

Résumé du sujet de thèse

Titre : Développement des revêtements architecturés protectifs et durables élaborés par des technologies hybrides

Contexte : Les nouveaux procédés d'obtention de matériaux avancés, sous forme de revêtements, se développent de plus en plus pour répondre aux besoins socio-économiques et environnementaux. Les revêtements, en tant que couches de protection, améliorent les propriétés de surface d'un matériau. En particulier, le PVD (dépôt physique en phase vapeur) produit des couches micrométriques très robustes et résistantes aux conditions environnementales. Le revêtement des matériaux permet notamment d'étendre significativement leur durée de vie surtout en fonctionnement dans des milieux extrêmes. Ainsi, le dépôt de couches micrométriques et nanométriques pour obtenir des matériaux à gradient fonctionnel est une approche prometteuse pour réaliser une adaptation d'impédance ou une réduction des effets de corrosion et d'oxydation. Les dépôts par ALD (dépôt par couche atomique) seront utiles pour combler les lacunes (microfissures, défauts de surface...) qui existent dans un dépôt PVD. Ce sont des couches nanométriques très uniformes et très minces.

Dans ce projet, les dépôts seront élaborés en multi couches par des procédés de PVD, CVD et ALD. Les paramètres influençant la performance des revêtements seront identifiés surtout sur le choix des matériaux, les épaisseurs et l'alternance des couches.

Problématique : Avec l'infinité d'applications et l'utilisation des matériaux dans des milieux extrêmes (haute température, vibrations, milieux marins, ...), il est très important de produire des couches protectrices qui servent en premier lieu comme barrière de protection, qui par suite prolongera d'une manière remarquable la durée de vie des composants en question. La solution efficace est de revêtir les matériaux par des couches élaborées par PVD/CVD qui sont robustes, d'une bonne tenue mécanique, et résistants aux effets corrosifs. Le problème avec ces dépôts est que l'épaisseur de la couche (quelques micromètres) engendre des défauts de surface microscopiques sous forme de microfissures et de porosité. La combinaison des techniques avec ALD (Atomic Layer Deposition) permettent de déposer des couches micrométriques qui seront par la suite couvertes par une ou plusieurs couches nanométriques et ces dernières rempliront les microfissures et combleront les défauts.

Objectifs :

- Développement de nouveaux revêtements hybrides architecturés, protectifs et résistants aux conditions environnementales sévères, en combinant la qualité et la tenue des dépôts PVD/CVD à l'uniformité des dépôts ALD (gaz ou liquide).
- Etablir des liens entre les paramètres d'élaboration, les propriétés physico-chimiques, les microstructures et la performance du revêtement.
- Elaboration des couches hybrides et étudier ses comportements dans des conditions environnementales et milieu marin.

Méthodologie : La thèse sera réalisée dans le cadre du programme de cotutelle de thèses entre l'Université Libanaise (UL) et l'Université de Technologie de Troyes (UTT) et court sur une durée de 36 mois. Le (la) future doctorant(e) sera codirigé(e) par Akram Alhussein, Professeur associé à l'UTT, et par Roland Habchi, Professeur à l'UL. Les dépôts par les technologies PVD, CVD et ALD ainsi que les différentes caractérisations seront effectuées aux laboratoires LASMIS et L2n de l'UTT et au laboratoire EC2M de l'université libanaise, faculté des sciences. Pr. Mikhael Bechelany à l'Université de Montpellier (Institut Européen des

Membranes) est un partenaire sur le projet où le (la) future doctorant(e) peut se déplacer pour faire les dépôts ALD dans son établissement.

La méthodologie d'étude s'appuie sur une approche multi-échelle permettant de corrélérer l'état microstructural du revêtement et ses propriétés résultantes. Ce projet s'articule autour de plusieurs tâches :

- 1) Etude bibliographique en appuyant sur l'étude déjà faite par notre doctorant Elias Kaady
- 2) Elaboration des dépôts sur des substrats en Si wafers, lames de verre et acier.
- 3) La 1^{ère} couche de dépôt sera réalisée par PVD. Les matériaux candidats sont des alliages d'Al, Ti, Cr et Ni.
- 4) Caractérisations microstructurale, électro-physico-chimique et mécanique de la 1^{ère} couche (MEB, EDS, DRX, Nano indentation, angle de contact, corrosion, tribologie...).
- 5) Elaboration de la 2^{ème} couche par ALD (phase gazeuse et phase liquide). Les matériaux candidats sont des oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO ,...) et de nitrures (BN, ...).
- 6) Caractérisations microstructurale, physico-chimique et électrique de la 2^{ème} couche (MEB, EDS, DRX, quatre pointes, impédance, Raman, ...).
- 7) Réaliser des dépôts ALD/PVD et sandwich PVD/ALD/PVD et ALD/PVD/ALD
- 8) Réaliser de dépôt à base de Graphene et l'alterner avec une couche ALD
- 9) Evaluation de la performance du matériau revêtu dans des conditions réelles de service.
- 10) Etablir un modèle phénoménologique reliant les différents paramètres d'élaboration avec les propriétés des revêtements.

Mots clés : Revêtements, PVD, CVD, ALD, procédé hybride, dépôts barrières, multi couches, propriétés physico-chimiques, anti corrosion, résistance à l'oxydation, durabilité.

Références :

- 1- Z. Wan et al. Enhanced Corrosion Resistance of PVD-CrN Coatings by ALD Sealing Layers. *Nanoscale Res Lett.* (2017) 12: 248.
- 2- W. Dai et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ multilayer coating deposited using hybrid magnetron sputtering and atomic layer deposition. *Ceramics International*, 2019.
- 3- K. Jarvis and P.J. Evans. Growth of thin barrier films on flexible polymer substrates by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 624 (2017) 111–135.
- 4- M. Staszuk et al. Investigation of the structure and properties of PVD coatings and ALD + PVD hybrid coatings deposited on sialon tool ceramics. *Vacuum* 154 (2018) 272-284.
- 5- L. Guzman et al. Chemical and electrochemical characterization of hybrid PVD + ALD hard coatings on tool steel. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2060-2063.
- 6- M. Staszuk et al. Investigation studies involving wear-resistant ALD/PVD hybrid coatings on sintered tool substrates. *MTAEC9*, 50(5)755 (2016).
- 7- L. Jarmo et al. Effect of surface wear on corrosion protection of steel by CrN coatings sealed with Atomic Layer Deposition. DOI: 10.1021/acsomega.7b01382 (2018).
- 8- T. Maindron et al. Defect analysis in low temperature atomic layer deposited Al_2O_3 and physical vapor deposited SiO barrier films and combination of both to achieve high quality moisture barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 34 (2016) 031513.
- 9- E. Kaady, A. Alhussein, M. Bechelany, R. Habchi, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ atomic layer deposited nanolaminates for improving mechanical and corrosion properties of sputtered CrN coatings, *Thin Solid Films*, 2022.
- 10- E. Kaady, R. Habchi, M. Bechelany, E. Zgheib, A. Alhussein, Effect of Al_2O_3 , ZnO and TiO_2 Atomic Layer Deposition Grown Thin Films on the Electrochemical and Mechanical Properties of Sputtered Al-Zr Coating, *Coatings* 13 (1), 65, 2023.