'inverse, le faciès de rupture présenté **Figure A. 9 b)**, est caractérisé par des aspects de quasi-clivage, qui se rapprochent plus des modes de rupture d'un matériau fragile.

Dans les paragraphes précédents ont été présentés différents mécanismes décrivant l'endommagement de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation de structures métalliques, avec quelques exemples d'endommagement d'aciers bas carbone grade API 5L. On remarque que pour cette gamme d'acier faiblement allié ou non allié, l'endommagement se manifeste principalement par une perte de la ductilité du matériau. Cela est illustré par une diminution de l'allongement à rupture et de la section de striction, sans avoir d'impact majeur sur les limites R_e et R_m.

Ces observations proviennent toutefois de situations d'exposition à l'hydrogène et de sollicitations mécaniques monotones, au travers d'essais de traction. Dans ce cas, on se propose pour la suite d'étudier l'endommagement de l'hydrogène lors de chargements cycliques d'aciers bas carbone.

A.1.6 Endommagement des aciers bas carbone en chargements cycliques

A. 1. 6. 1 En atmosphère neutre

Avant de traiter l'influence de l'hydrogène sur les modes de déformation et la propagation des fissures de fatigue, il est essentiel de rappeler le mécanisme de fatigue. Celle-ci représente un changement structurel progressif et localisé dans les matériaux soumis à des contraintes cycliques, dont l'amplitude peut varier au fil du temps. Cela provoque un endommagement

suivi d'une fissuration et, après un certain nombre de cycles, la rupture. La **Figure A. 10** illustre un faciès de rupture de fatigue, décrit dans la thèse de Delacroix **[164]**. L'endommagement par fatigue évolue en 4 étapes, dont les étapes 1 et 2 sont parfois regroupées en les divers mécanismes traduisant la phase d'amorçage :

1- Accommodation de la déformation : évolution de la microstructure (par mouvement de dislocation par exemple) ;
2- Nucléation d'une fissure de fatigue (zone A **Figure A. 10**);
3- Croissance stable et progressive des fissures de fatigue ;
4- Rupture finale rapide (zone R **Figure A. 10**).

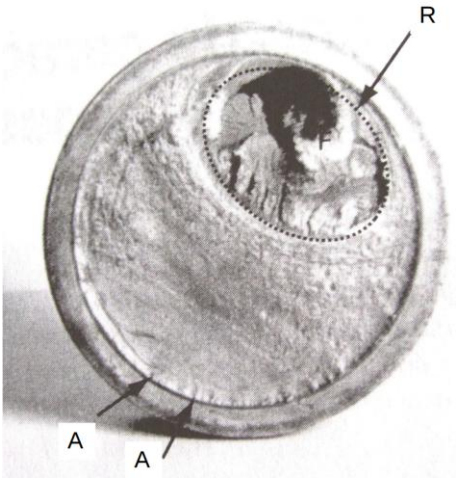


Figure A. 10 : faciès de rupture d'une pale d'éolienne. Zone d'amorçage : A et rupture finale : R. Par Lemaignan **[164]**.

A. 1. 6. 1. 1. Accommodation puis amorçage

La nucléation de fissures s'effectue de manière générale en surface de l'échantillon, et peut principalement s'effectuer suivant 3 mécanismes **[164]**. Le premier mécanisme résulte du glissement cyclique irréversible des dislocations, avec formation de bandes persistantes de glissement (PSB) dues à une plasticité localisée dans certains grains. Ces bandes, lorsqu'elles émergent en surface, favorisent la diffusion de paires lacune/matière **[164]**.

Le second mécanisme concerne les alliages à microstructures complexes, où les hétérogénéités structurelles favorisent l'amorçage en volume à cause de l'incompatibilité de déformation élastique ou plastique aux interfaces **[164]**.

Le troisième mécanisme est lié à l'état de surface de la pièce. Ses variations géométriques (polissage, rugosité voire congés de raccordement) créent des sites privilégiés d'amorçage de fissures en raison de la concentration de contraintes **[164]**.

Une fois amorcée, la fissure de fatigue peut se propager dans la structure métallique sollicitée, et sa vitesse de propagation est fonction du facteur d'intensité de contraintes ΔK **[164]**.

A. 1. 6. 1. 2 Propagation

La vitesse de propagation d'une fissure de fatigue dépend principalement de la variation du facteur d'intensité de contraintes ΔK en fond de fissure, de la forme de la fissure ainsi que de

sa taille relative. Soit a la taille de la fissure et N le nombre de cycle à l'instant t, alors la vitesse de propagation se note da/dN, évoluant suivant trois stades **Figure A. 11 [164]**.

Stade I

Comme décrit dans la partie gauche de la courbe **Figure A. 11 [164]**, les valeurs de da/dN sont faibles, décrivant une vitesse de propagation quasi nulle, et augmentent brutalement pour de faibles variations de ΔK. Ce phénomène apparaît à partir d'un seuil théorique ΔK_{th}, en dessous duquel aucune propagation n'est observée. Ces microfissures, en raison de leur petite taille, se propagent en suivant les bandes de glissement proche de leur site d'amorçage **[165]**. L'aspect de surface du faciès de rupture peut faire penser au clivage, et est observé aux régions proches des sites d'amorçages de fissures de fatigue **[166]**.

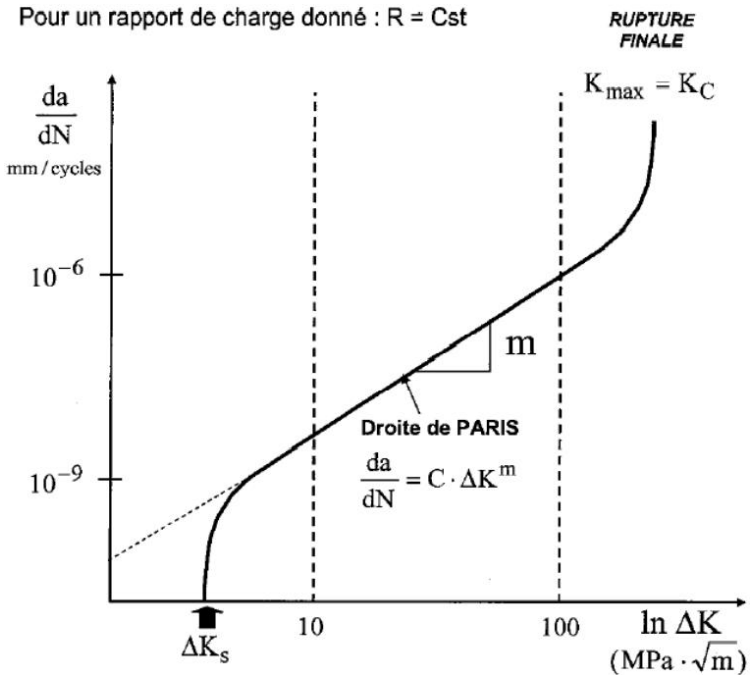


Figure A. 11 : représentation schématique de la vitesse de propagation de fissuration en fatigue en fonction du facteur d'intensité de contraintes ΔK. Visualisation des trois domaines : faible vitesse de propagation à gauche, au centre régime intermédiaire (relation de Paris), à droite haute vitesse de fissuration. Par Manousave **[164]**.

Stade II

Pour des valeurs plus élevées de ΔK, un domaine linéaire apparaît au centre de la **Figure A. 11 [164]**, connu sous le nom de domaine de Paris. Dans cette région, la vitesse de propagation de fissure da/dN est proportionnelle à la variation du facteur d'intensité de contraintes ΔK, conformément à la loi de Paris

Dans ce régime de propagation, la propagation de la fissure de fatigue est plus régulière, caractérisée par la présence de stries au niveau du faciès de rupture **[166]**. Ces stries sont typiques de matériaux ductiles, et démontrent le phénomène d'émoussement successif de l'extrémité de la fissure qui se déroule au moment des phases d'ouvertures de la fissure.

Stade III

Enfin, comme observable dans la partie droite de la **Figure A. 11 [164]**, l'augmentation brutale de la vitesse de propagation traduit la rupture brutale de la pièce lorsque l'intensité de contrainte atteint comme valeur la ténacité critique K_{IC} du matériau **[164]**.

A noter que les mécanismes d'amorçage, et plus particulièrement de propagation de fissures peuvent dépendre de la nuance de l'alliage métallique, du type de sollicitations cycliques (sinusoïdales, carrées, en créneaux, etc.), du rapport de contrainte R, de la fréquence ainsi que des valeurs de contraintes maximales, minimales et moyennes **[167]**.

Lorsque sollicités par des contraintes cycliques, l'alliage métallique subit un endommagement en différentes étapes : amorçage de fissure de fatigue, propagation contrôlée, puis rupture (propagation brutale de la fissure). Ces phénomènes sont régis par la valeur de l'intensité de contraintes en fond de fissure ΔK.

Dans le cadre de sollicitations uniaxiales comportant une phase de traction, il existe différents modèles de propagation de fissure (dans le régime stable de Paris), par exemple celui de Laird, comme expliqué par Pommier **[166]**. Ce modèle permet d'expliquer la formation de stries de fatigue et l'avancement progressif et successif de la fissure par des mécanismes d'ouverture et fermeture de fissure. Dans la suite des paragraphes, on se limitera au modèle de Bichler et Pipan, qui est similaire **[4]**.

A. 1. 6. 2 En atmosphère hydrogène

A noter que cette partie traie la situation de chargement « in-situ » d'hydrogène au cours des sollicitations cycliques, dont la sévérité et le type de mécanismes peuvent différer d'un pré-chargement d'hydrogène suivi de sollicitations cycliques à l'air ou en atmosphère inerte **[168]**. Cela se joue notamment au niveau des quantités d'hydrogène absorbées en fond de fissure, modifiant la plasticité, le pH et donc l'avancement de la fissure à chaque cycle. Par ailleurs, dans certains cas, l'air présent dans l'atmosphère peut être un facteur d'influence, notamment aux faibles fréquences **[168]**.

La **Figure A. 12** par Ogawa et al. **[4]** illustre la comparaison d'un modèle de croissance successive de fissure de fatigue à chaque cycle **Figure A. 12 a)** en atmosphère neutre, à l'air et **Figure A. 12 b)** exposé à l'hydrogène. D'un côté, on remarque dans le modèle de propagation à l'air, **Figure A. 12 a)**, un émoussement de la pointe de fissure sous l'effet de la charge, d'où sa progression. Lors du déchargement, la fissure se referme par glissement inversé (cela rejoint le modèle de Laird **[166]**).

La propagation des fissures diffère notablement entre l'exposition à l'air et à l'hydrogène. A l'air, la zone d'étirement (SZW) est inclinée par rapport au sens de propagation, ce qui entraîne un avancement de la fissure d'une valeur S, comme illustré sur la **Figure A. 12 a)**. En présence d'hydrogène, l'émoussement de la pointe de fissure est minimal et la direction de la zone d'étirement est presque alignée avec la direction de propagation (**Figure A. 12 b**). L'hydrogène, pénétrant depuis la surface de la fissure ou diffusé par les contraintes, se concentre en amont de la pointe de fissure. Selon le mécanisme HELP (décrit en section **A. 1. 4. 2.**), cela favorise une déformation accrue par glissement localisé. Ainsi, l'avancement par cycle est plus important en présence d'hydrogène, entraînant une progression plus rapide des fissures de fatigue par rapport à l'air.

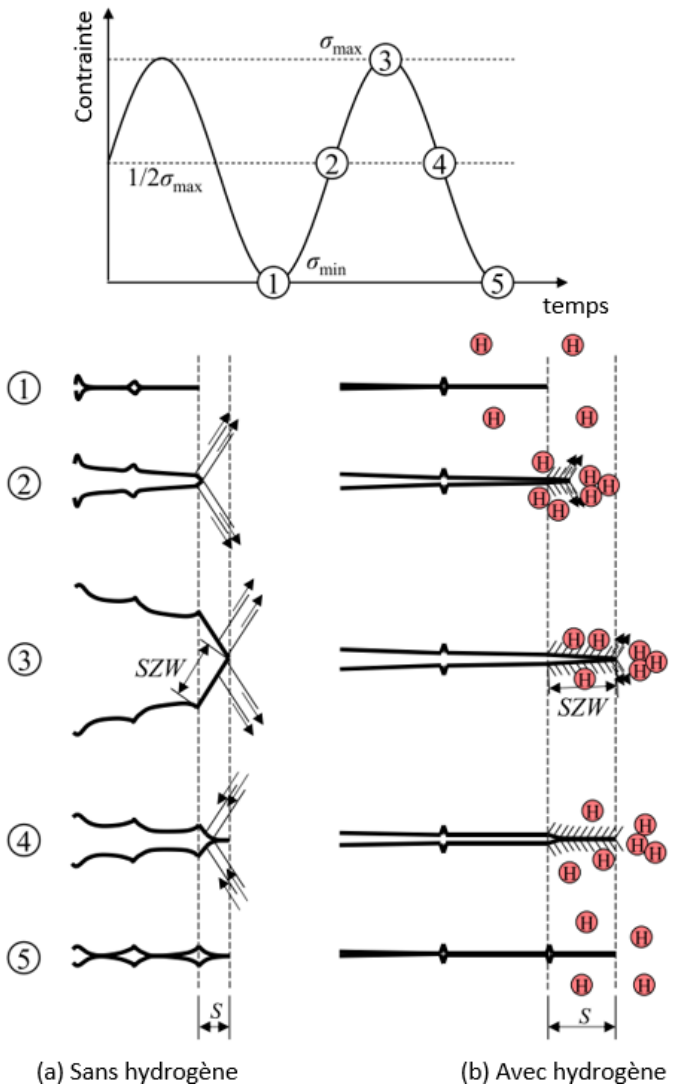


Figure A. 12 : représentation schématique du mécanisme de formation de stries, **a)** modèle de glissement et glissement inverse dans l'air, proposé par Bichler et Pippan et **b)** le modèle de propagation de fissure successive favorisée par hydrogène (HESFCG) proposé par Matsuoka et al. Figure par Ogawa et al. **[4]**.

Cette altération des vitesses de propagation de fissures de fatigue possède un impact direct sur leurs modes de propagation, repérable sur les faciès de rupture comme démontré par Ogawa et al. **Figure A. 13 [4]**, et cela aura également un rôle déterminant sur le nombre de cycle à rupture de la pièce, comme présenté **Figure A. 14**.

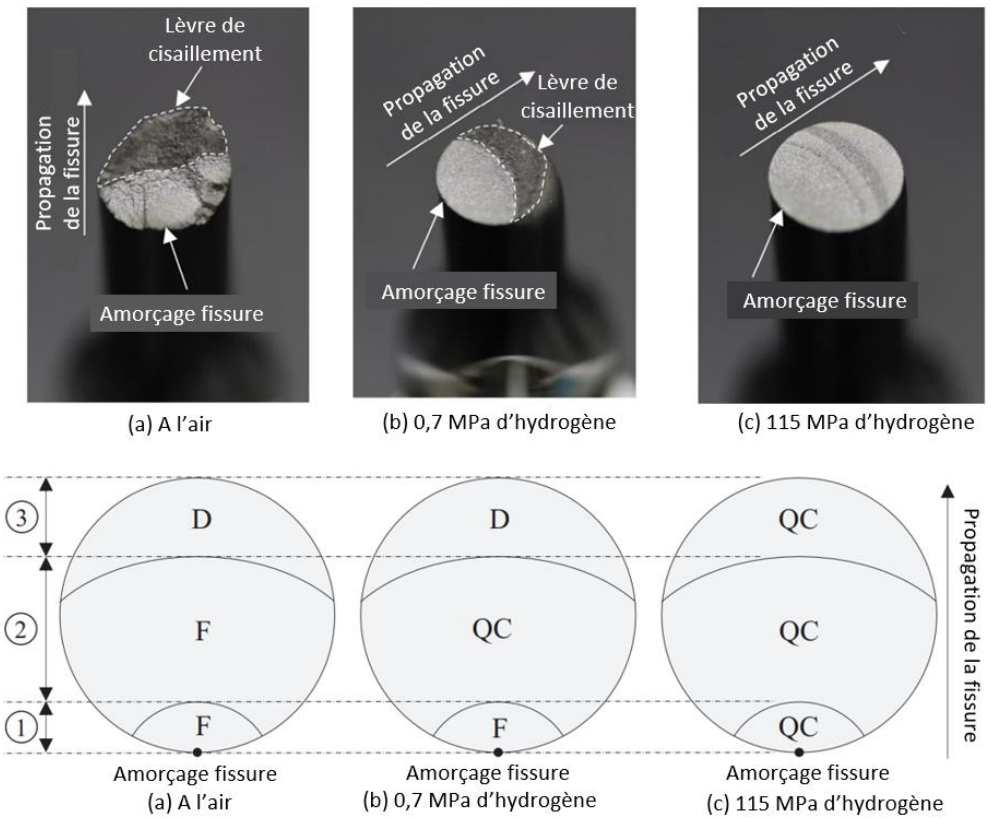


Figure A. 13 : images macroscopiques des faciès de rupture d'éprouvettes cylindriques en acier bas carbone JIS-SM490B rompues à 320 MPa, accompagnées de la représentation schématique des différentes zones du faciès de rupture correspondantes : **a)** à l'air ; **b)** sous 0,7 MPa d'hydrogène et **c)** sous 115 MPa d'hydrogène gazeuse. Traduit de l'article de Ogawa et al. (modifié) **[4]**.

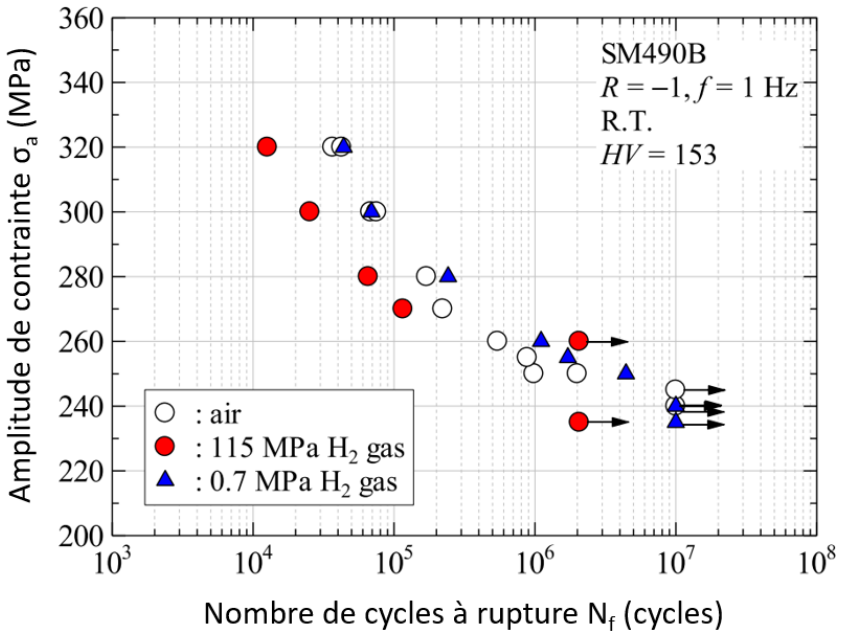


Figure A. 14 : courbe d'endurance de l'acier bas carbone JIS-SM490B exposé à différents milieux gaz : air ambiant, hydrogène à 0,7 MPa et hydrogène à 115 MPa. Traduit de l'article de Ogawa et al. **[4]**.

Différentes conclusions peuvent être tirées des **Figure A. 13** et **Figure A. 14 [4]**. La durée de vie en fatigue de l'acier JIS-SM490B est faiblement impactée par l'hydrogène sous une pression de 0,7 MPa, mais est réduite pour des sollicitations cycliques effectuées à $\sigma_a > 280$ MPa et sous 115 MPa de H_2. Cela met donc en évidence un effet lié à la pression de gaz d'hydrogène, et plus particulièrement à la sévérité du processus de chargement d'hydrogène.

Une concentration accrue d'hydrogène intensifie les mécanismes de plasticité au fond de fissure, entraînant une propagation accélérée, même pour de faibles ΔK. Cette différence est visible dans les faciès de rupture : les échantillons exposés à 0,7 MPa montrent un caractère ductile, tandis qu'à 115 MPa, la rupture présente un aspect de quasi-clivage, avec une surface lisse **[4]**. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de propagation de la fissure de fatigue est particulièrement marquée aux faibles valeurs de ΔK.

La littérature se concentre généralement sur les mécanismes de propagation accélérée en présence d'hydrogène, mais les études sur l'amorçage facilité de fissures de fatigue restent rares. Yamabe et al. **[169]** montrent toutefois sur des aciers à haute résistance que l'hydrogène peut initier des microfissures secondaires avant la propagation de la fissure principale. Cette interaction entre microfissures et fissure principale favorise également une propagation plus rapide.

A.1.7 Conclusions

Les divers mécanismes d'endommagement des structures métalliques exposés à l'hydrogène et sous contraintes mécaniques ont été présentés dans les paragraphes de cette section. Dans le cas des aciers bas carbone, cet endommagement se manifeste principalement par une réduction significative de la ductilité, ce qui se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture et une réduction de la zone de striction des pièces exposées **[3]**.

Lors de sollicitations cycliques, la localisation de la plasticité en fond de fissure entraîne une accélération de la propagation des fissures de fatigue, pouvant considérablement réduire la durée de vie des composants exposés à l'hydrogène **[4, 5]**. En outre, une fissuration prématurée des réservoirs ou conduits de stockage d'hydrogène peut entraîner des fuites, constituant un risque écologique, économique et de sécurité pour les infrastructures **[1]**.

Par conséquent, afin de prolonger la durée de vie des pièces et de limiter les coûts de maintenance, une stratégie consiste à modifier la composition de l'alliage de base. L'ajout d'éléments d'alliage, tel que démontré par certains auteurs, peut réduire l'effet délétère de l'hydrogène et son endommagement en adaptant la composition et la microstructure des aciers **[6]**. Cependant, les possibilités d'ajustement chimique restent limitées et constituent un défi permanent dans le domaine industriel, car ces modifications nécessitent un contrôle précis des procédés de fabrication pour obtenir la microstructure souhaitée.

Une autre approche consiste à modifier uniquement la surface de l'alliage, par des processus de phosphatation, galvanisation à chaud, passivation, etc. La croissance de couches protectrices se distingue parmi ces méthodes, formant une barrière entre le matériau et l'environnement nocif. Ce domaine suscite un fort intérêt scientifique pour le développement de films minces innovants résistants à l'hydrogène **[7]**. Toutefois, le choix des matériaux pour ces couches barrières ainsi que le procédé de fabrication approprié sont essentiels, ce qui est détaillé dans le **Chapitre I**.

Annexe B : éprouvette et montage de fatigue

Cette courte annexe présente la mise en plan des différentes pièces conçues pour la réalisation du montage et des essais de fatigue.

Dans la première partie sont présentées l'éprouvette est en acier API 5L X65 (matériau d'étude) et les pièces 1, 3 et 4 du montage sont en 42CD4. La pièce 3 est en PEEK afin d'assurer une isolation électrique du montage pour éviter un court-circuit lors du chargement d'hydrogène. Il y a en tout 4 pièces, chacune étant usinée deux fois, permettant de fixer l'éprouvette au centre du montage.

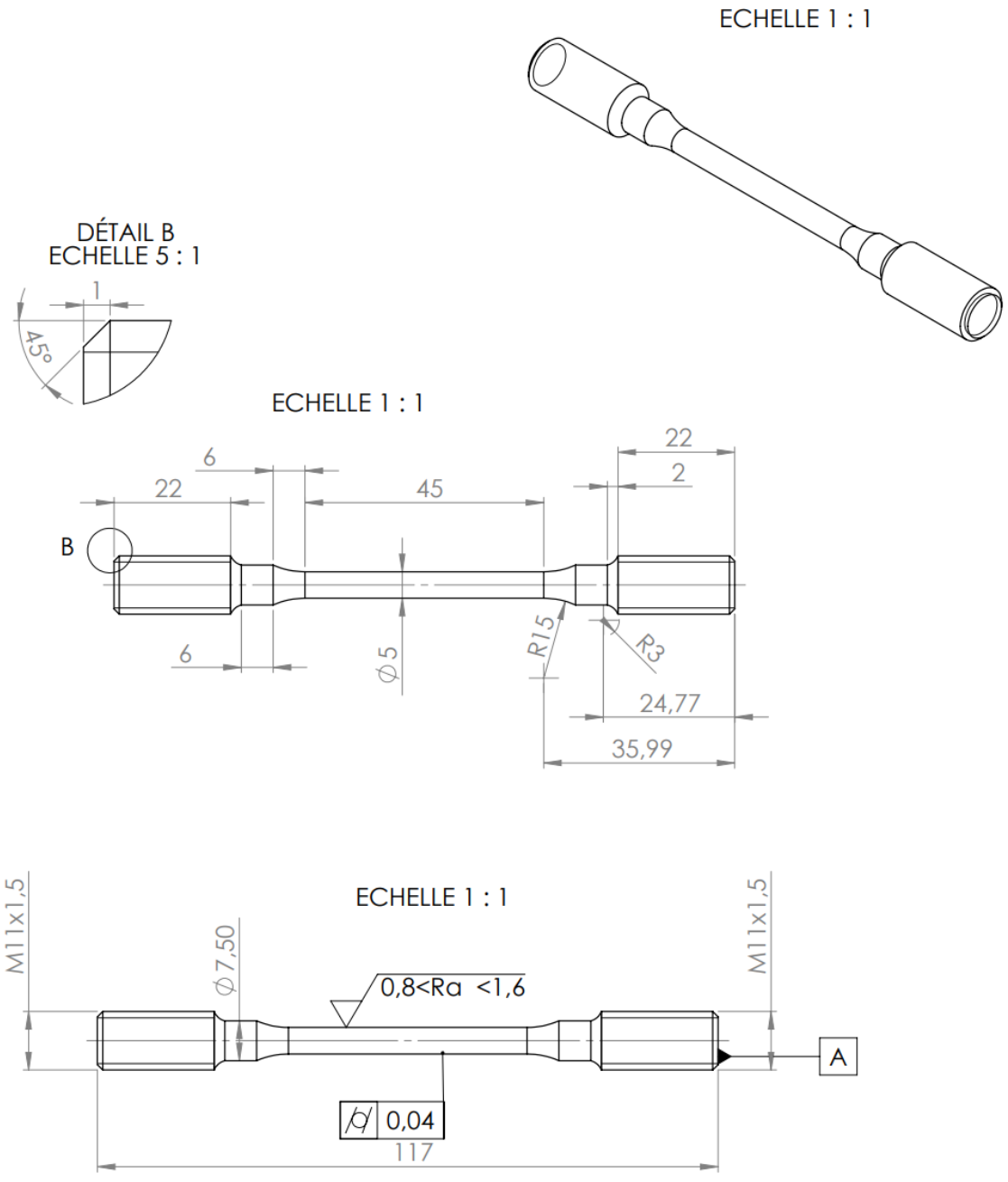


Figure B. 1 : mise en plan de l'éprouvette de fatigue en acier API 5L X65.

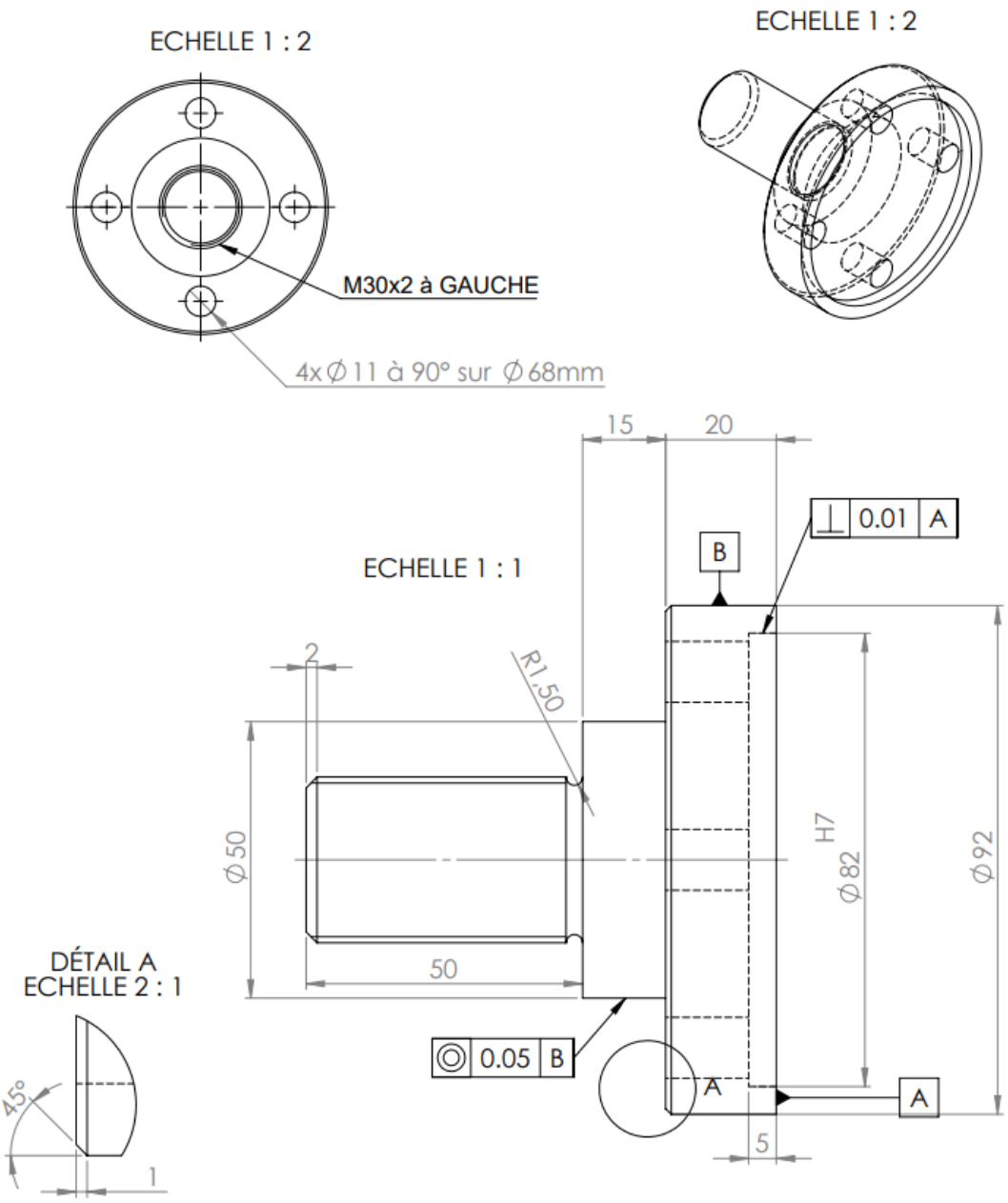


Figure B. 2 : mise en plan de la pièce 1 : support de la cellule

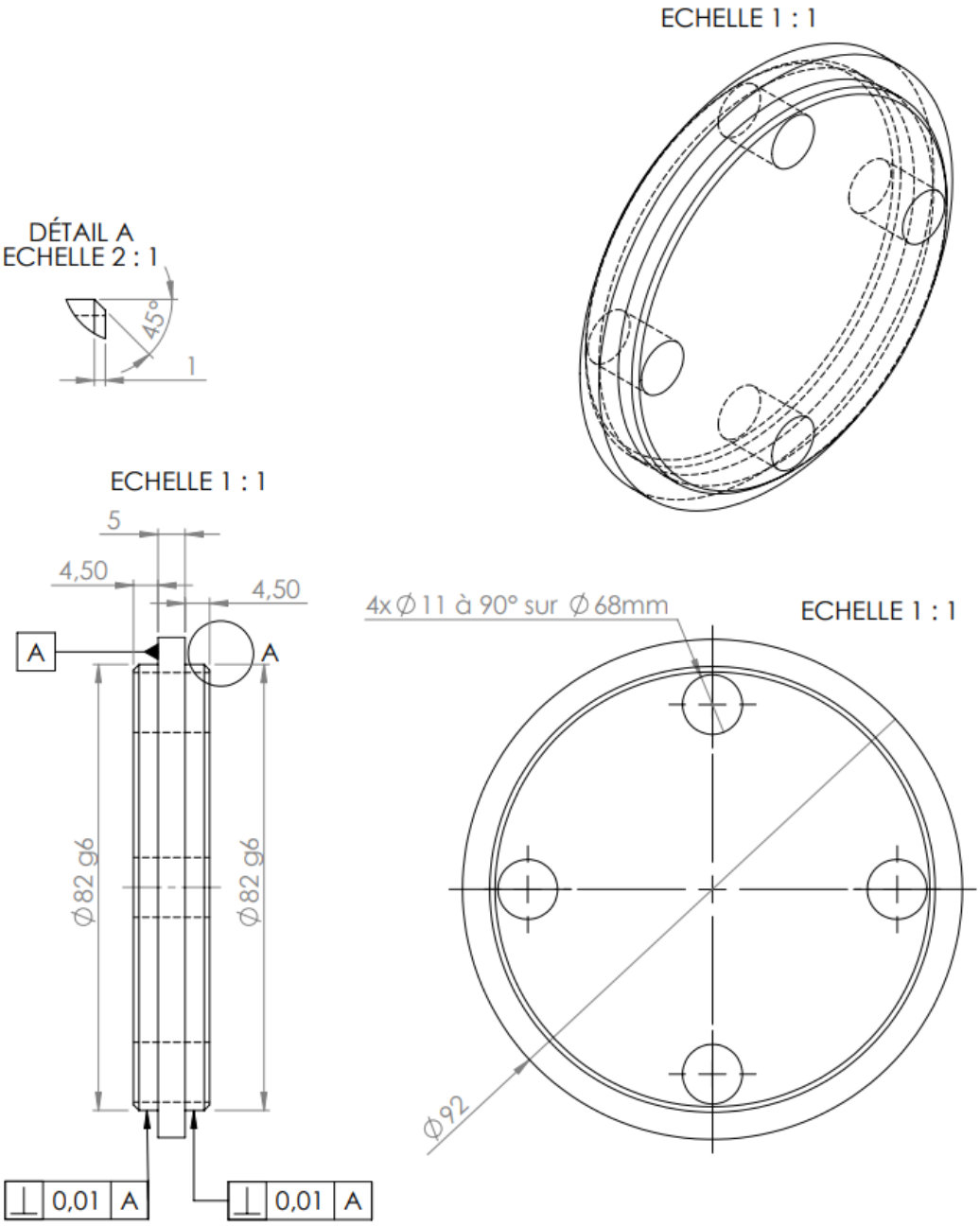


Figure B. 3 : mise en plan de la pièce 2 : rondelle de centrage.

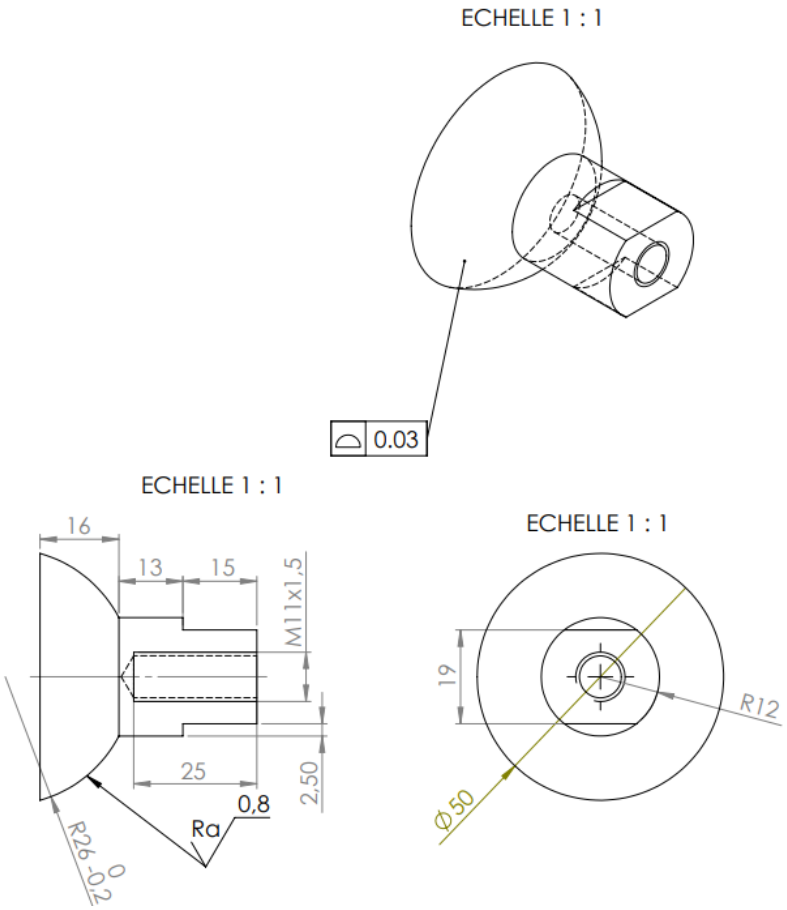


Figure B. 4 : mise en plan de la pièce 3 : porte-échantillon.

L'éprouvette de fatigue est vissée dans le porte-échantillon, qui lui-même est positionné dans la pièce 4 possédant une portée sphérique, voir **Figure B. 5**.

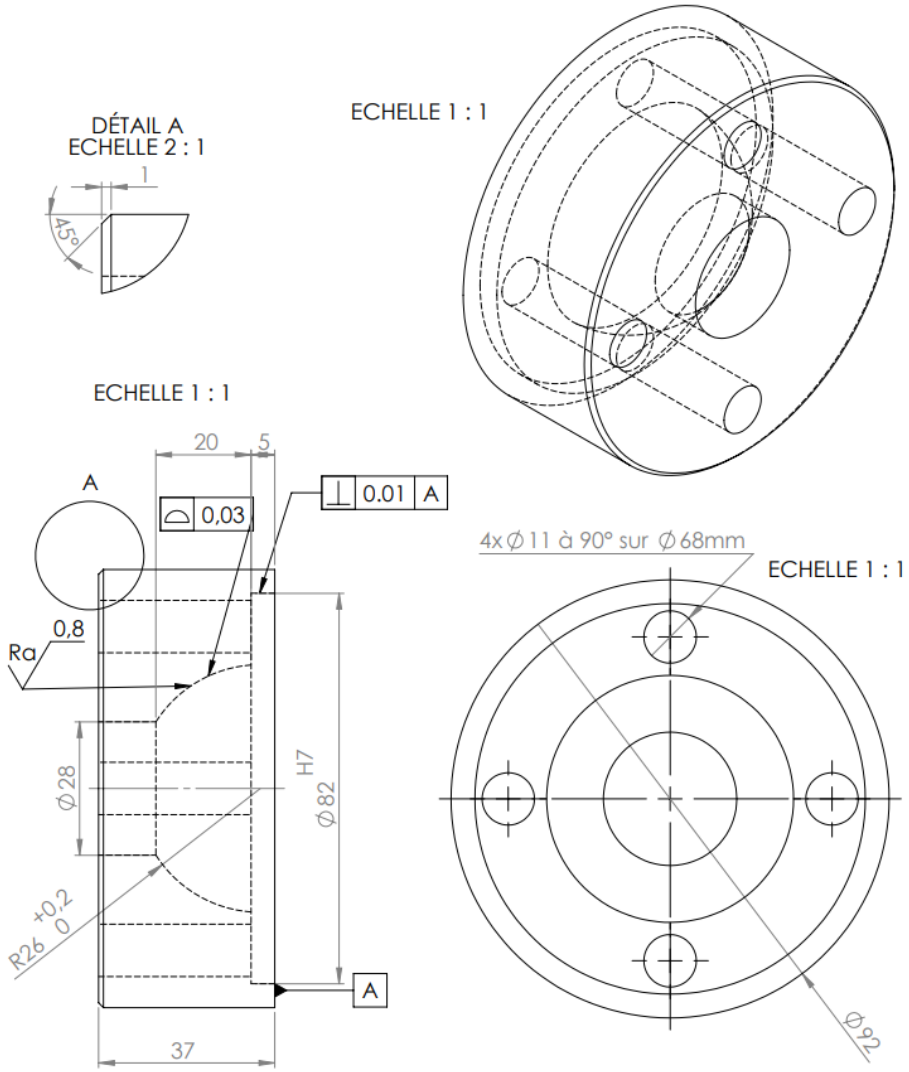


Figure B. 5 : mise en plan de la pièce 4 : portée sphérique pour fixation.

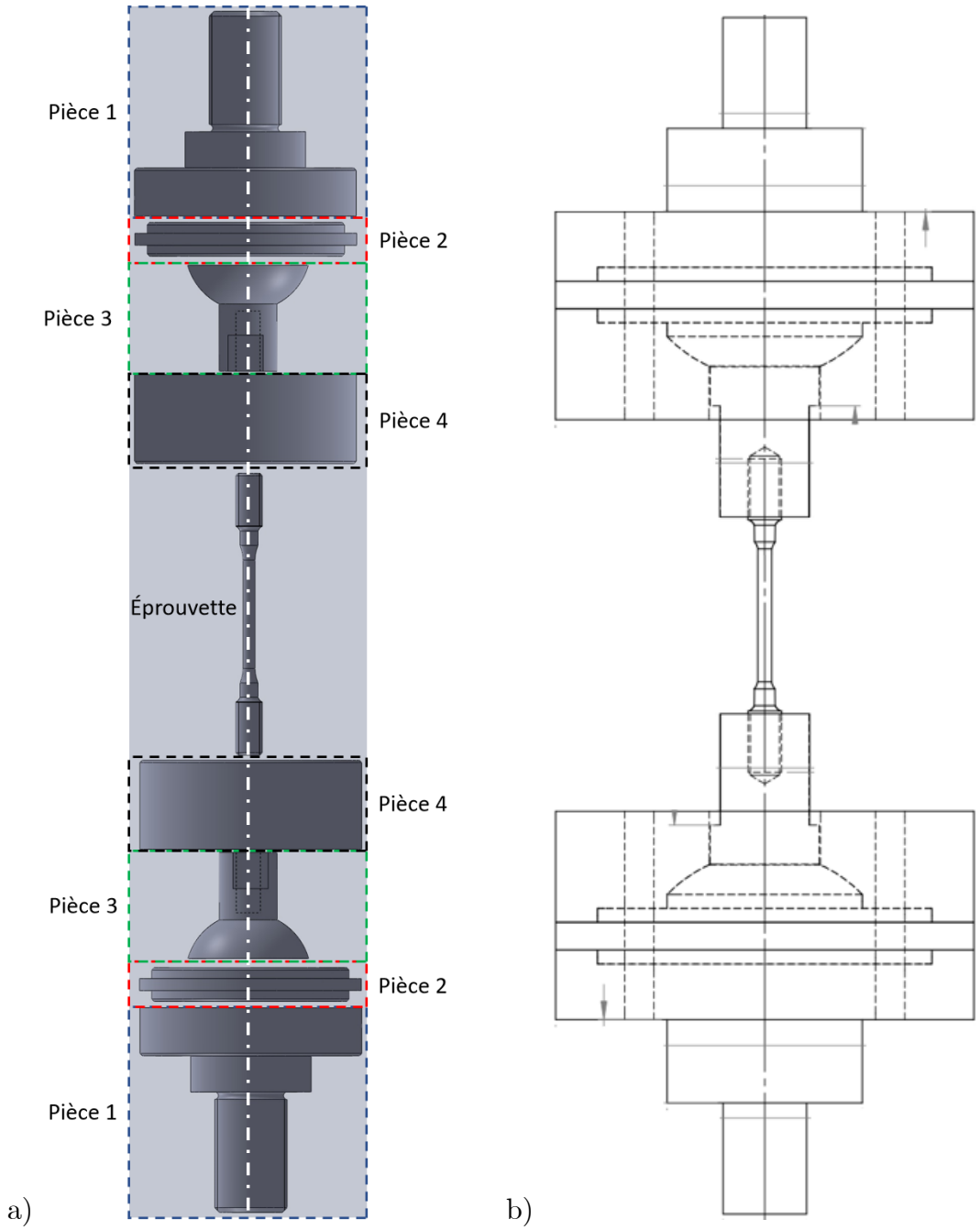


Figure B. 6 : vue de face du montage expérimental de fatigue composé des différentes pièces, **a)** pièces séparées et **b)** pièces assemblées.

En seconde partie sont montrées les différentes parties du boitier permettant l'apport d'électrolyte au contact de l'éprouvette de fatigue afin d'effectuer un chargement d'hydrogène par voie électrolytique in-situ au chargement de fatigue mécanique. Le boitier est constitué de deux parties, qui sont ensuite obtenue par fabrication additive de fils de PLA (acide polylactique).

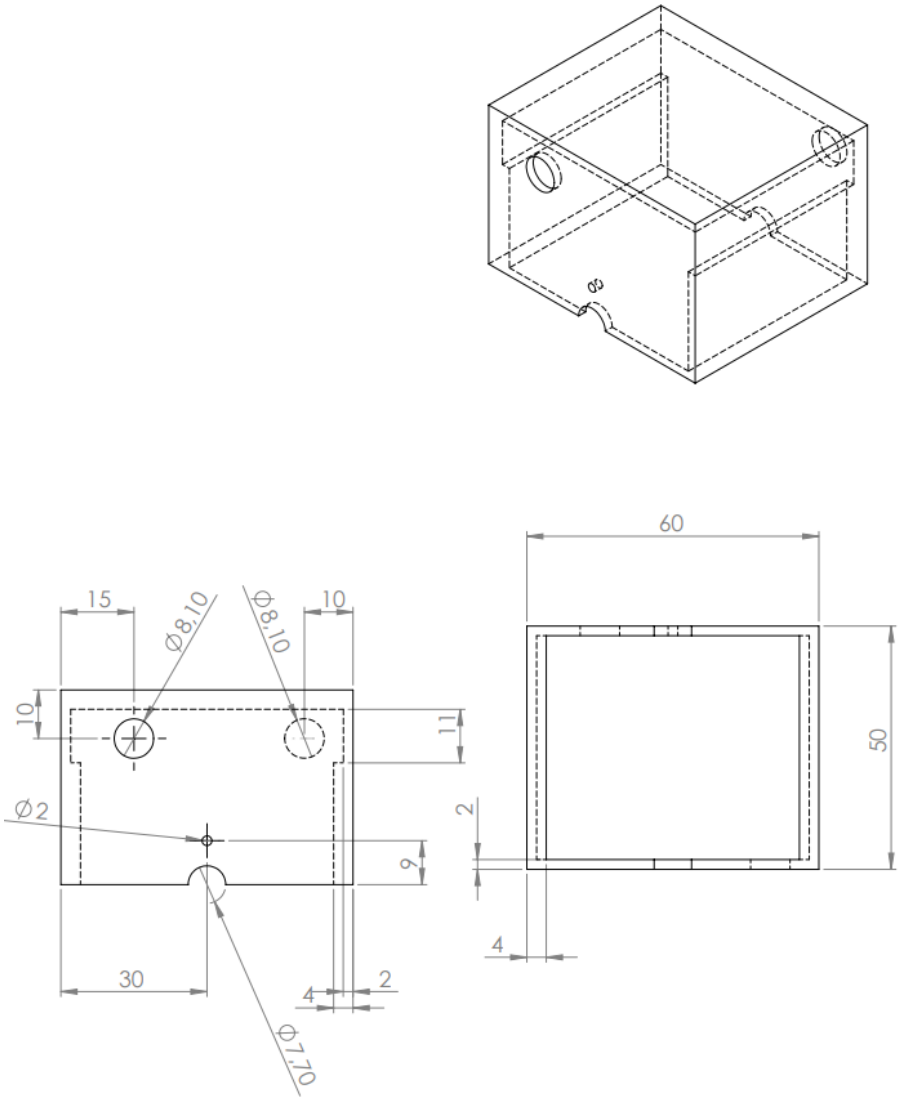


Figure B. 7 : mise en plan de la partie 1 du boitier électrolytique.

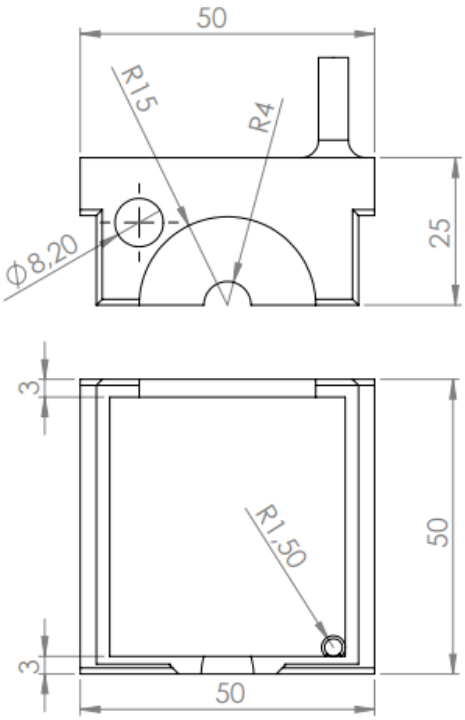


Figure B. 8 : mise en plan de la partie 2 du boitier électrolytique.

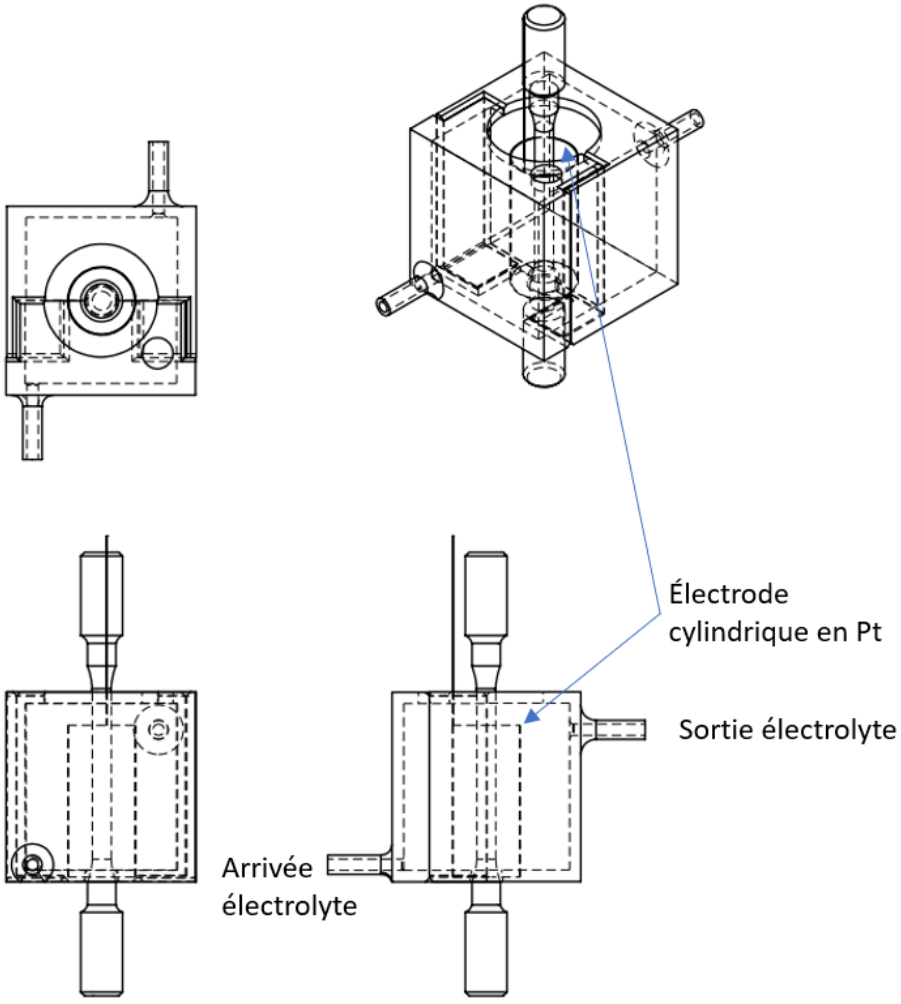


Figure B. 9 : mise en plan du montage expérimental : boitier électrolytique, éprouvette de fatigue et électrode cylindrique en Pt.

Annexe C : porte échantillon PVD-CO

Cette courte annexe montre la mise en plan des deux pièces constituants le support PVD conçu pour accueillir l'éprouvette de fatigue et pouvoir effectuer en simultané une croissance de film PVD sur l'éprouvette et des échantillons plats localisés au niveau des méplats sur la pièce 1. La pièce 2 permet l'entrainement de l'assemblage dans la machine PVD à configuration orthogonale PVD-CO, provoquant alors la rotation du support. Les pièces sont en acier inoxydable AISI 316L.

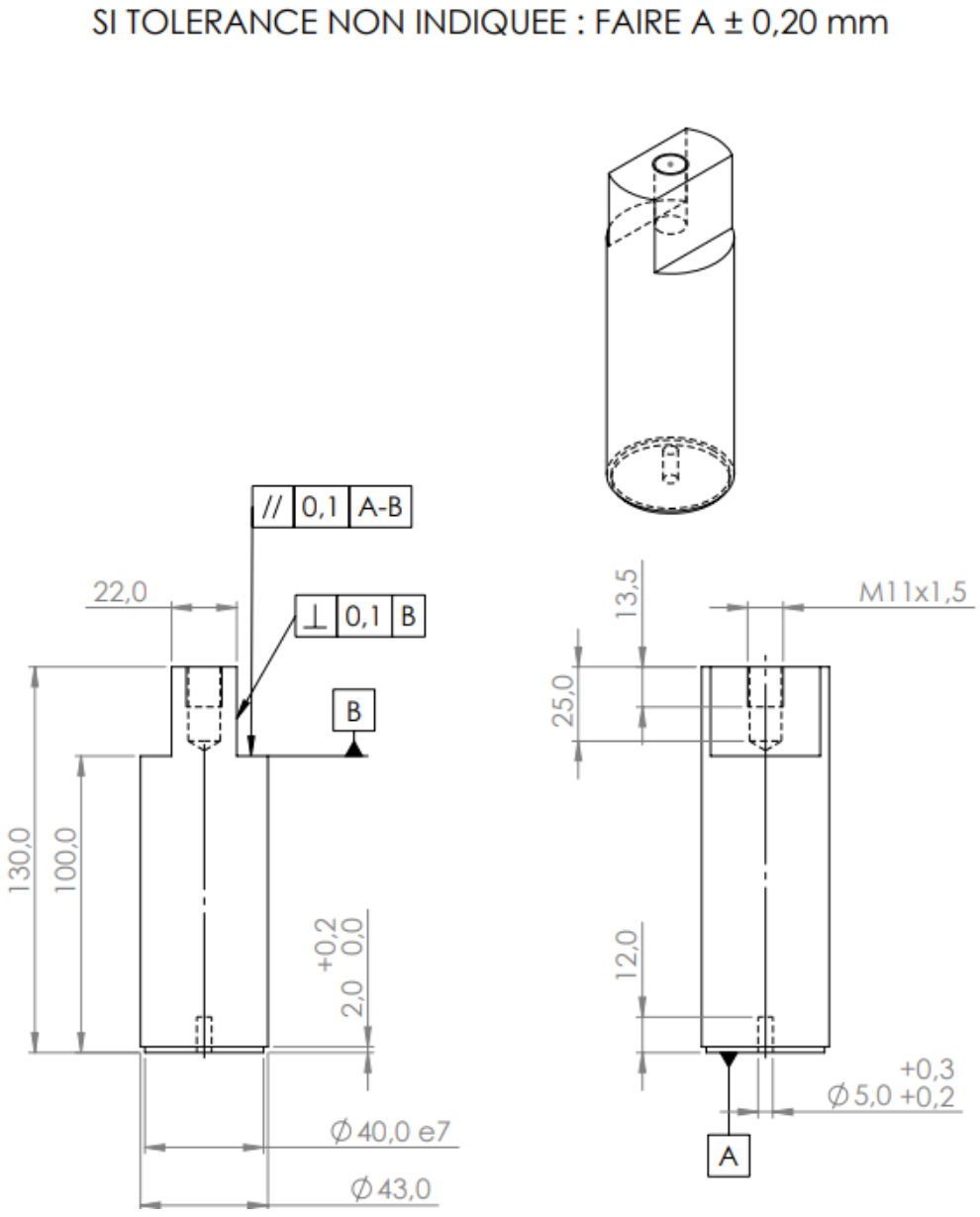


Figure C. 1 : mise en plan de la pièce 1, massive, du support PVD

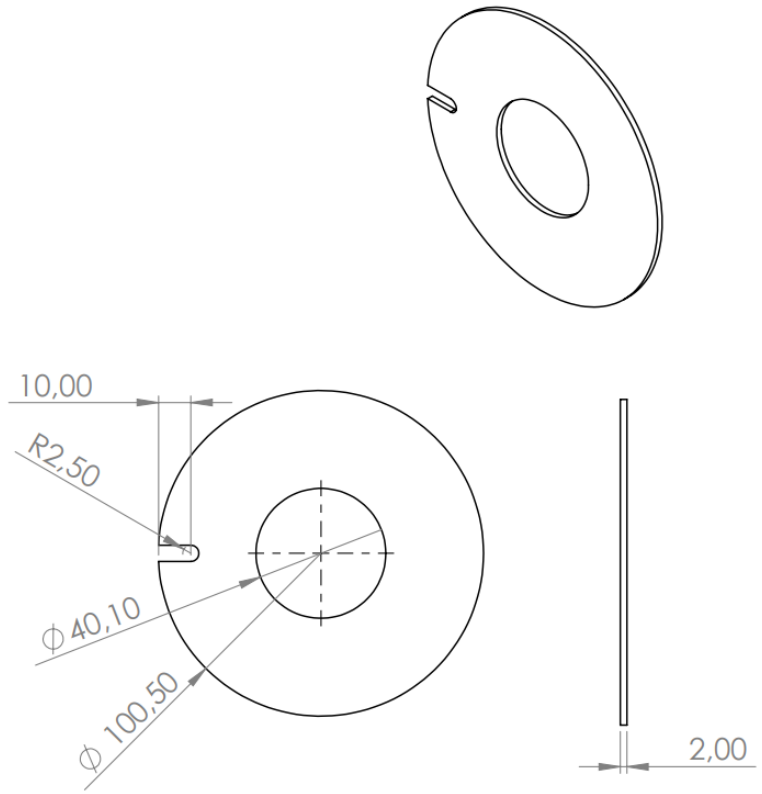


Figure C. 2 : mise en plan du disque creux, pièce 2, à souder à la pièce 1.

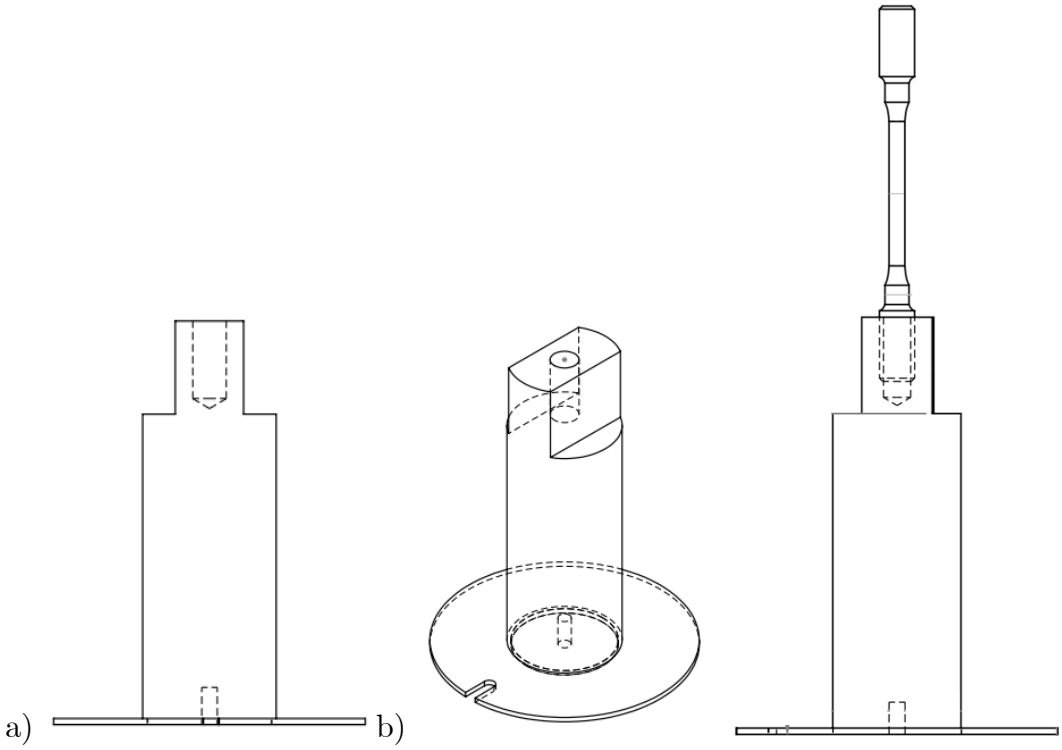


Figure C. 3 : vue schématique du support PVD **a)** de face, **b)** de côté et **c)** avec l'éprouvette cylindrique.

Annexe D : mesure d'hydrogène par voie électrolytique

L'**Annexe D** est consacrée à la présentation de la technique expérimentale de chargement et déchargement d'hydrogène par voie électrolytique. Ces essais ont été réalisés dans l'objectif d'effectuer des mesures de concentration d'hydrogène pour un matériau massif, typiquement l'acier API 5L X65 en l'absence et la présence d'un film protecteur barrière à hydrogène élaboré durant la thèse. Il s'agit d'une manière expérimentale d'évaluer l'efficacité de la barrière à hydrogène ainsi obtenue.

D. 1. La cellule électrochimique

Le chargement électrolytique ou électrochimique requiert une cellule électrochimique, qui est caractérisée par deux demi-réactions indépendantes, traduisant des modifications chimiques à chacune des électrodes. Un transfert d'espèces chargées (ions ou électrons) s'effectue à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. L'électrolyte est le milieu conducteur d'ion, et peut être aqueux, solide ou autre. Par conséquent, ce transfert créé une différence de potentiel à l'interface, qui est déterminant pour les capacités de la cellule.

Cette section a donc pour objectif de présenter le fonctionnement d'une cellule électrochimique ainsi que les réactions et demi-réactions correspondantes qui se produisent aux différentes électrodes. Ce sera fait en présentant l'électrolyse de l'eau et l'hydrolyse de l'eau, effectuée respectivement afin de forcer la production d'hydrogène gaz dans le milieu aqueux, et sa recombinaison – décrivant alors l'étape de chargement puis de déchargement.

D. 1. 1. Potentiel de fonctionnement de la cellule

D. 1. 1. 1. Potentiel théorique

Lors du transfert d'espèces chargées à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, l'adsorption et désorption de ces espèces perturbe la distribution des charges positives et négatives le long cette interface. Il se forme alors une double couche, du fait de l'accumulation de charges positives d'un côté de l'interface, tandis que les charges négatives s'accumulent de l'autre côté. Le potentiel qui s'établit à cette interface est critique et détermine la direction ainsi que les vitesses de transfert de charges **[170]**.

En outre, on définit le potentiel de travail, ou tension de cellule, mesurée en Volts (V), comme étant la somme algébrique de chaque potentiel d'interface dans la cellule électrochimique. Cette grandeur est étroitement associée aux changements d'énergie libre dans la cellule, et sa valeur théorique peut être déterminée par la thermodynamique électrochimique. Cela est possible du fait que les processus prenant place dans la cellule électrochimique sont réversibles, car inverser le courant inverse uniquement la réaction de la cellule sans produire de nouvelles réactions **[170]**. Dans ce cas, la variation d'énergie de Gibbs de la cellule est notée **[170-172]** :

$$\Delta G - nFE = 0 \qquad \text{Eq. D. 1}$$

Avec $\Delta G > 0$; n le nombre d'électrons échangés dans la réaction ; F la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$) et E la force électro-motrice (FEM) de la cellule, également appelée tension

thermodynamique ou tension à circuit ouvert (Open Circuit Potential, OCP en anglais) **[170]**. Cette grandeur est calculée par la différence de potentiels respectifs des électrodes des réactions de la cathode et de l'anode, qui peuvent tous deux être obtenus à partir des équations de Nernst correspondantes. Entre autres, on a :

$$E = E_{cathode} - E_{anode} \qquad \text{Eq. D. 2}$$

La valeur théorique de la FEM peut se calculer à l'aide de l'équation de Nernst comme suit :

$$E = E° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad \text{Eq. D. 3}$$

Dans laquelle E° représente le potentiel standard du couple rédox étudié ; a_{ox} et a_{red} correspondent aux activités de l'espèce chimique Ox et Red, respectivement **[170]**. Dans le cas de la thèse actuelle, on étudie le couple rédox H_2O/O_2 afin d'étudier l'électrolyse de l'eau. Il est possible de démontrer que le potentiel standard E° pour ce couple rédox donné vaut E° = 1,23 V **[171, 172]**. Ceci correspond alors au potentiel théorique de fonctionnement de la cellule électrochimique, lors d'un fonctionnement à l'équilibre.

Toutefois, expérimentalement, les conditions d'équilibre ne sont pas forcément atteintes en raison de limites concernant le mouvement des charges par exemple. Cela provoque l'apparition d'une surtension, valeur de potentiel supplémentaire à appliquer pour observer la réaction.

D. 1. 1. 2. Potentiel réel et surtension

En réalité, les réactions électrochimiques s'effectuent à des vitesses finies, cependant, des vitesses de réactions élevées sont souvent requises lors de l'application pratique. Les conditions qui en résultent font que la cellule s'écarte de l'équilibre et génère un surpotentiel, η, en Volts (V), qui éloigne le potentiel réel de la cellule E, de la valeur d'équilibre, E°. Ce surpotentiel s'exprime comme suit **[170]** :

$$\eta = E - E° \qquad \text{Eq. D. 4}$$

L'ampleur du surpotentiel dépendent de l'architecture de la cellule, forme et taille de l'électrode, température, etc. Les divers mécanismes de la réaction électrochimique peuvent être déclinés suivant différentes étapes **[170]** :

1- Le transport de masse : transport du réactif de l'électrolyte en volume vers la surface de l'électrode ;
2- Les conversions de surface précédant le transfert d'électrons ;
3- Transfert d'électrons à la surface de l'électrode ;
4- Conversions de surface après le transfert d'électrons ;
5- Transport de masse : transport du produit de la surface de l'électrode vers l'électrolyte en volume.

Parmi ces étapes, la plus lente détermine et contrôle la cinétique globale de la réaction. De plus, chacune des étapes peut contribuer au surpotentiel, qui peut être classé en surpotentiel ohmique(η_o), d'activation (η_a) et de concentration (η_c). Le surpotentiel réel dans la cellule correspond à la somme de ces trois contributions comme suit **[170]** :

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \qquad \text{Eq. D. 5}$$

Pour la suite, on ne détaillera que les surpotentiel ohmique et surpotentiel d'activation, où le surpotentiel de concentration est détaillé ici **[170]**.

Surpotentiel ohmique

Les cellules électrochimiques ont une résistance interne (R) qui comprend les résistances de divers composants tels que les électrodes et l'électrolyte, ce qui entraîne une surtension ohmique qui suit la loi d'Ohm, qui peut être notée comme suit **[170]** :

$$\eta_o = R\,i \qquad \text{Eq. D. 6}$$

Surpotentiel d'activation

Le surpotentiel d'activation est une différence de potentiel supérieure au potentiel d'équilibre nécessaire pour surmonter l'énergie d'activation afin de produire un courant spécifique. Ce surpotentiel est étroitement lié aux étapes 2 à 4 de la réaction de l'électrode et pourrait être causé par l'accumulation d'électrons en sa surface. Lorsque le transport de masse n'est pas l'étape la plus lente, et pour des surpotentiels d'activation élevés (positifs ou négatifs), il est possible de montrer que le surpotentiel d'activation η_a peut s'écrire suivant l'équation de Tafel **[170, 172]** :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF}\ln i = a + b\ln i \qquad \text{Eq. D. 7}$$

Le terme $a = \frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0$ correspond au surpotentiel pour une densité de courant unitaire ($1 mA/cm^2$) et $b = -\frac{RT}{\alpha nF}$ correspond à la pente de Tafel, i_0 est le courant d'échange, c'est-à-dire le courant anodique ou cathodique de la cellule dans des conditions d'équilibre, et α est le coefficient de transfert. Entre autres, la courbe de Tafel est obtenue pendant une polarisation cathodique, comme schématiquement présentée **Figure D. 1**.

Il est également possible de déterminer théoriquement le surpotentiel d'activation pour le couple redox H_2O/O_2 s'il est considéré un fonctionnement de la cellule isotherme, c'est-à-dire sans apport d'énergie au système par le biais d'un apport de chaleur. En d'autres termes, seule l'énergie électrique alimente le système. Dans ce cas, pour des conditions standards de pression et de températures, la valeur de tension à appliquer à la cellule pour dépasser son énergie d'activation est de $\frac{T\Delta S°}{2F} = 0{,}25\ V$ **[170-172]**.

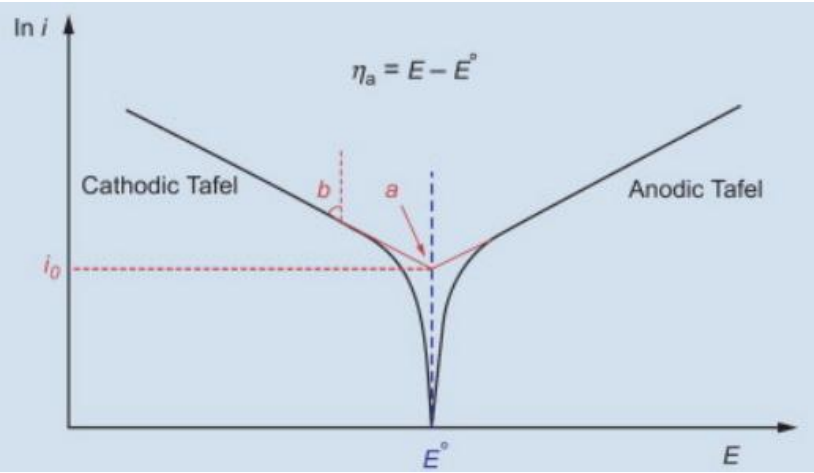


Figure D. 1 : représentation schématique d'une courbe de Tafel. Par Menictas et al. **[170]**.

Expérimentalement, la cellule électrochimique est alors constituée de deux électrodes séparées d'un électrolyte qui est le milieu conducteur des espèces. Comme suggéré par la courbe de Tafel, pour un couple redox considéré, les demi-équations qui opèrent seront différentes en fonction du potentiel de fonctionnement de la cellule électrochimique.

D. 1. 2. Réactions électrochimiques du couple redox H_2O/O_2

Une réaction électrochimique correspond à une réaction d'échange d'électrons prenant place à la surface d'un conducteur solide, appelé électrode. La réaction est associée à deux demi-équations prenant place à chaque électrode du montage. Lorsqu'une oxydation se produit à une électrode, cette dernière fonctionne en anode et elle capte des électrons provenant de l'espèce en solution. A l'inverse, lorsqu'une réduction se produit à une électrode, cette dernière fonctionne en cathode et elle cède des électrons à la solution. Aussi, dans le cas d'une oxydation prenant place au niveau de l'électrode de travail (cathode) une réduction utilisant la même intensité de courant est réalisée au niveau de la contre-électrode (anode).

D. 1. 2. 1. Production de l'hydrogène : électrolyse de l'eau

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, en appliquant un courant entre les deux électrodes et de par la présence de l'électrolyte, cela entraîne la décomposition de l'eau, processus que l'on appelle électrolyse de l'eau suivant la réaction suivante :

$$H_2O \rightarrow H_2 + {}^1/_2\, O_2 \qquad \text{Eq. D. 8}$$

La dissociation ou électrolyse de l'eau est caractérisée par une réaction de production d'oxygène sous forme gaz (Oxygen Evolution Reaction – OER) à l'anode et une réaction de production d'hydrogène gaz à la cathode (Hydrogen Evolution Reaction – HER). Lorsque la solution électrolytique est une solution aqueuse acide ou légèrement acide, les demi-équations sont les suivantes **[173]** :

OER : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ anode $E° = 1{,}23$ V vs RHE Eq. D. 9

HER : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ cathode $E° = 0$ V vs RHE Eq. D. 10

L'objectif dans notre cas est d'obtenir un chargement en hydrogène de la cathode. Cela signifie avoir une adsorption d'hydrogène dans son réseau cristallin, qui s'effectue par production d'ions H^+ à l'anode qui diffusent vers la cathode sur laquelle ils sont réduits en dihydrogène gaz (H_2). Dans le but de l'étude, il faut alors se placer à des valeurs de potentiels tels que les réactions HER et OER interviennent. La région HER se situe à des potentiels inférieurs de 0,05 V vs RHE (Reversible Hydrogen Electrode) : électrode qui a un potentiel nul pour la réaction H_2O/O_2 **[174]**.

En revanche, pour des valeurs de potentiels moins négatives, la réaction inverse se produit : il y a formation d'eau.

D. 1. 2. 2. Recombinaison de l'hydrogène : hydrolyse de l'eau

L'hydrolyse ou recombinaison de l'eau est décrite avec l'équation suivante :

$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{Eq. D. 11}$$

L'oxygène est réduit et se recombine en eau (Oxygen Reduction Reaction – ORR), réaction prenant place à la cathode. Une oxydation de l'hydrogène (Hydrogen Oxidation Reaction –

HOR) se produit à l'anode. Ces réactions sont nécessaires pour effectuer le déchargement en hydrogène, et s'opèrent suivant les demi-équations suivantes **[175]** :

ORR : $O_2 + 4e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$ cathode Eq. D. 12

HOR : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ anode Eq. D. 13

Afin de comprendre les gammes de potentiel à appliquer expérimentalement pour se placer dans des conditions optimales de production et adsorption d'hydrogène en milieu électrolytique, il faut premièrement se pencher sur l'aspect énergétique puis cinétique de la réaction, de l'adsorption et recombinaison de l'hydrogène en surface des électrodes.

D. 1. 3. Mécanismes d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène

La zone d'HER et OER constitue la plage de potentiels à appliquer pour être en condition optimale de production et d'adsorption d'hydrogène gaz à la cathode. Dans ce cas, il y a premièrement, la réduction d'un proton/ion hydronium au niveau de la surface du métal, décrit par l'équation de Volmer (Eq. D. 14). Ensuite, de l'hydrogène gaz se forme sur un site actif de la cathode, soit en impliquant de nouveau un transfert protonique, décrit par l'équation d'Heyrovsky (Eq. D. 15), soit par une recombinaison de deux protons adsorbés, décrit par l'équation de Tafel (Eq. D. 16) **[149, 174]** :

Volmer : $H_3O^+ + e^- + M \rightarrow MH_{ads} + H_2O$ Eq. D. 14

Heyrovsky : $MH_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$ Eq. D. 15

Tafel : $2MH_{ads} \rightarrow H_2$ Eq. D. 16

Ici, M traduit le métal de la cathode et MH_{ads} un atome d'hydrogène adsorbé sur un site actif du métal. Selon Popov, les valeurs de surtensions à appliquer au système dépendent des cinétiques de réactions de réduction d'ions hydroniums, recombinaison en hydrogène gaz et adsorption de l'hydrogène **[176]**. En d'autres termes, en fonction des valeurs de surtension appliquées expérimentalement – et dont la théorie a été évoquée précédemment – les cinétiques de réduction, recombinaison et adsorption seront modifiées.

Les paragraphes de cette section ont permis de présenter dans les grandes lignes le principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique, en étudiant le couple redox H_2O/O_2 employé dans les expériences pour la production d'hydrogène gaz (chargement) et sa recombinaison (déchargement). Dans la section suivante, on détaillera une méthode permettant de déterminer les quantités d'hydrogène afin de pouvoir mesurer la concentration d'hydrogène diffusant.

D. 2. Quantité et concentration d'hydrogène

D. 2. 1. Chargement électrochimique

Cette étape constitue la situation d'électrolyse de l'eau, voir section **D. 1. 2. 1**. Ce régime est caractérisé par la formation d'ions H^+ à l'anode, qui migrent dans l'électrolyte vers la cathode sur laquelle ils sont réduits en H_2 (g). Cela s'accompagne d'un échange d'électron, donc d'un courant qui peut être mesuré. Au cours du chargement, pour un temps donné τ_{exp}, le courant cathodique I_{cath} est mesuré continuellement pour une valeur de potentiel constant. La quantité d'hydrogène produite peut être déterminée à l'aide de l'équation Eq. D. 17 **[12]**. Algébriquement, cela revient à calculer l'aire sous la courbe, comme schématisé **Figure D. 2**.

$$Q_H^{ev} = \int_0^{\tau_{exp}} I_{cath}(\tau)d\tau \qquad \text{Eq. D. 17}$$

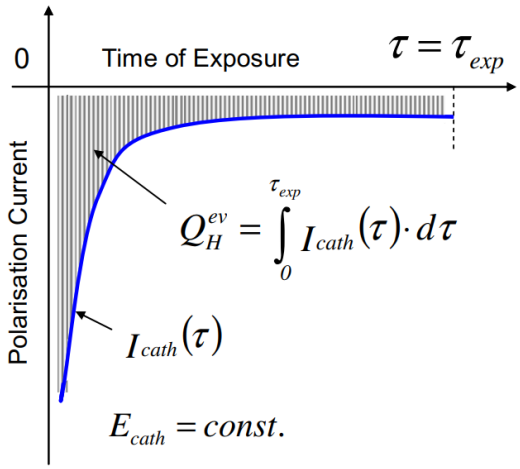


Figure D. 2 : représentation schématique de la courbe de chargement cathodique. Par Capelle et al. **[12].**

D. 2. 2. Déchargement électrochimique

A l'issue du chargement, présenté précédemment, on effectue le déchargement. Cette étape constitue la réaction inverse à celle précédente, dénommée hydrolyse de l'eau, voir section **D. 1. 2. 2**. Au cours de cette réaction, il est possible de mesurer le courant anodique I_{an} au cours du temps de décharge τ_{dis}. La quantité d'hydrogène mesurée Q_H^{des} correspond à la quantité d'hydrogène qui a désorbé, et se détermine à l'aide de l'équation **[12]** :

$$Q_H^{des} = \int_0^{\tau_{dis}} [I_{an}(\tau) - I_{ref}(\tau)]d\tau = \int_0^{\tau_{dis}} I_{an}(\tau)\, d\tau - \int_0^{\tau_{dis}} I_{ref}(\tau)\, d\tau \qquad \text{Eq. D. 18}$$

Le courant I_{ref} correspond au courant anodique mesuré lors d'un déchargement pour un échantillon de référence, c'est-à-dire qui n'a pas été chargé en hydrogène. On supposera cette grandeur égale pour tous les échantillons, qui ont été élaborés dans des conditions similaires. Si on calcule algébriquement l'aire sous la courbe, **Figure D. 3** alors il est possible de déterminer la quantité d'hydrogène mobile qui a été absorbée pendant l'étape de chargement, et qui a désorbé pendant l'étape de déchargement (en retirant l'hydrogène initial, indiqué par I_{ref}).

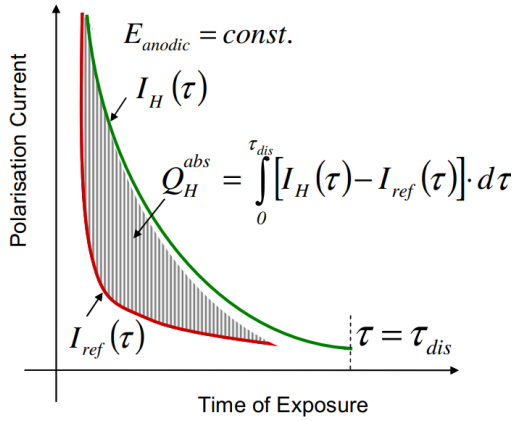


Figure D. 3 : représentation schématique de la courbe de déchargement par polarisation anodique. Par Capelle et al. **[12].**

D. 2. 3. Concentration d'hydrogène diffusant

Lors du chargement, parmi la quantité d'hydrogène produit au niveau de l'anode, seule une fraction est adsorbée au niveau de la cathode et y diffuse. Lors du déchargement, seul l'hydrogène ayant désorbé est mesuré. A partir des réactions décrites dans les paragraphes précédents, la concentration d'hydrogène diffusant C_H peut être évaluée à l'aide de la formule suivante **[12]** :

$$C_H = \frac{Q_H^{des}}{zFv} \qquad \text{Eq. D. 19}$$

Avec z le nombre d'électron échangé lors de la réaction globale et v le volume spécifique de l'échantillon.

A noter toutefois que les énergies mises en jeu lors du déchargement électrochimique sont moins importantes que celles obtenues par exemple par TDS qui permettent d'obtenir la quantité totale d'hydrogène désorbé, et en contrôlant les températures de chauffe, d'obtenir la quantité d'hydrogène diffusible, piégé et fortement piégé **[149, 177]**. En revanche, à notre meilleure connaissance, aucune donnée relative aux énergies induites par la polarisation anodique pouvant dépiéger ou non l'hydrogène n'est disponible, d'où notre hypothèse de considérer uniquement les quantités d'hydrogène diffusant.

Les paragraphes de cette section ont montré la démarche expérimentale permettant de mesurer les quantités d'hydrogène et de déterminer la concentration d'hydrogène diffusant. Cela s'effectue principalement en mesurant le courant cathodique (chargement) ou anodique (déchargement). Ceci peut être effectué en utilisant un montage classique à 3 électrodes.

D. 3. Montage électrochimique et défis expérimentaux

Cette section présente le montage expérimental mis en place pour les mesures de concentration d'hydrogène par voie électrochimique, ainsi que les manipulations effectuées et les défis rencontrés.

D. 3. 1. Montage à 3 électrodes

Le chargement électrolytique ou électrochimique requiert une cellule électrochimique, qui est un système composé de deux électrodes : anode et cathode, reliées par un générateur de courant continu et séparées par un électrolyte, qui est un milieu conducteur d'ions **[172]**. Une troisième électrode, dite de référence, peut être ajoutée au système. Elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail (cathode) sans y faire passer de courant, afin de suivre avec précision les valeurs et changements de potentiel de l'électrode de travail. De la même manière, le courant qui s'établit entre la cathode et l'anode est alors mesuré.

Dans le cas d'un électrolyte en solution aqueuse, la cellule fonctionne en appliquant une différence de potentiel entre la cathode et l'électrode de référence par le biais d'un potentiostat (générateur de tension), comme schématisé **Figure D. 4 a)**.

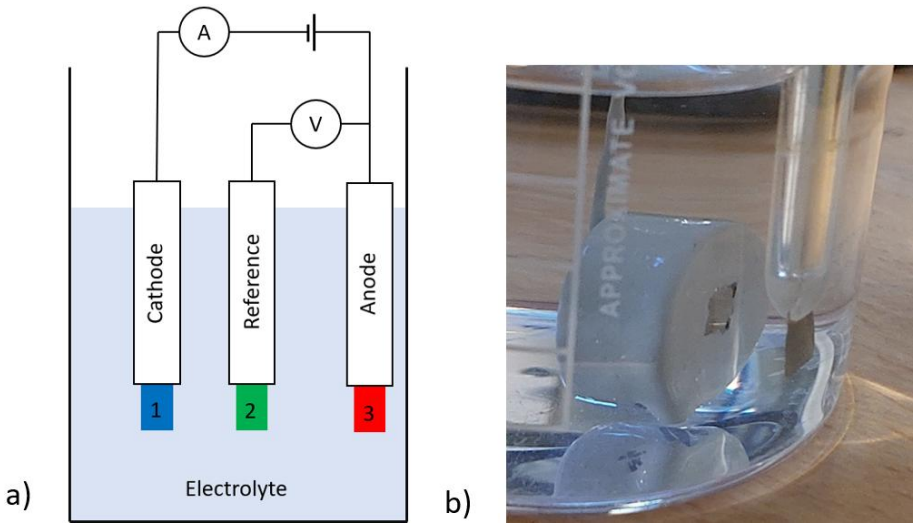


Figure D. 4 : a) représentation schématique d'un montage à 3 électrodes, dans la situation d'un électrolyte aqueux acide ou basique et **b)** photographie du montage.

Dans notre cas, l'anode est une contre-électrode en platine et l'électrode de référence est au calomel saturé en chlorure de potassium KCl. Le potentiostat utilisé est référencé Bio-Logic SA VMP **[178]** utilisant une interface EC-Lab® afin de programmer les consignes selon les besoins de l'utilisateur. Les différentes électrodes sont branchées à cet appareil. Durant toutes les manipulations, une distance constante entre la cathode et l'anode égale à 10 mm est conservée, **Figure D. 4 b)** à l'aide d'un petit support imprimé en 3D et positionné en haut du bécher. La solution électrolytique utilisée pour le chargement est le NS4 (Natural Soil Solution n°4), dont la composition chimique est présentée **Tableau D. 1**, et la solution électrolytique pour le déchargement est de la soude NaOH.

Tableau D. 1 : composition chimique du NS4 **[12]**.

Composition chimique du NS4 (g/L)			
$NaHCO_3$	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$
0,483	0,12	0,137	0,131

D. 3. 2. Préparation des échantillons

Une première étape de polissage est effectuée au préalable pour les échantillons en acier non revêtu, puis un fil en acier est soudé afin d'assurer la connexion électrique avec le potentiostat. Afin de conserver une surface d'échange identique entre l'anode (Pt) et la cathode (matériau à charger), il est nécessaire d'appliquer une peinture isolante à la totalité de l'échantillon, excepté une zone qui constituera la zone exposée. Il faut donc isoler cette partie, qui a été fait en la recouvrant d'une pastille en scotch papier, puis appliquer la peinture époxy (PRIMEPOX et METALPOX) en deux étapes. A noter qu'il faut attendre 24 h entre la 1ère et 2ème couche, puis 48 h avant toute manipulation électrochimique. Une fois le temps écoulé, le scotch papier est retiré pour révéler la surface à charger. Pour assurer une répétabilité du retrait du scotch en papier, une languette en aluminium y est collée avant toute étape de peinture. La surface exposée correspond donc à celui du scotch, qui est égale à celle de l'électrode en Pt, **Figure D. 4 b)**.

D. 3. 3. Potentiel de fonctionnement

Une fois les échantillons prêts, la première étape consiste à effectuer une polarisation cathodique permettant d'obtenir les droites de Tafel, afin de déterminer le potentiel de corrosion du matériau et se positionner en travaillant dans la branche cathodique pour le chargement et la branche anodique pour le déchargement (ou mesure).

Pour cela, la première étape consiste à ajouter un débit de diazote N_2 pendant 30 minutes dans la solution afin d'éliminer l'oxygène présent dans la solution qui pourrait perturber la mesure et qui constitue un élément parasite dans la réaction. Ensuite, l'échantillon est laissé 1h à circuit ouvert (OCP) afin de stabiliser le système et mesurer la tension qui s'y fait naturellement E_{OCP}. Ensuite, une rampe de 50 mV/s est imposée en balayant d'un potentiel environ 200 mV inférieur à E_{OCP} vers un potentiel plus élevé. Un exemple de droites de Tafel est présenté **Figure D. 5** pour le substrat nu en acier API 5L X65 en bleu et le film CC-3 (configuration colinéaire) de (Ti,Al)N. Le potentiel de corrosion se détermine graphiquement au point séparant les deux branches anodiques et cathodiques. Il vaut respectivement -0,71 V pour l'acier API 5L X65 et -0,35 V pour le film X65_CC-3 dans une solution électrolytique NS4 à température ambiante. Des résultats similaires sont obtenus dans la littérature pour d'autres nuances d'acier bas carbone **[179-181]** et pour des films (Ti,Al)N **[182]**. Un potentiel de corrosion supérieur (moins négatif) du film de (Ti,Al)N par rapport au substrat en acier API 5L X65 indique que le film améliore la résistance à la corrosion du substrat en acier lorsque déposé sur celui-ci.

A noter que l'obtention des droites de Tafel est un processus destructif qui altère l'état de surface de l'échantillon. En cette raison et compte tenu d'un nombre limité d'échantillons possédant un film protecteur (Ti,Al)N, la valeur du potentiel de corrosion de -0,35 V a été considérée égale pour tous les films de l'étude. L'étape de chargement doit s'effectuer à des potentiels correspondant à la branche cathodique, qui se situe sur la partie gauche de chaque courbe de Tafel. Ainsi, à partir de la **Figure D. 5**, une question relative au choix du potentiel de fonctionnement se pose : est-il préférable de choisir un potentiel de corrosion fixe pour un échantillon en acier tout comme un échantillon revêtu de (Ti,Al)N ou bien est-il préférable d'avoir une valeur différente pour les deux situations, en choisissant un décalage fixe vis-à-vis du potentiel de corrosion pour avoir des conditions similaires de chargement ? Dit autrement, faut-il travailler à -x V pour les deux matériaux, ou bien à $E°_{X65}$ – y V et $E°_{(Ti,Al)N}$ – y V pour respectivement l'acier et le (Ti,Al)N ? Malgré différentes recherches, aucune réponse n'a été obtenue à ce sujet. Par conséquent, pour le reste des travaux, il a été choisi d'effectuer les essais à un potentiel fixe, indépendamment du matériau exposé à l'hydrogène. Le potentiel de fonctionnement de la cellule doit favoriser la dissociation de la molécule d'eau, soit le régime HER comme exposé section **D. 1. 2. 1** de la présente **Annexe D**. Ainsi, un potentiel de fonctionnement de -2 V a été premièrement choisi, en suivant les préconisations de Lakdhar et al. **[11]**.

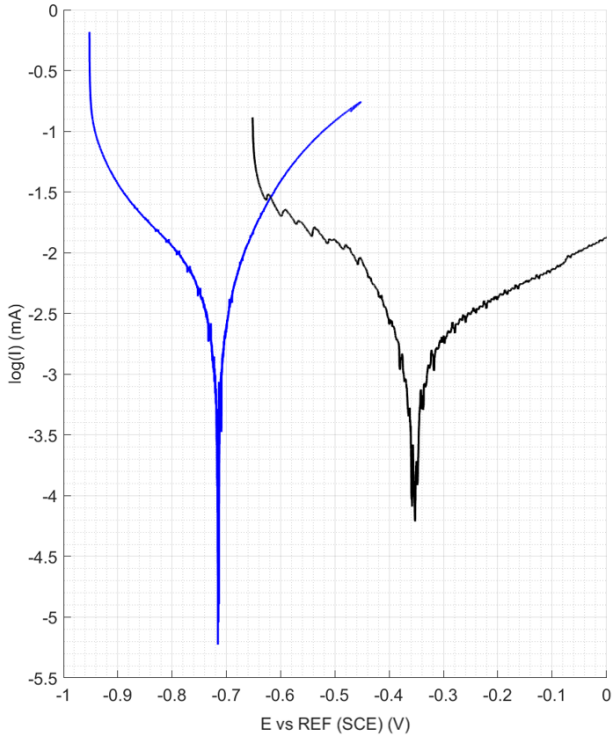


Figure D. 5 : droites de Tafel de l'acier API 5L X65 (bleu) et d'un film (Ti,Al)N, condition X65_CC-3 (noir).

D. 3. 4. Défis expérimentaux : précipitation d'une couche d'oxyde

D. 3. 4. 1. Identification des oxydes

Différents essais de chargement et déchargement ont été réalisés à -2 V pour le substrat en acier API 5L X65, et ce pour différent temps de chargement allant de 1 min à 20 heures. Toutefois, les résultats ne seront pas présentés ici, car considérés erronés en raison de la précipitation d'oxydes se développant à la surface du substrat et qui altère les cinétiques d'adsorption/désorption de l'hydrogène. Cette précipitation a été premièrement mise en évidence lors d'une tentative de chargement d'un film (Ti,Al)N déposé sur l'acier et obtenu à l'aide de la machine PVD à configuration colinéaire (PVD-CC). Une délamination progressive du film a été observée macroscopiquement durant le processus de chargement, provoquant alors son arrêt. Les clichés MEB présentés **Figure D. 6** exposent la délamination du film (Ti,Al)N au cours d'un chargement d'hydrogène par voie électrolytique en utilisant une solution électrolytique de NS4 à -2 V pendant 6h. Au niveau de la **Figure D. 6 b)**, les traits blancs représentent l'interface entre le substrat en acier et le film (Ti,Al)N. L'interface entre le substrat et le film, visible sur la **Figure D. 6 b)**, met en évidence une séparation du film suivant les rayures de polissage du substrat. Par ailleurs, la surface de l'acier et celle du film (Ti,Al)N sont fortement altérées, présentant des structures micrométriques en forme de parallélépipèdes et d'aiguilles **Figure D. 6 c)**.

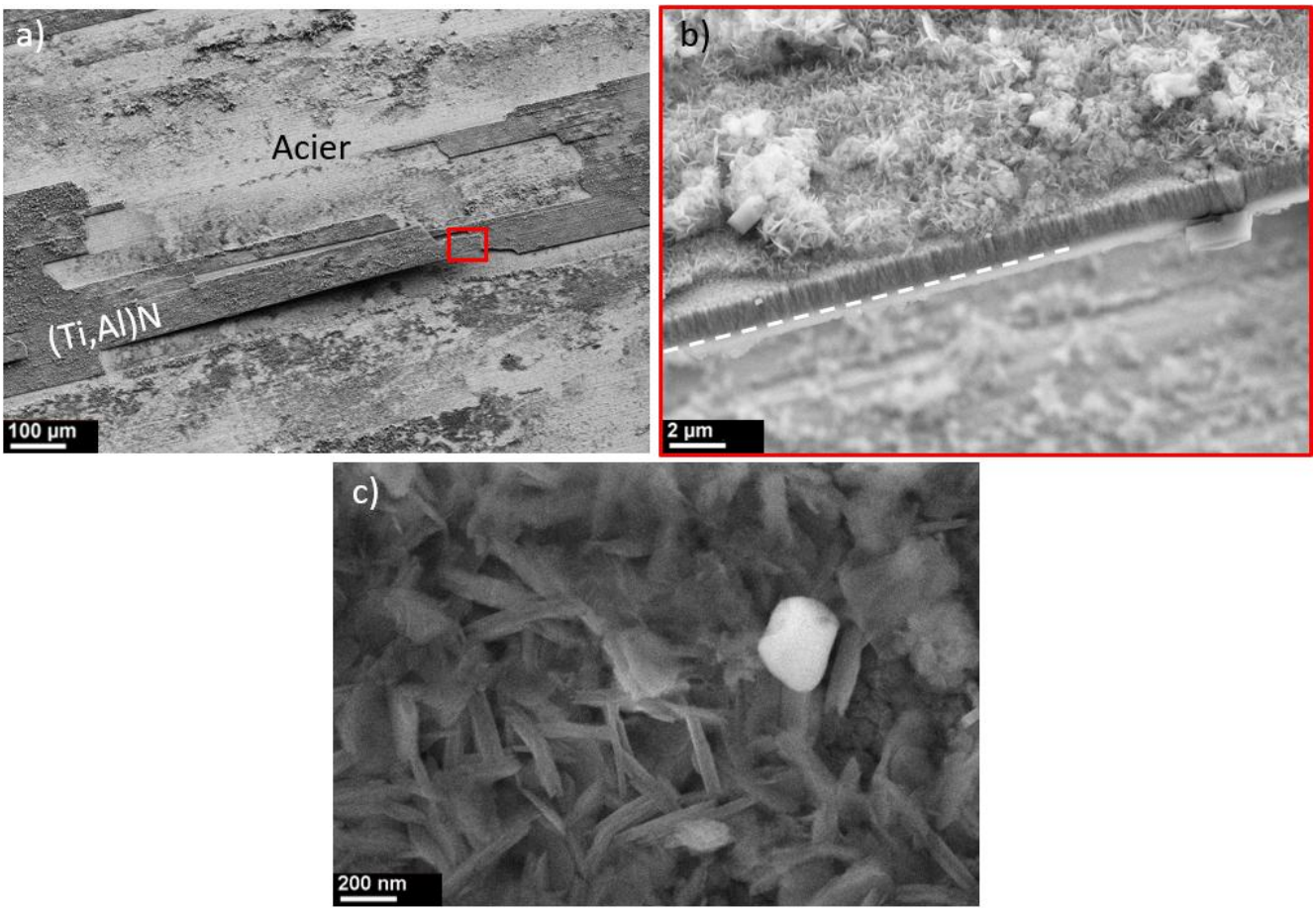


Figure D. 6 : clichés MEB illustrant la délamination du film (Ti,Al)N déposé sur un acier API 5L X65 après chargement de 6h à -2 V dans une solution NS4 **a)** à faible grossissement ; **b)** à grossissement moyen et **c)** à fort grossissement. Film (Ti,Al)N : condition X65_CC-1. Echantillons inclinés à 30° pour les clichés **(a-b)**.

La **Figure D. 7** présente différentes cartes EDX colorées par élément chimique. En comparant la carte de l'oxygène, du calcium et du magnésium, il est possible de conclure quant à la présence d'oxydes de calcium et de magnésium localisés sur la surface du film (Ti,Al)N à l'issue du chargement électrolytique. Une étude similaire a été menée pour un chargement électrolytique à -2 V pendant 6h de l'acier API 5L X65 et les cartes EDX sont présentées **Figure D. 8**. D'après les données littéraires dans l'article de revue de Carré et al. **[183]**, ces oxydes sont du carbonate de calcium $CaCO_3$ et de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et qui indiquent la précipitation d'un dépôt calco-magnésien. La précipitation de tels oxydes provient respectivement de la présence du $CaCl_2$ et du $MgCl_2$ présent dans la solution électrolytique (voir **Tableau D. 1**).

En comparant, **Figure D. 8**, la forme géométrique de cubes/parallélépipèdes des oxydes avec ceux présentés **[183]**, on en déduit que l'on observe une précipitation de carbonate de calcium $CaCO_3$ sous forme de calcite. Les oxydes $CaCO_3$ **Figure D. 7** comprennent également de la vatérite, marquée un aspect plutôt globulaire. Les formes d'aiguilles pourraient être à la fois de l'aragonite, $CaCO_3$, ou bien du $Mg(OH)_2$, la proportion d'hydroxyde de magnésium étant supérieure en raison d'une intensité plus importante pour l'élément Mg que pour le Ca, voir **Figure D. 7**.

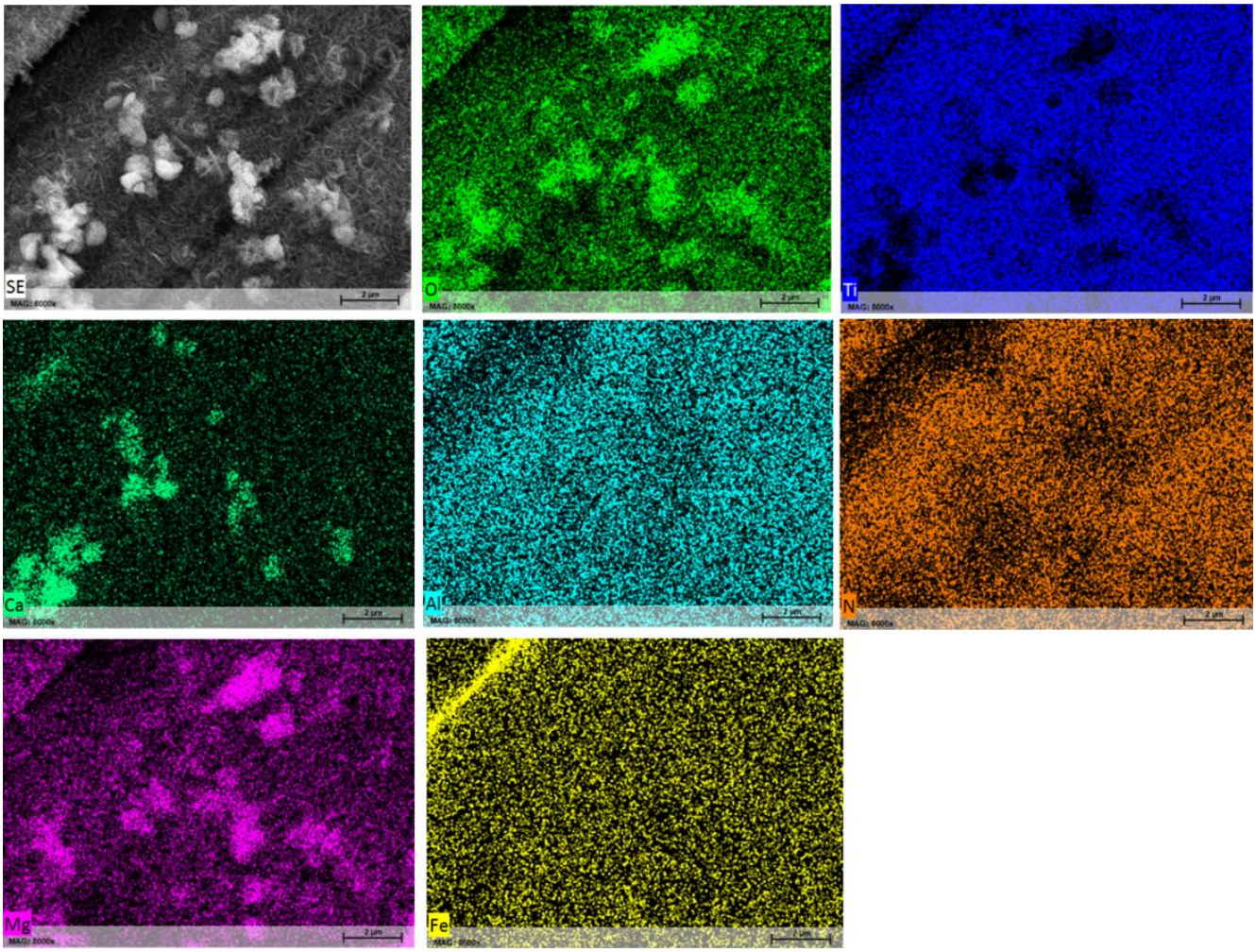


Figure D. 7 : cartographies EDX illustrant la répartition des éléments chimiques et démontrant la présence d'oxydes de calcium et de magnésium à la surface du film (Ti,Al)N déposé sur de l'acier API 5L X65.

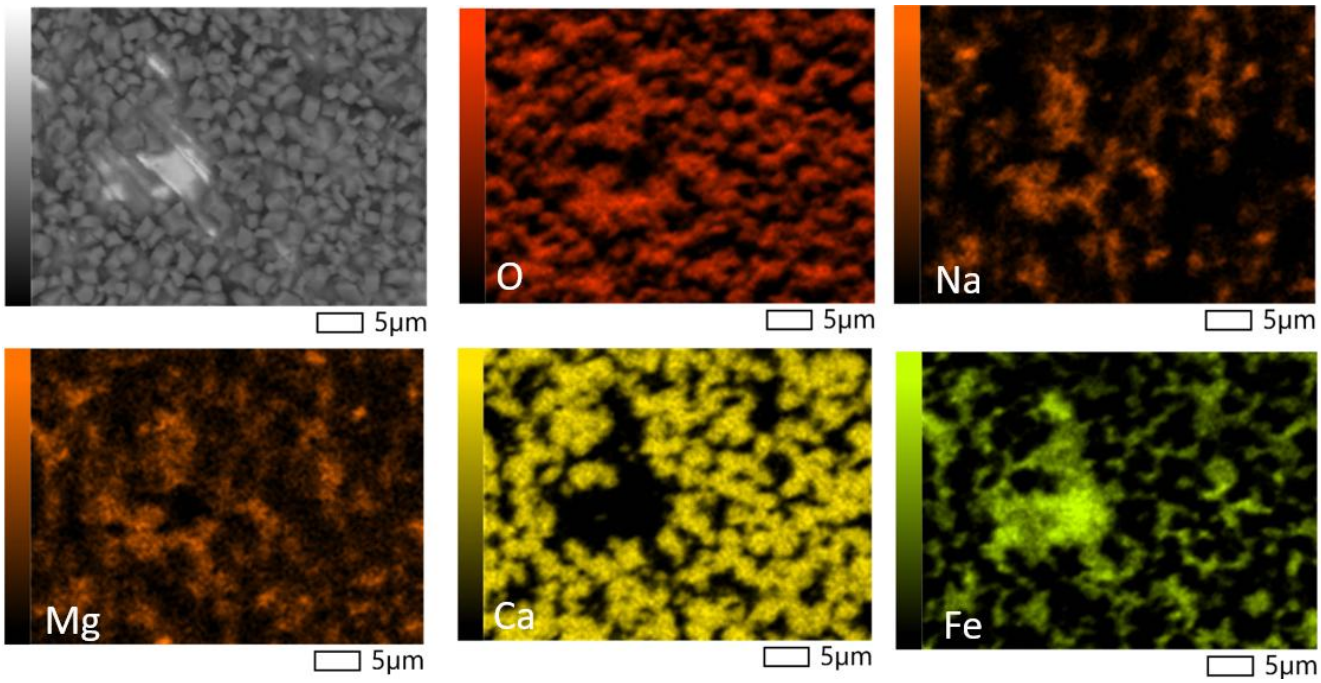


Figure D. 8 : cartographies EDX illustrant la répartition des éléments chimiques et démontrant la présence d'oxydes de calcium et de magnésium à la surface de l'acier API 5L X65.

Au niveau de la **Figure D. 7**, les cartes EDX du titane (Ti), aluminium (Al) et azote (N) montrent la présence du film (Ti,Al)N et la carte du fer (Fe) illustre l'effet de pénétration des particules appelé « poire d'interaction » : du signal du substrat est mesuré. L'absence de signal sur la partie supérieure gauche de la carte EDX du fer montre une absence de film protecteur localement, traduisant sa délamination.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence que le processus de chargement d'hydrogène par voie électrolytique s'accompagne de la précipitation d'oxydes localisée à la surface de la cathode en travaillant à une polarisation de -2 V. Cet effet devient d'autant plus marqué que la durée de chargement augmente.

Différents oxydes ont été observés à la surface d'échantillons en acier API 5L X65, même protégés par le film de (Ti,Al)N lorsqu'exposés à un chargement d'hydrogène par voie électrolytique à -2 V pendant 6h. Ces oxydes correspondent à la précipitation de carbonate de calcium $CaCO_3$ et d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, et proviennent des conditions de chargement en présence de, respectivement, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ contenus dans la solution électrolytique NS4. La présence de ces deux oxydes est typique d'une formation d'un dépôt calco-magnésien. En revanche, un tel composé modifie les cinétiques d'adsorption et désorption d'hydrogène durant les manipulations.

La présence d'un tel dépôt calco-magnésien perturbe la cinétique de déchargement, cette dernière présentant une perméabilité différente de celle de l'acier API 5L X65, ce qui fausse les mesures des quantités d'hydrogène absorbées. Face à ce problème, différentes solutions ont été étudiées et testées, comme décrit dans les paragraphes suivants.

D. 3. 4. 2. Montage à 2 cellules

L'emploi de ce dispositif expérimental repose sur l'hypothèse que l'oxygène présent dans la solution électrolytique est le problème principal causant l'oxydation, et qu'il doit donc être éliminé. Comme exposé Eq. D. 9 section **D. 1. 2. 1,** la réaction d'électrolyse de l'eau, produisant des ions H^+ à l'anode, s'accompagne d'un dégagement de O_2 à cette électrode. Pour cette raison, un débit constant de N_2 est injecté dans la cellule électrochimique. L'objectif est de favoriser la production d'ions H^+ à l'anode, qui diffusent dans l'électrolyte (milieu conducteur d'ion) jusqu'à atteindre la cathode où les ions H^+ se recombinent en $H_2(g)$. Un autre milieu conducteur tel qu'un pont salin peut être employé, favorisant le transport des ions sans diffusion d'oxygène, empêchant alors d'éventuelles réactions d'oxydations. Ainsi, deux cellules électrochimiques sont connectées par un pont salin en agar-agar afin de maintenir le transport d'ions entre les deux électrodes, et dont le principe est schématisé **Figure D. 9 a)** accompagné du montage expérimental **Figure D. 9 b)**.

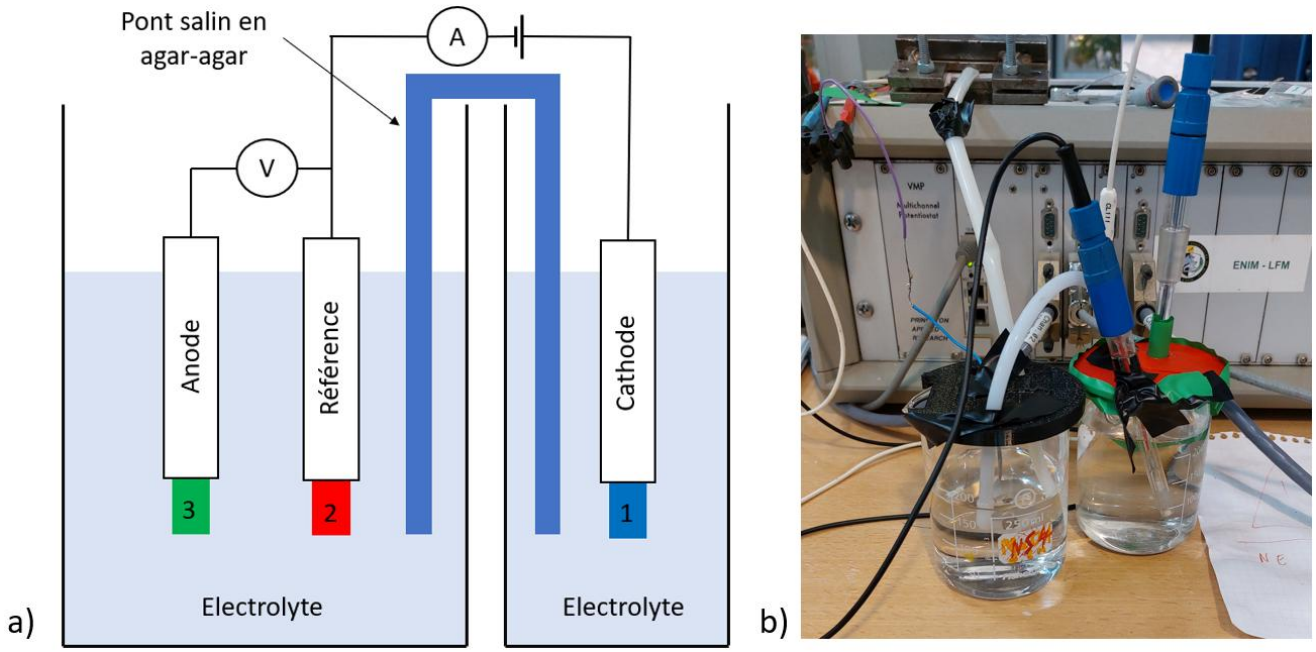


Figure D. 9 : montage expérimental à 2 cellules reliées par un pont salin en agar-agar **a)** représentation schématique et **b)** photographie.

Ce montage expérimental devrait permettre de résoudre la problématique d'oxydation. Toutefois, au cours des essais, aucune quantité d'hydrogène n'est mesurée lors du déchargement, indiquant l'absence d'hydrogène adsorbé à la cathode durant le chargement. Par conséquent, une alternative a été étudiée.

D. 3. 4. 3. Seuil critique d'oxygène initial dans la solution électrolytique

La **Figure D. 10** illustre les courbes de Tafel obtenues pour l'acier API 5L X65 après une étape optimisée de bullage au N_2, visant à éliminer l'oxygène résiduel de la solution électrolytique. Ces courbes résultent de la polarisation cathodique de l'échantillon, où la réaction dominante dans la branche cathodique est l'électrolyse de l'eau (Eq. D. 8), tandis que la branche anodique est régie par l'hydrolyse de l'eau (Eq. D. 11). Le courant mesuré provient principalement de ces réactions, bien que des réactions parasites liées à des constituants indésirables puissent également générer un signal mesurable, affectant ainsi l'interprétation des résultats.

L'oxygène présent dans l'électrolyte réagit durant l'électrolyse, influençant le coefficient de la branche cathodique β_c. Pour que l'électrolyse de l'eau soit correctement réalisée, β_c doit être inférieur à 0,12 V/décade, en prenant la pente suffisamment loin du potentiel de corrosion. De nombreuses opérations de bullage au N_2 ont donc été menées en ajustant le débit et la durée, afin de minimiser la concentration d'oxygène et d'atteindre un coefficient β_c satisfaisant. La valeur de β_c est déterminée graphiquement à partir de la pente des droites en pointillés rouges (**Figure D. 10**), avec une valeur typique de 0,11 V/décade après un bullage de 30 minutes, ce qui garantit un environnement électrochimique optimisé avant l'insertion des échantillons dans l'électrolyte.

Pendant le chargement en hydrogène, un bullage continu de N_2 est maintenu, toutefois à un débit réduit afin d'éviter toute perturbation des mesures de courant par les bulles de gaz. Pour améliorer l'efficacité de cette étape, de petits trous ont été percés dans le tube d'arrivée de N_2, permettant un flux régulier tout en limitant la taille des bulles. Cette précaution est essentielle, car l'électrolyse de l'eau génère simultanément des ions H^+ à l'anode et du dioxygène O_2 (g),

qui doit être efficacement évacué (Eq. D. 9) afin de limiter l'oxydation de l'échantillon. Toutefois, la mise en œuvre de ce processus reste complexe, notamment en raison des contraintes imposées par le matériel utilisé (bécher, support imprimé en 3D, étanchéité au scotch), ce qui limite la précision et la reproductibilité des conditions expérimentales.

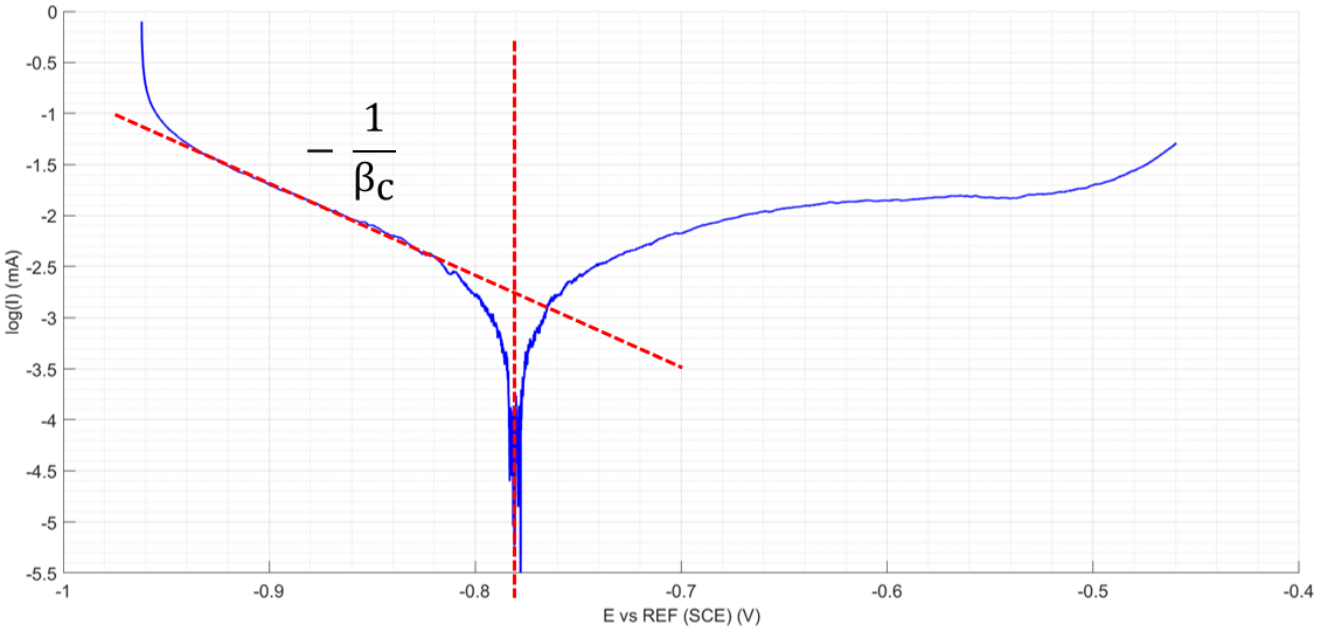


Figure D. 10 : droites de Tafel de l'acier API 5L X65 (bleu) et du calcul de la pente de la branche cathodique βc.

Il est possible de contrôler et limiter la présence d'oxygène initial dans la solution électrolytique en testant différentes conditions de bullage de N_2, puis en effectuant une polarisation cathodique afin de déterminer la valeur du coefficient de la branche cathodique β_c. Toutefois, aucune mesure en temps réel de l'oxygène présent durant le chargement, et potentiellement crée durant celui-ci, n'est accessible.

D. 3. 5. Chargement et estimation de la barrière à hydrogène

A noter que pour la suite des manipulations de chargement d'hydrogène par voie électrolytique, le potentiel de travail de la cellule a été fixé à -1 V afin de minimiser la sévérité du chargement et la précipitation du dépôt calco-magnésien durant le processus. La **Figure D. 11** présente l'évolution de la quantité d'hydrogène désorbé pour différents temps de chargement pour l'acier API 5L X65, cercles bleus. De plus, les triangles oranges correspondent aux situations d'acier protégé par un film de (Ti,Al)N, visant à illustrer les problèmes de répétabilité de la mesure. Chaque point correspond à un échantillon différent de la condition X65_CC-3. Parmi ceux-ci, les deux points oranges sur le bas de la **Figure D. 11** démontrent une atténuation de la quantité d'hydrogène désorbée d'environ 2,5 comparativement à la quantité d'hydrogène mesurée pour l'acier non protégé. A l'inverse, le point sur la partie supérieure montre une quantité supérieure d'hydrogène. Un tel résultat suggère une surface exposée plus importante, car les autres paramètres, tels que la tension de polarisation et la distance sont fixes. Différentes hypothèses ont été formulées.

Lors du retrait du scotch papier, à l'issue de l'étape de peinture, une potentielle délamination du film (Ti,Al)N peut se produire. Pour vérifier, différents tests ont été effectués en simulant l'application du scotch, le temps d'exposition et le retrait. Aucun arrachement du film (Ti,Al)N

n'a été observé au MEB, qui laisse plutôt place à une pollution de la surface en raison de l'adhésif. D'autres dégradations pourraient être la cause de la protection du substrat en acier, tels qu'une rayure accidentelle, ou autres incidents ayant pu survenir durant les étapes de préparation des échantillons. Toutefois, ce problème a été observé sur d'autres échantillons (Ti,Al)N. En outre, le résultat exposé **Figure D. 11** suggère une surface exposée plus importante de l'échantillon défectueux comparativement à l'échantillon X65 servant de référence. En supposant un arrachement partiel du film, cela ne peut justifier des quantités supérieures à celle de l'acier non protégé. Ainsi, les surfaces exposées pourraient provenir de l'échantillon lui-même, si la peinture isolante n'assure plus son rôle, comme cela est montré **Figure D. 12**.

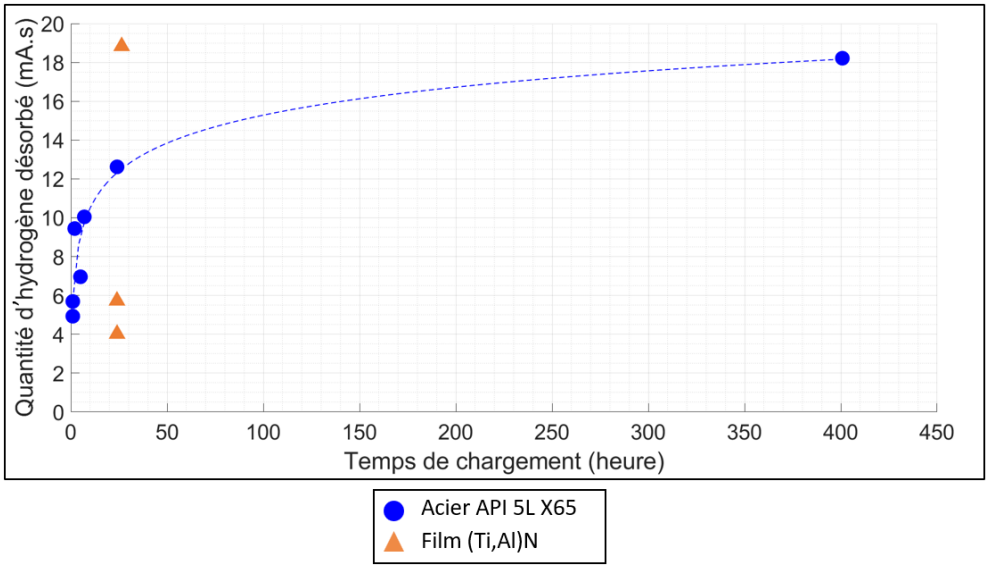


Figure D. 11 : représentation graphique de l'évolution de la quantité d'hydrogène désorbé pour différents temps de chargement pour l'acier API 5L X65 (bleu) et de la répétabilité de mesure pour 3 échantillons (Ti,Al)N – déposés sur de l'acier API X65 – après chargement à 25h (orange), condition X65_CC-3.

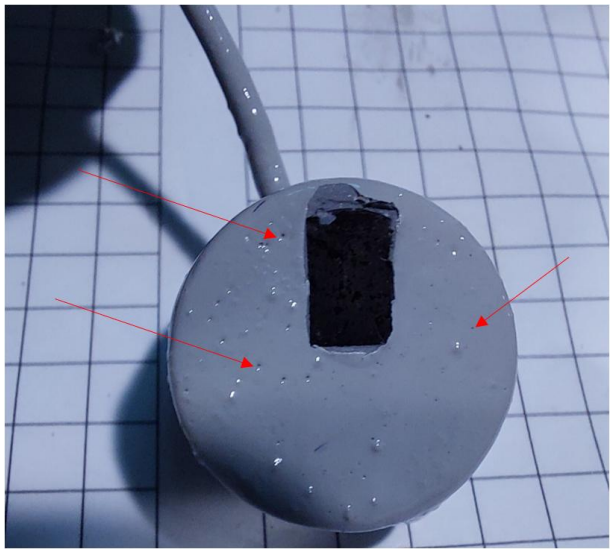


Figure D. 12 : exemple de photo d'un échantillon en acier revêtu d'un film protecteur (Ti,Al)N après application des deux couches de peintures. Les flèches rouges indiquent les régions poreuses.

Sur la **Figure D. 12**, les flèches rouges indiquent des porosités dans la peinture isolante, suggérant que le substrat en acier est également exposé à l'hydrogène pour ce type d'échantillon. Par conséquent, la quantité d'hydrogène mesurée est surestimée, ce qui invalide la mesure. En revanche, ce type de dégradation a été fréquemment observé pour les différents

échantillons testés, pour des essais de chargements prenant lieu en début de 3ème année. Pour ces raisons, la campagne de mesures d'hydrogène a été interrompue afin de se focaliser sur l'étude fine de la microstructure et texture cristallographique des films barrières élaborés par PVD dans la thèse.