

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

**DÉVELOPPEMENT DE TECHNIQUES DE FABRICATION ET
CARACTÉRISATION D'ALLIAGES DE PALLADIUM EN FILMS
MINCES POUR LA PURIFICATION DE L'HYDROGÈNE**

Par
Jules Galipaud

Mémoire ou thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph. D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Andreas RUEDIGER INRS-ÉMT
Examineur externe	Jacques HUOT UQTR
Examineur externe	Gregory JERKIEWICZ Queen's University
Directeur de recherche	Daniel GUAY INRS-ÉMT

*À toutes les Canadiennes, tous les Canadiens,
toutes les Québécoises, tous les Québécois
qui ont payé des impôts entre 2010 et 2015.*

REMERCIEMENTS

À l'attention de tous les gens, pendant cinq ans
Qui quotidiennement, furent pour moi si aidant,
À l'INRS, je voudrais donner crédit.
C'est un poème que j'écris, pour leur dire merci.

En premier au grand Daniel, mentor sans pareil
Manageur adroit, il montre sans pointer du doigt
Tout va bien (même s'il veille), quand les tendances sont belles.
Merci pour tout cela, pour cinq ans québécois !

À Manu mon Post-doc, mon pic, que dis-je, mon roc
Au début violoniste, j'ai appris d'autres pistes,
Exigeant sur les notes, ce joueur d'« électroredox »
Je suis maintenant chimiste ! C'est grâce à cet artiste.

À mon bon Sébastien, infailible soutien.
Qui tous les soirs, tous les matins m'a tenu la main.
Des idées par flots, plein de déchets, quelques joyaux.
À toi Garbarino, je dis Breiz Atao !

Sans ces deux turlupins, plus Claudie plus Romain,
Les bières de Montréal seraient loin du régal
Qu'elles sont bel et bien, de Masson à Beaubien.
Je leur dois pas mal, pour ces sorties matinales.

Tout le reste du labo, tous ceux que j'ai omis :
Anaïs et Julie, Christophe, Étienne, Denis
Erwan, Jacques, et Régis, Kevin et puis Nico,
Maria, Teresa, Bruno. Obrigado !

À Pauline et à Jeanne, qui supplémentent mon âme.
Elles m'ont montré qu'être thésard c'est vivre aussi
C'est être un compagnon, père de famille, ami
Je ne suis qu'un tiers de oim, sans mes petites dames

À l'éminent jury, qui honore ma thèse.
Je voudrais dire merci, et espère qu'elle leur plaise.

Enfin, car sans ceux-là, la recherche est à plat,
Air Liquide, H₂CAN, CRSNG,
Merci de m'avoir parrainé.

RÉSUMÉ

L'utilisation à grande échelle de l'hydrogène comme vecteur d'énergie demande que ce gaz puisse être produit à un coût concurrentiel par rapport aux hydrocarbures et à l'électricité. Aujourd'hui, le reformage du gaz naturel semble l'alternative la plus envisageable à court terme. Néanmoins, pour les applications visées (piles à combustibles, stockage par des hydrures métalliques), l'hydrogène doit afficher une grande pureté (> 99,99 %), ce qui entraîne un coût supplémentaire. Ce dernier pourrait être diminué par l'usage de membranes de purification à base de palladium. Cette technologie peine néanmoins à pénétrer le marché en raison d'un faible flux d'hydrogène, d'une tendance à l'empoisonnement et d'une mauvaise tenue mécanique.

Dans ce contexte, il est intéressant d'explorer l'effet d'alliages de palladium pour atténuer ou supprimer ces limitations. Cette thèse s'inscrit dans ce champ d'études, et envisage l'utilisation de l'ablation laser pulsée pour l'exploration et l'étude d'alliages de palladium pour la perméation de l'hydrogène.

Il est tout d'abord montré que l'ablation laser pulsée permet de former aisément divers alliages ternaires. De plus, cette technique permet la formation de couches minces de compositions variées possédant des caractéristiques structurales et morphologiques indépendantes de la composition et adéquates pour l'étude des performances de ces alliages.

L'ablation laser pulsée est aussi envisagée à travers une variante à double faisceau pour la formation de grandes gammes de composition afin de dépister les compositions d'intérêt pour la perméation de l'hydrogène. Des gammes de composition variant d'environ 40 % sont obtenues sur un seul et même échantillon. Un exemple d'étude de compositions d'intérêt est donné à travers l'étude d'alliages PdCuAl et PdCuTi sous forme cubique à corps centré, qui pourraient bénéficier d'un coefficient de diffusion de l'hydrogène accru.

La forme sous films mince des alliages produits demande le développement de techniques adaptées pour l'évaluation de leurs performances. Celles-ci sont déterminées à l'aide de techniques électrochimiques, bénéficiant d'une plus grande rapidité et de contraintes plus faibles sur la mise en forme des alliages pour les mesures.

Une technique de mesure par diffraction des rayons X *in situ* a été développée pour déterminer la solubilité de l'hydrogène dans les alliages formés. Cette technique bénéficie du fait que la précision de la mesure ne dépend que de la qualité du signal de diffraction et non de la quantité d'hydrogène absorbé (très faible dans le cas de films minces). Cette technique a montré que l'insertion de l'hydrogène affecte sensiblement l'alliage dans sa structure. De plus, il a été possible d'étudier l'effet de l'ajout d'or dans un alliage PdCu sur la solubilité de l'hydrogène.

Deux techniques de mesure ont de plus été étudiées pour déterminer la diffusivité de l'hydrogène. La première est basée sur le suivi en continu de la résistance électrique de l'alliage pendant l'absorption d'hydrogène. Des tests préliminaires ont pu être menés sur un fil de palladium, mais des problèmes de délamination et de diffusion longitudinale ont empêché l'acquisition de mesures cohérentes dans des films minces. Finalement, la perméation électrochimique a permis de déterminer avec une précision d'environ 40 % le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des films d'environ 500 nm d'épaisseur. Néanmoins, aucune tendance n'a pu être dégagée par rapport à la composition des alliages testés.

ABSTRACT

The widespread use of hydrogen as an energy carrier demands that it be produced at a competitive cost compared to hydrocarbon fuels and electricity. Today, natural gas reforming seems to be the only short term available alternative. However, for the targeted applications (hydrogen fuel cells, solid state hydrogen storage), hydrogen has to reach a high purity (>99,99%), which impacts its cost. Hydrogen production cost could be lowered using palladium based purification membranes. This technology is however not yet mature due to low hydrogen flux, surface poisoning and hydrogen embrittlement.

In this context, it is interesting to explore palladium binary and ternary alloys to mitigate these flaws. This thesis relates to this field and proposes the use of pulsed laser deposition to explore and study palladium alloys for hydrogen purification.

It is first shown that pulsed laser deposition is a potent tool to produce ternary alloys of a wide variety. Moreover, this technique allows the fabrication of thin films with various composition and consistent morphology and structure, well fit to the assessment of their hydrogen permeation performances.

Pulsed laser deposition, through a double-beam version, is also suggested as a compositional-spread deposition technique for the screening of large composition ranges. Ranges up to 40 % variation are obtained on a single sample. An example of composition screening is developed with PdCuAl and PdCuTi body centered cubic alloys that could benefit from a higher hydrogen diffusion coefficient.

The assessment of hydrogen permeation performances in thin film alloys demands adapted techniques to face the low amount of material and small thickness characterizing them. In this thesis, we rely on electrochemical techniques since they are fast and require less processing of the material to be measured.

A hydrogen solubility measurement technique based on *in situ* x-ray diffraction was first developed. It primarily benefits from the fact that the precision of the technique relies solely on the quality of the diffraction signal and not the amount of hydrogen absorbed (very low in thin films). This technique shows that hydrogen insertion affects the structural properties of the alloy. Furthermore, the hydrogen solubility in PdCu and PdCuAu alloys is studied and compared.

Two hydrogen diffusion measurement techniques are also presented. The first one is based on the continuous monitoring the alloy electrical resistance while hydrogen is absorbed. Preliminary testing were successfully carried out on a palladium wire. However, attempts on thin films remained fruitless because of longitudinal diffusion and delamination of the films. Finally, electrochemical permeation experiments allowed the determination of the hydrogen diffusion coefficient with a precision of *ca.* 40 % in 500 nm films. However, no variation could be found in the diffusion coefficient with the alloys composition.

Mots-clés : *Hydrogène, Palladium, Ablation laser pulsée, Purification, Membranes métalliques, Diffraction des rayons X, Perméation électrochimique, Diffusion, Solubilité.*

Keywords : *Hydrogen, Palladium, Pulsed laser deposition, Purification, X-ray Diffraction, Electrochemical permeation, Diffusion, Solubility.*

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	17
1.1	L'HYDROGENE COMME VECTEUR D'ENERGIE	17
1.2	PURIFICATION DE L'HYDROGENE PAR DES MEMBRANES METALLIQUES DENSES	19
1.3	TECHNIQUES D'INVESTIGATION A L'ECHELLE DU LABORATOIRE	24
1.4	OBJECTIF DE THESE	26
2	THEORIE	29
2.1	ALLIAGES NANOCRISTALLINS DEPOSES PAR ABLATION LASER PULSEE	29
2.1.1	<i>Fonctionnement général</i>	29
2.1.2	<i>PLD appliquée aux métaux</i>	31
2.2	ÉLECTROCHIMIE POUR LA PERMEATION DE L'HYDROGENE	33
2.2.1	<i>Absorption et diffusion de l'hydrogène dans le palladium</i>	33
2.2.2	<i>Modes de détermination de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène</i>	38
2.2.3	<i>Effets d'alliage et de films minces</i>	40
3	FABRICATION ET CARACTERISATION D'ALLIAGES NANOCRISTALLINS À BASE DE PALLADIUM	43
3.1	METHODOLOGIE	43
3.1.1	<i>PLD en simple faisceau</i>	43
3.1.2	<i>PLD en double faisceau</i>	45
3.1.3	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	46
3.1.4	<i>Diffraction aux rayons X</i>	46
3.1.5	<i>Spectroscopie des photons X</i>	48
3.2	OPTIMISATION DE LA TECHNIQUE D'ABLATION LASER PULSEE (PLD)	48
3.2.1	<i>Choix de la fluence de travail</i>	50
3.2.2	<i>Déposition d'une gamme de composition</i>	50
3.2.3	<i>Optimisation de l'épaisseur des films</i>	52
3.2.4	<i>Diminution de la quantité de gouttelettes</i>	54
3.2.5	<i>Extension à des alliages PdCuM</i>	56
3.3	FABRICATION D'ALLIAGES PdCu ET PdCuM PAR PLD SIMPLE FAISCEAU	56
3.3.1	<i>Étude de la morphologie</i>	56
3.3.2	<i>Étude des propriétés structurales</i>	61
3.3.3	<i>Étude des microcontraintes dans les films</i>	67
3.4	FORMATION DE GAMMES DE COMPOSITION PAR PLD DOUBLE FAISCEAU	70

3.4.1	<i>Modélisation de la déposition en double faisceau</i>	71
3.4.2	<i>Géométrie de l'enceinte</i>	73
3.4.3	<i>Étude expérimentale</i>	77
3.4.4	<i>Caractérisation physique des dépôts formés</i>	85
3.5	APPLICATION DE LA PLD A L'ÉTUDE STRUCTURALE DE PDCuAl ET PDCuTi	86
3.5.1	<i>PdCuAl par simple faisceau</i>	87
3.5.2	<i>PdCuTi par simple faisceau</i>	91
4	OUTILS ELECTROCHIMIQUES DE DIAGNOSTIC DES PERFORMANCES POUR LA PERMEATION DE L'HYDROGENE	95
4.1	METHODOLOGIE	95
4.1.1	<i>Diffraction des rayons X in situ</i>	95
4.1.2	<i>Mesures de résistance in situ</i>	97
4.1.3	<i>Perméation électrochimique</i>	99
4.2	ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE L'HYDROGENE PAR XRD IN SITU	101
4.2.1	<i>L'effet de l'absorption d'hydrogène sur la structure de PdCu</i>	102
4.2.2	<i>Détermination de la solubilité maximale de l'hydrogène dans PdCu</i>	108
4.2.3	<i>Modèle d'absorption de H dans un alliage désordonné de PdCu</i>	112
4.2.4	<i>Effet de l'or sur la solubilité maximale de PdCu dans PdCuAu</i>	115
4.3	ÉTUDE DE LA DIFFUSIVITE DE L'HYDROGENE PAR MESURES DE RESISTANCE IN SITU.....	117
4.3.1	<i>Étude du montage expérimental</i>	118
4.3.2	<i>Essais sur fil de palladium</i>	123
4.3.3	<i>Essais sur films de palladium et palladium-cuivre</i>	131
4.4	ÉTUDE DE LA DIFFUSIVITE DE L'HYDROGENE PAR PERMEATION ELECTROCHIMIQUE	135
4.4.1	<i>Fabrication de membranes de perméation ultraminesces</i>	135
4.4.2	<i>Mesures du coefficient de diffusion dans une cellule de Devanathan-Stachurski</i>	137
4.4.3	<i>Essais sur des membranes de palladium et palladium-cuivre ultraminesces</i>	141
5	CONCLUSION	147
6	BIBLIOGRAPHIE	151
7	ANNEXE A : METHODE D'OBTENTION DE L'EQUATION (8)	161
8	ANNEXE B : OCCURRENCE DES SITES OCTAEDRIQUES DANS UN ALLIAGE PDCU EN FONCTION DE LA COMPOSITION	164

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : PRIX ESTIME DE L'HYDROGENE (EN DOLLARS AMERICAINS PAR GIGAJOLE) SUIVANT LES DIFFERENTES METHODES ACTUELLES DE PRODUCTION ^[18]	19
FIGURE 2 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE MEMBRANE DENSE POUR LA PURIFICATION DE L'HYDROGENE.....	20
FIGURE 3 : RESUME DES VALEURS DE SOLUBILITE (A 300 K SOUS 1 BAR H ₂) ET DE DIFFUSIVITE (A 675 K A FAIBLE CONCENTRATION DE H) DE METAUX ET ALLIAGES CARACTERISTIQUES POUR LA PERMEATION DE L'HYDROGENE. DES LIGNES DE PERMEABILITE CONSTANTE SONT REPRESENTEES EN POINTILLE DANS UN GRAPHE EN SEMI-LOGARITHME. D' APRES ^[22-34]	22
FIGURE 4 : PROFIL DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'UN FILM DE PALLADIUM PUR DEPOSE PAR PLD DANS H ₂ SO ₄ 0,1M.....	34
FIGURE 5 : DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME Pd-H, TIRE DE ^[128]	35
FIGURE 6 : SCHEMA DES DIFFERENTS CAS DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM DANS DES CONDITIONS TRANSMISSIVES.....	38
FIGURE 7 : SCHEMA DE MONTAGE DE L'ABLATION LASER PULSEE EN FAISCEAU SIMPLE.....	44
FIGURE 8 : PHOTOGRAPHIE D'UNE CIBLE MIXTE DE PdCuAu, UTILISEE LORS DE LA DEPOSITION EN SIMPLE FAISCEAU, ON PEUT DISCERNER DES FEUILLES DE PALLADIUM ET D'OR (COULEURS ARGENTEE ET DOREE) RECOUVRANT UNE CIBLE DE CUIVRE (COULEUR CUIVREE).....	45
FIGURE 9 : SCHEMA DE MONTAGE DE L'ABLATION LASER PULSEE EN DOUBLE FAISCEAU.....	46
FIGURE 10 : SCHEMA EXPLICATIF DES PARAMETRES VARIES LORS DE MESURES EN FIGURES DE POLE OU LORS DE MESURES DANS LE PLAN.....	47
FIGURE 11 : TAUX DE DEPOT DES ELEMENTS CU ET Pd EN FONCTION DE LA FLUENCE DE TRAVAIL. CES MESURES ONT ETE EFFECTUEES EN PLD SIMPLE FAISCEAU A 2×10 ⁻⁵ MBAR ET A UNE DISTANCE CIBLE SUBSTRAT D'ENVIRON 4,5 CM.....	49
FIGURE 12 : COMPOSITION FINALE DU DEPOT DE PdCu COMPARE A LA COMPOSITION DE LA CIBLE CALCULEE COMME LE RAPPORT GEOMETRIQUE DES AIRES RECOUVERTES PAR Pd ET CU SUR LA CIBLE.....	51
FIGURE 13 : ÉPAISSEUR MESUREE EN FONCTION DE LA PRESSION D'HELIUM DANS LA CHAMBRE. LA MESURE EST FAITE POUR DES ECHANTILLONS A DIFFERENTES COMPOSITIONS EN PALLADIUM A 9 J·cm ⁻² ET 60 000 IMPULSIONS LASER. POUR CHAQUE COMPOSITION, CELLE-CI VARIE A ±5 % ENTRE LES ECHANTILLONS. UNE INTERPOLATION DE TYPE SPLINE PERMET UNE MEILLEURE VISUALISATION.....	52
FIGURE 14 : IMAGES MEB PRISES SUR DES FILMS DE PdCu DEPOSES A 10 ⁻⁵ TORR (A, B), 300 mTORR (C, D) ET 500 mTORR (E, F).....	54
FIGURE 15 : IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, PRESENTANT UN ECHANTILLON DE PdCu POSSEDANT UN GRAND NOMBRE DE GOUTTELETTES. LE SIGNAL DES ELECTRONS RETRODIFFUSES EST PRESENTE DANS L'IMAGE A. L'IMAGE B MONTRE UNE SUPERPOSITION DE LA COMPOSITION ESTIMEE PAR CARTOGRAPHIE EDX (EN ROUGE POUR LE CU ET EN BLEU POUR LE Pd). DANS LES IMAGES C ET D SONT REPRESENTES RESPECTIVEMENT LES SIGNAUX DE CARTOGRAPHIE EDX POUR LE Pd ET LE CU.....	55
FIGURE 16 : REPARTITION EN COMPOSITION DES ECHANTILLONS PdCuAu FORMES.....	57
FIGURE 17 : IMAGES MEB D'UN FILM DE Pd ₇₀ Cu ₃₀ VU DE DESSUS (A) ET SUR LA TRANCHE (B).....	57
FIGURE 18 : ESTIMATION DE LA MASSE VOLUMIQUE (A) ET DE L'ÉPAISSEUR (B) DES ECHANTILLONS DE PdCu EN FONCTION DE LEUR TENEUR EN Pd.....	58
FIGURE 19 : MESURE DE LA COMPOSITION EN PROFONDEUR D'UN ECHANTILLON DE Pd ₇₁ Cu ₉ Au ₂₀ PAR XPS ET DECAPAGE IONIQUE. COMPOSITION INCLUANT LE SUBSTRAT EN SILICIUM (A) ET COMPOSITION RELATIVE DE Pd, CU ET AU DANS LE FILM (B).....	58

DIFFERENTES ZONES CARACTERISTIQUES SONT REPRESENTEES : (I) ZONE DE SURFACE (II) ZONE DU FILM (III) ZONE INTERFACIALE (IV) ZONE DU SUBSTRAT.	59
FIGURE 20 : SPECTRES XPS HAUTE RESOLUTION DU CU 2P (A), Pd 3D (B) ET AU 4F (C), D'UN ECHANTILLON DE Pd ₇₁ Cu ₉ Au ₂₀ . SONT AUSSI INCLUSES DES REFERENCES METALLIQUES PURES POUR CHAQUE ELEMENT.	60
FIGURE 21 : (A) PATRON DE DIFFRACTION EN CONFIGURATION BRAGG-BRENTANO D'UN ECHANTILLON DE Pd ₅₅ Cu ₄₅ . (B) FIGURE DE POLE D'UN ECHANTILLON DE Pd ₅₅ Cu ₄₅ EFFECTUE AVEC 2θ = 41,4°.	62
FIGURE 22 : COMPARAISON DE DEUX PATRONS DE DIFFRACTION D'UN ECHANTILLON DE Pd ₅₅ Cu ₄₅ PRIS EN CONFIGURATION BRAGG-BRENTANO ET EN INCIDENCE RASANTE (5°).	63
FIGURE 23 : SERIE DE PATRONS DE DIFFRACTION EN INCIDENCE RASANTE (5°) POUR DES ECHANTILLONS DE Pd _x Cu _{100-x} ALLANT DE X = 0 A 100 ET DES ECHANTILLONS DE Pd _x Cu _{70-x} Au ₃₀ AVEC X = 34 A 65.	64
FIGURE 24 : PATRONS DE DIFFRACTION PRESENTANT LA STRUCTURE AVANT ET APRES RECUIV DE FILMS DE Pd ₇₄ Cu ₂₆ (A) ET Pd ₄₆ Cu ₅₄ (B).	65
FIGURE 25 : PARAMETRE DE RESEAU DETERMINE DANS LES DIRECTIONS [111], [200], [220] ET [311] A PARTIR DE PATRONS DE DIFFRACTION EN FONCTION DE LA TENEUR EN PALLADIUM DANS UN ALLIAGE DE PdCu (A), ET EN FONCTION DU PARAMETRE DE RESEAU ESTIME A PARTIR DE LA COMPOSITION EDX ET DE LA LOI DE VEGARD DANS PdCuAu (B).	65
FIGURE 26 : ESTIMATION DE L'ECART DU PARAMETRE DE RESEAU A LA VALEUR ATTENDUE D'APRES LA LOI DE VEGARD POUR UN ECHANTILLON DE Pd ₆₅ Cu ₆ Au ₂₉ A DIFFERENTS ANGLES D'INCIDENCE. COMPARAISON DES PLANS (111) ET (200).	67
FIGURE 27 : MICRODEFORMATIONS ET TAILLE DES CRISTALLITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN PALLADIUM DANS DES ALLIAGES PdCu ET PdCuAu DETERMINES A PARTIR DE L'EQUATION (11) ET DES DONNEES EXPERIMENTALES.	69
FIGURE 28 : SCHEMA FIGURANT LES PARAMETRES CLEFS DES EQUATIONS (12) ET (13) LORS D'UN DÉPÔT PAR PLD. Z _s EST LA DISTANCE CIBLE-SUBSTRAT, θ EST L'ANGLE DE DÉPOSITION PAR RAPPORT À LA NORMALE À LA CIBLE, X EST LA POSITION SUR LE SUBSTRAT.	71
FIGURE 29 : SCHEMA REPRESENTANT LES PARAMETRES CLEFS DES EQUATIONS (13), (14) ET (15) DANS UNE GEOMETRIE EN DOUBLE FAISCEAU, SOIT AVEC LA CIBLE ET LE SUBSTRAT INCLINES D'UN ANGLE A.	72
FIGURE 30 : SCHEMA DE LA GEOMETRIE DE L'ENCEINTE PRESENTANT LES PARAMETRES CLEFS DU MODELE EN TENANT COMPTE DE LA GEOMETRIE EN DOUBLE FAISCEAUX: A, L, X ₀ , L.	73
FIGURE 31 : COURBES MODELISEES PAR L'EQUATION (17) A DIVERSES VALEURS DE A. L = 60, κ = 2, A = 1600, L = 21.	74
FIGURE 32 : COURBES MODELISEES PAR L'EQUATION (17) A DIVERSES VALEURS DE κ (A) ET L (B). A = 0, A = 1600, L = 21.	75
FIGURE 33 : MODELISATION D'UN PROFIL DE DEPOSITION EN FLUX CROISES (A) ET COMPOSITION RELATIVE OBTENUE (B). LES PARAMETRES DU MODELE SONT : A = 35°, A = 1600, L = 21, L = 60, κ = 2.	75
FIGURE 34 : MODELISATION D'UN PROFIL DE DEPOSITION EN FLUX DECREASES (A) ET COMPOSITION RELATIVE OBTENUE (B). LES PARAMETRES DU MODELE SONT : A = 0°, A = 1600, L = 21, L = 60, κ = 2.	76
FIGURE 35 : CORRESPONDANCE ENTRE L'ÉPAISSEUR MESUREE PAR XRR (LIGNE ET POINTS ROUGES) ET CELLE ESTIMEE QUALITATIVEMENT EN MESURANT LA FRACTION DU SIGNAL EDX EMANANT DU FILM PAR RAPPORT A CELUI EMANANT DU SUBSTRAT.	77
FIGURE 36 : ÉPAISSEUR TOTALE DEPOSEE ET FRACTION PROVENANT DE Pd ET Cu DANS UN DEPOT DE PdCu PAR PLD DOUBLE FAISCEAUX CROISES AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU ET LE SECOND FAISCEAU OBSTRUE.	78
FIGURE 37 : VARIATION DE L'ÉPAISSEUR (A) ET COMPOSITION RELATIVE (B) EN FONCTION DE LA POSITION SUR LE SUBSTRAT. LE FILM A ETE DEPOSE PAR PLD EN DOUBLE FAISCEAUX CROISES AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU LASER ET UN SECOND FAISCEAU LASER OBSTRUE. L'ÉPAISSEUR DE CHAQUE ELEMENT EST MODELISEE A L'AIDE DE L'EQUATION (17).	79

FIGURE 38 : ÉPAISSEUR DEPOSEE (A) ET COMPOSITION RELATIVE (B) D'UN FILM DEPOSE PAR PLD DOUBLE FAISCEAU AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU LASER ET UNE CIBLE DE Au SUR LE SECOND FAISCEAU EN CONFIGURATION FAISCEAUX CROISES AVEC $\alpha = 30^\circ$. L'ÉPAISSEUR DEPOSEE DE CHAQUE ELEMENT EST MODELISEE A L'AIDE DE L'ÉQUATION (17). LA QUANTITE DE DEPOT DE Au EST TRES FAIBLE PAR RAPPORT A LA QUANTITE DE DEPOT DE Pd ET Cu.....	80
FIGURE 39 : ÉPAISSEUR DEPOSEE (A) ET COMPOSITION RELATIVE (B) D'UN FILM DEPOSE PAR PLD DOUBLE FAISCEAU AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU LASER ET UNE CIBLE DE Sc SUR LE SECOND FAISCEAU EN CONFIGURATION FAISCEAUX CROISES AVEC $\alpha = 30^\circ$. L'ÉPAISSEUR DEPOSEE DE CHAQUE ELEMENT EST MODELISEE A L'AIDE DE L'ÉQUATION (17). LA QUANTITE DE DEPOT DE Sc EST FAIBLE PAR RAPPORT A LA QUANTITE DE DEPOT DE Pd ET Cu.	81
FIGURE 40 : ÉPAISSEUR DEPOSEE (A) ET COMPOSITION RELATIVE (B) D'UN FILM DEPOSE PAR PLD DOUBLE FAISCEAU AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU LASER ET UNE CIBLE DE Sc SUR LE SECOND FAISCEAU EN CONFIGURATION FAISCEAUX CROISES AVEC $\alpha = 30^\circ$. L'ÉPAISSEUR DEPOSEE DE CHAQUE ELEMENT EST MODELISEE A L'AIDE DE L'ÉQUATION (17). LA QUANTITE DE DEPOT DE Sc EST COMPARABLE A LA QUANTITE DE DEPOT DE Pd ET Cu.....	82
FIGURE 41 : ÉPAISSEUR DEPOSEE (A), COMPOSITION RELATIVE ET ÉPAISSEUR TOTALE (B) D'UN FILM DEPOSE PAR PLD DOUBLE FAISCEAU AVEC UNE CIBLE DE PdCu SUR LE PREMIER FAISCEAU LASER ET UNE CIBLE DE PdCuTi SUR LE SECOND FAISCEAU EN CONFIGURATION FAISCEAUX CROISES AVEC $\alpha = 30^\circ$. L'ÉPAISSEUR DEPOSEE DE CHAQUE ELEMENT EST MODELISEE A L'AIDE DE L'ÉQUATION (17). LA QUANTITE DE DEPOT DE PdCuTi EST COMPARABLE A LA QUANTITE DE DEPOT DE PdCu.	83
FIGURE 42 : (A) MODELISATION D'UNE CONFIGURATION POSSIBLE OU UNE CIBLE DE PdCu SERAIT SUR LE PREMIER FAISCEAU ALORS QU'UNE CIBLE DE PdM SERAIT SUR LE SECOND FAISCEAU. (B) COMPOSITIONS RELATIVES QUI EN DECOULERAIENT.	84
FIGURE 43 : EXEMPLES DE TROIS GAMMES DE COMPOSITION DEPOSEES GRACE A LA PLD DOUBLE FAISCEAU A FLUX CROISES POUR DES ECHANTILLONS DE PdCuAu.	85
FIGURE 44 : SERIE DE PATRONS DE DIFFRACTION EFFECTUEE SUR UN DEPOT DE PdCuAu PRODUIT PAR PLD DOUBLE FAISCEAU.	86
FIGURE 45 : DIAGRAMME DE PHASE BINAIRE Pd-Cu ENTRE 20 ET 60 AT.% Pd, REPRODUIT D'APRES ^[176]	88
FIGURE 46 : PATRONS DE DIFFRACTION D'UN ECHANTILLON DE Pd ₆₂ Cu ₃₁ Al ₇ ET D'UN ECHANTILLON DE Pd ₄₁ Cu ₅₀ Al ₉ APRES UN RECUI DE 4 H A 400°C SOUS UN FLUX CONSTANT D'Ar + 5%H ₂	88
FIGURE 47 : REPARTITION EN COMPOSITION DES ALLIAGES PdCuAl COMPORTANT UN SYSTEME MONOPHASE (NOIR) ET UN SYSTEME BIPHASE (BLEU) APRES UN RECUI DE 4 H A 400°C SOUS UN FLUX CONSTANT D'Ar + 5%H ₂ . LES LIGNES POINTILLEES ROUGES ET NOIRES DEFINISSENT LES ZONES D'EXISTENCE DE LA PHASE BCC POUR UN ALLIAGE PdCu.	89
FIGURE 48 : PARAMETRE DE RESEAU DETERMINE PAR XRD DES PHASES FCC (A) ET BCC (B) DES ECHANTILLONS DE PdCuAl. LES VALEURS DES PARAMETRES DE RESEAU SONT COMPAREES AU PARAMETRE DE RESEAU ATTENDU SUR LA BASE DE LA LOI DE VEGARD POUR DES ECHANTILLONS AYANT LE MEME RATIO Pd/Cu.	90
FIGURE 49 : PATRONS DE DIFFRACTION D'UN ECHANTILLON DE Pd ₄₉ Cu ₄₁ Ti ₁₀ AVANT ET APRES UN RECUI DE 4 H A 400°C SOUS UN FLUX CONSTANT D'Ar + 5%H ₂	91
FIGURE 50 : PATRONS DE DIFFRACTION CARACTERISTIQUES D'ECHANTILLONS DE PdCuTi PRESENTANT UN SYSTEME MONOPHASE Pd ₆₇ Cu ₂₃ Ti ₁₀ FCC (NOIR), UN SYSTEME BIPHASE Pd ₅₀ Cu ₃₉ Ti ₁₁ FCC+BCC (ORANGE) ET UN SYSTEME MONOPHASE Pd ₄₀ Cu ₅₄ Ti ₆ BCC (ROUGE).....	91
FIGURE 51 : REPARTITION EN COMPOSITION DES ALLIAGES COMPORTANT UN SYSTEME MONOPHASE FCC(NOIR), UN SYSTEME BIPHASE (ORANGE), ET UN SYSTEME MONOPHASE BCC (ROUGE) APRES UN RECUI DE 4 H A 400°C C SOUS UN FLUX CONSTANT D'Ar + 5%H ₂ . LES LIGNES POINTILLEES ROUGES ET NOIRES DEFINISSENT LES ZONES D'EXISTENCE DE LA PHASE BCC POUR UN ALLIAGE PdCu.....	92
FIGURE 52 : REPARTITION EN COMPOSITION DES ALLIAGES COMPORTANT UN SYSTEME MONOPHASE FCC(NOIR), UN SYSTEME BIPHASE (ORANGE), ET UN SYSTEME MONOPHASE BCC (ROUGE) APRES UN RECUI DE 4 H A 400°C SOUS UN FLUX CONSTANT D'Ar + 5%H ₂ . LES LIGNES POINTILLEES INDIQUENT LES COMPOSITIONS EN Pd AUXQUELLES IL Y A CHANGEMENT DE PHASE DANS PdCu.....	93

FIGURE 53 : PHOTOGRAPHIES DU MONTAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X IN SITU MONTRANT LE POSITIONNEMENT DE LA CELLULE DANS UN DIFFRACTOMETRE AINSI QUE L'ÉCHANTILLON EN SOLUTION RECOUVERT D'UNE FENÊTRE DE KAPTON®.	96
FIGURE 54 : SCHEMA DE LA CELLULE A TROIS ELECTRODES UTILISEE POUR DES EXPERIENCES DE XRD <i>IN SITU</i> PRESENTEE EN FONCTIONNEMENT LORS D'EXPERIENCES D'ELECTROCHIMIE (A) ET LORS DE MESURE DE DIFFRACTION X (B).	96
FIGURE 55 : SCHEMA DE MONTAGE POUR LA MESURE DE LA RESISTANCE D'UN FIL DE PALLADIUM AU COURS D'EXPERIENCES ELECTROCHIMIQUES.	97
FIGURE 56 : SCHEMA DE MONTAGE POUR LA MESURE DE LA RESISTANCE D'UN FILM DE PdCu DURANT DES EXPÉRIENCES ÉLECTROCHIMIQUES.	98
FIGURE 57 : SCHEMA D'UNE CELLULE DE PERMEATION DE TYPE DEVANATHAN-STACHURSKI. DEUX CELLULES ELECTROCHIMIQUES SONT SEPARÉES PAR LA MEMBRANE A ETUDIÉ.	99
FIGURE 58 : PHOTOGRAPHIES MONTRANT LA CELLULE DE PERMEATION MONTÉE AINSI QU'UNE VUE ÉCLATÉE DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS LA CONSTITUANT.	100
FIGURE 59 : PATRONS DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE ELECTRODE DE PdCu PRIS A DIFFERENTS POTENTIELS ELECTROCHIMIQUES APPLIQUES.	102
FIGURE 60 : DEPLACEMENT DE LA DISTANCE ENTRE LES PLANS (111) DU PdCu EN FONCTION DU POTENTIEL APPLIQUÉ.	103
FIGURE 61 : MESURE A DIFFERENTS CYCLES D'ABSORPTION/DÉSORPTION D'HYDROGÈNE DES PARAMÈTRES D'INTÉRÊT DU SYSTÈME : LA DISTANCE INTERPLAN AU DÉBUT DU CYCLE, LA LARGEUR À MI-HAUTEUR AU DÉBUT DU CYCLE, LA VARIATION DE LA DISTANCE INTERPLAN, AINSI QUE LA VARIATION DE LA LARGEUR À MI-HAUTEUR.	105
FIGURE 62 : MESURES DE CONTRAINTES PAR DÉTERMINATION DE LA POSITION DES PICS DE DIFFRACTION EN FONCTION DE L'ANGLE D'INCIDENCE X, DANS LES DIRECTIONS (111) ET (200) AVANT ET APRES PLUSIEURS CYCLES D'ABSORPTION/DESORPTION DE L'HYDROGENE.	107
FIGURE 63 : PATRON DE DIFFRACTION DES RAYONS X PRESENTANT LA STRUCTURE CRISTALLINE D'UN ÉCHANTILLON DE PdCuAu AVANT ET APRÈS PLUSIEURS CYCLES D'ABSORPTION/DÉSORPTION D'HYDROGÈNE.	108
FIGURE 64 : SOLUBILITE MAXIMALE DE L'HYDROGENE DANS PdCu EN FONCTION DE LA TENEUR EN Pd OBTENUE PAR XRD <i>IN SITU</i> , COMPARE A DES MESURES EN PHASE GAZ D'APRES ^[23]	110
FIGURE 65 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGÈNE DANS DES ALLIAGES PdCu MESURÉE PAR XRD <i>IN SITU</i> (CARRÉS ROUGES) ET PAR MESURE DE LA CHARGE ANODIQUE (RONDS NOIRS).	111
FIGURE 66 : COMPARAISON DU MODELE DE SOLUBILITE DANS DES ALLIAGES DE PdCu DESORDONNES AVEC LES DONNEES RECUEILLIES PAR XRD <i>IN SITU</i>	115
FIGURE 67 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS PdCuAu ET DANS PdCu EN FONCTION DE LA TENEUR EN PALLADIUM DANS L'ALLIAGE.	116
FIGURE 68 : COMPARAISON DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS PdCuAu ET DANS PdCu EN FONCTION DE LA TENEUR EN PALLADIUM DANS PdCu.	117
FIGURE 69 : DIAGRAMME DE BODE MONTRANT LE MODULE DE L'IMPEDANCE D'UN FIL DE PALLADIUM ENROULE SUR UN SUPPORT EN VERRE ET LE DEPHASAGE EN FONCTION DE LA FREQUENCE.	118
FIGURE 70 : DIAGRAMME DE BODE MESURANT LE MODULE DE L'IMPEDANCE ET LE DEPHASAGE D'UN FIL DE PALLADIUM ENROULE SUR UN SUPPORT EN VERRE ET PLONGE DANS UNE SOLUTION DE H ₂ SO ₄ 0,1M EN FONCTION DE LA FREQUENCE.	119
FIGURE 71 : STATISTIQUES SUR LES MESURES D'IMPÉDANCE EFFECTUÉES SUR UN FIL DE PALLADIUM SANS (A ET C) ET AVEC (B ET D) SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE.	120

FIGURE 72 : MESURES D'OCP DANS LE SYSTEME ELECTROCHIMIQUE SANS (0 A 10 s) ET AVEC MESURE DE LA RESISTANCE (10 A 20 s) PAR MESURE 4 POINTS EN COURANT ALTERNATIF DANS DIFFERENTES CONDITIONS. À DROITE DE CHAQUE MESURE EST PRESENTÉE UNE TRANSFORMÉE DE FOURIER DES RESULTATS.	121
FIGURE 73 : MESURES EN SPECTRE DE FREQUENCE DU MODULE ET DE LA PHASE DE L'IMPÉDANCE D'UN FIL DE PALLADIUM SOUMIS À DES ÉTAPES D'ABSORPTION ET DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE (A) ET COURANTS DE CHARGE ET DÉCHARGE D'HYDROGÈNE CORRESPONDANT (B). LES FLÈCHES COLORÉES NOTENT LES TEMPS AUXQUELS LES DIFFÉRENTES MESURES EN SPECTRE DE FRÉQUENCE ONT ÉTÉ PRISES.	122
FIGURE 74 : VARIATION DE LA RESISTANCE ET DU DEPHASAGE LORS D'UNE EXPERIENCE D'ABSORPTION/DESORPTION D'HYDROGENE A FAIBLE CONCENTRATION D'HYDROGENE (A), ET FORTE CONCENTRATION D'HYDROGENE (B).....	124
FIGURE 75 : ÉVOLUTION DE L'AUGMENTATION DE LA RESISTANCE AVEC LA CONCENTRATION EN HYDROGENE.	125
FIGURE 76 : MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION EN HYDROGENE DANS UN CYLINDRE (A) ET PROFILS DE RESISTIVITE CORRESPONDANTS (B) DETERMINES D'APRES LA RELATION DE LA FIGURE 75.	127
FIGURE 77 : SCHEMA EXPLICATIF DU MODE DE CALCUL DE LA RESISTANCE A PARTIR DES PROFILS DE RESISTIVITE.	128
FIGURE 78 : MODELISATION DE LA VARIATION DE LA RESISTANCE AU COURS DU TEMPS LORS DE L'ABSORPTION ET LA DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE DANS LE PALLADIUM.	128
FIGURE 79 : AJUSTEMENT DU MODELE AUX DONNEES EXPERIMENTALES DANS LE CAS D'UNE FAIBLE CONCENTRATION D'HYDROGENE (A) ET DANS LE CAS D'UNE FORTE CONCENTRATION (B). LES ENCARTS REPESENTENT LES COURBES DANS DES GRAPHIQUES EN SEMI LOGARITHME POUR UNE MEILLEURE VISUALISATION A TEMPS COURT.	129
FIGURE 80 : COEFFICIENT DE DIFFUSION ESTIME DANS UN FIL DE PALLADIUM DE DIAMETRE 50 μm GRACE AU MODELE PRESENTE ET AUX DONNEES RECUEILLIES PAR LA MESURE DE LA RESISTANCE AU COURS DE L'ABSORPTION ET LA DESORPTION DE L'HYDROGENE.	130
FIGURE 81 : DIAGRAMME DE BODE FIGURANT LE MODULE ET LA PHASE DE L'IMPÉDANCE DU FILM DE PALLADIUM À DIVERSES FRÉQUENCES.	131
FIGURE 82 : VARIATION DE LA RESISTANCE DANS LE TEMPS LORS D'UNE EXPERIENCE D'ABSORPTION ET DESORPTION DE L'HYDROGENE.	132
FIGURE 83 : VARIATION DE LA RESISTANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROGENE DANS UN FILM DE 60 NM DE PALLADIUM.	133
FIGURE 84 : VARIATION DE LA RESISTANCE AU COURS D'EXPERIENCES D'ABSORPTION ET DÉSORPTION D'HYDROGÈNE PRÉSENTANT DES PHÉNOMÈNES DE DÉLAMINATION DES FILMS.	134
FIGURE 85 : IMAGE PRISE PAR MEB DE LA TRANCHE D'UN FILM DE PdCu DÉCROCHÉ DE SON SUBSTRAT, IL MESURE ENVIRON 500 NM.	136
FIGURE 86 : PROFILS DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE POUR DES ECHANTILLONS DE Pd ET PdCu ETUDIÉS PAR PERMEATION ELECTROCHIMIQUE.	137
FIGURE 87 : COURBE CARACTERISTIQUE DU COURANT EN SORTIE D'UNE MEMBRANE DE PALLADIUM DE 25 μm, LORS D'UNE EXPERIENCE A POTENTIEL D'ENTREE DE -0,05 V /s RHE ET POTENTIEL DE SORTIE DE 0,45 V /s RHE.....	138
FIGURE 88 : REPRESENTATION DES TROIS TEMPS CARACTERISTIQUES T ₁ , T _B ET T _L D'UNE COURBE TRANSITOIRE DE COURANT.	139
FIGURE 89 : COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM DE 25 μm DETERMINE SUIVANT LES TROIS METHODES PRESENTEES.....	140
FIGURE 90 : COURBE CARACTERISTIQUE DU COURANT EN SORTIE D'UNE MEMBRANE DE PALLADIUM DE 550 NM, LORS D'UNE EXPERIENCE A POTENTIEL D'ENTREE DE -0,05 V /s RHE ET POTENTIEL DE SORTIE DE 0,45 V /s RHE.....	141

FIGURE 91 : COEFFICIENT DE DIFFUSION MESURE DANS UNE MEMBRANE DE Pd PUR A TRAVERS T_L PAR DES EXPERIENCES DE PERMEATION EN FONCTION DU POTENTIEL CATHODIQUE APPLIQUE EN ENTREE.	142
FIGURE 92 : COEFFICIENT DE DIFFUSION MESURE DANS DES MEMBRANES DE PdCu A TRAVERS T_L PAR DES EXPERIENCES DE PERMEATION EN FONCTION DU POTENTIEL CATHODIQUE APPLIQUE EN ENTREE.	143
FIGURE 93 : MESURE DU POTENTIEL DE CIRCUIT OUVERT OSCILLANT INDUIT PAR L'APPLICATION D'UN POTENTIEL DE 0,334 V <i>vs</i> RHE.	144
FIGURE 94 : PROBABILITE D'EXISTENCE DE SITES OCTAEDRIQUES AYANT LE NOMBRE N DE PREMIERS VOISINS PALLADIUM ET M DE SECONDS VOISINS PALLADIUM EN FONCTION DE LA TENEUR EN PALLADIUM DANS L'ALLIAGE.	165

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Traduction anglaise	Traduction française
BCC	Body Centered Cubic	Cubique à Corps Centré
CVD	Chemical Vapor Deposition	Déposition Chimique en Phase Vapeur
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
EDX	Energie Dispersive X-Ray Spectroscopy	Analyse dispersive en Énergie
FCC	Face Centered Cubic	Cubic à Faces Centrées
FWHM	Full Width at Half Maximum	Largeur à Mi-Hauteur
MEB	Scanning Electron Microscopy	Microscopie Électronique à Balayage
OCP	Open Circuit Potential	Potentiel de Circuit Ouvert
PLD	Pulsed Laser Deposition	Ablation Laser Pulsée
PSA	Pressure Swing Adsorption	Adsorption par Inversion de Pression
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluoroéthylène
PVD	Physical Vapor Deposition	Déposition Physique en Phase Vapeur
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	Électrode Réversible à l'Hydrogène
SCE	Saturated Calomel Electrode	Électrode au Calomel Saturé
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie par Photoelectrons X
XRD	X-Ray Diffraction	Diffraction des Rayons X
XRR	X-Ray Reflectometry	Réflexométrie aux Rayons X

1 INTRODUCTION

1.1 L'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène est envisagé dans un futur proche comme un nouveau vecteur d'énergie, agissant à la manière de l'électricité comme un moyen de transporter l'énergie des sites de production vers les lieux d'utilisation.

L'hydrogène possède en effet des propriétés qui le rendent très intéressant comme vecteur d'énergie. Tout d'abord, la densité énergétique en masse de cette molécule est de 120 (pouvoir calorifique inférieur, « lower heating value ») à 142 kJ/g (pouvoir calorifique supérieur, « higher heating value »), soit trois fois plus grande que le diesel par exemple^[1]. De plus, cet élément est très répandu dans la nature, de fait, il compose 75 % de la matière baryonique dans la Voie lactée. Sur Terre, il est présent en abondance dans les roches de la croûte terrestre, dans l'eau, et dans toute la matière organique^[2-3].

Au contraire de l'électricité pendant le siècle dernier, l'hydrogène pourrait être un vecteur d'énergie utilisé dans le secteur stationnaire comme dans celui des transports. En effet, premièrement envisagé pour les transports comme une alternative aux carburants fossiles, la technologie hydrogène s'intégrerait très bien à l'infrastructure électrique en place dans le secteur stationnaire du fait de sa conversion possible en électricité et *vice versa*. La production et le stockage d'hydrogène par l'électricité en surplus, puis la production d'électricité à partir de l'hydrogène lors de pics de demande permettraient d'améliorer l'efficacité du réseau électrique en place^[4]. Aussi, cette technologie pourrait résoudre les nouveaux problèmes d'intermittence sur le réseau électrique dus à l'émergence de nouvelles sources d'énergie propre, mais fluctuantes comme le photovoltaïque ou l'éolien^[5-6]. Finalement, l'hydrogène gaz pourrait être transporté à terme dans l'infrastructure actuelle de transport de gaz naturel, ce dernier bénéficiant déjà d'un réseau à l'échelle continentale^[7].

Dans le secteur du transport, grâce à l'utilisation de piles à combustible, l'efficacité énergétique des véhicules pourrait doubler par rapport à un moteur à combustion interne^[8]. La pollution par le transport individuel serait aussi grandement diminuée étant donné que l'utilisation d'hydrogène dans un véhicule ne produit que de l'eau en plus de l'électricité requise pour alimenter le moteur du véhicule électrique.

Pour rendre possible l'utilisation de l'hydrogène à l'échelle globale, il faut des moyens efficaces de conversion des sources primaires d'hydrogène en hydrogène gazeux, autrement dit, il faut mettre au point des méthodes efficaces de production de l'hydrogène, à bas coûts et si possible non polluantes^[9].

Trois sources principales d'hydrogène sont disponibles aujourd'hui : l'eau, la biomasse et les combustibles fossiles. L'eau, la source la plus abondante et simple à obtenir est transformée en hydrogène par des processus électrochimiques (électrolyse, photoélectrolyse^[10]) ou par décomposition thermique^[11-12]. Ces technologies sont en partie déjà commercialement disponibles. Elles sont cependant limitées à des productions d'hydrogène à petite et moyenne échelle. Il faut noter qu'en utilisant l'électrolyse de l'eau avec de l'électricité provenant de sources non renouvelables, l'hydrogène ainsi produit est plus cher et plus polluant que fabriqué à partir de sources fossiles.

L'utilisation de la biomasse pour produire de l'hydrogène peut se faire par diverses routes^[13] : gazéification de la biomasse, photofermentation^[14], fermentation microbienne, ou fermentation sans lumière^[15]. Ces techniques se basent sur la grande disponibilité de résidus de biomasse considérés aujourd'hui comme des déchets. Cela renoue avec les rêves de science-fiction où une voiture pourrait un jour rouler avec des déchets ménagers^[16]. Bien que très sérieusement considérées à moyen ou long terme, ces techniques, sauf rares exceptions, ne sont pas matures pour commercialisation à l'heure actuelle.

Finalement, l'utilisation d'hydrocarbures, notamment de gaz naturel, est la méthode la plus répandue pour fabriquer de l'hydrogène aujourd'hui^[9]. Elle se base sur des méthodes de reformage par la vapeur, par oxydation ou bien par autoreformage^[17], produisant chaque année environ 65 millions de tonnes d'hydrogène pour l'industrie chimique^[18].

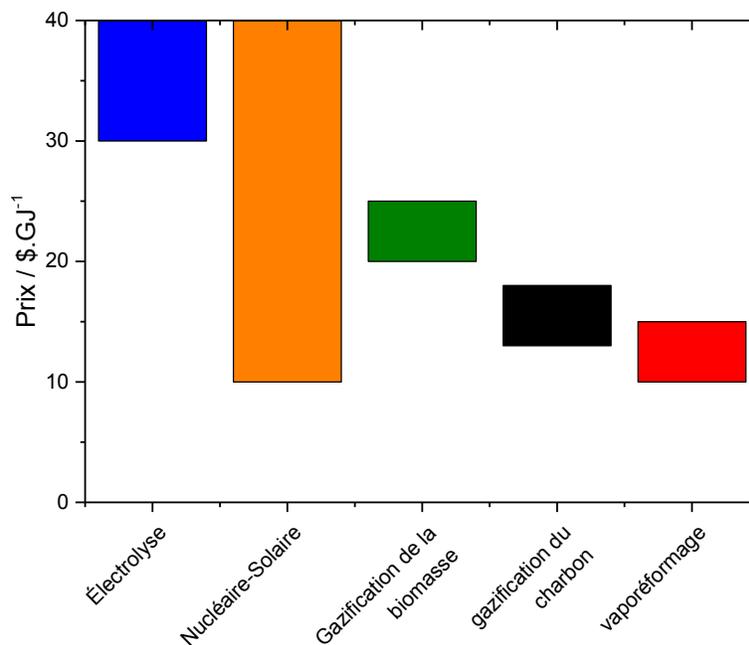


Figure 1 : Prix estimé de l'hydrogène (en dollars américains par gigajoule) suivant les différentes méthodes actuelles de production^[18].

En considérant les prix actuels de production de l'hydrogène (sans compter le transport et la distribution qui ajouteraient 5 à 12 \$/GJ) présentés dans la Figure 1, on peut clairement voir qu'à court terme, les technologies de reformage sont les plus compétitives. Malgré cela, on estime à un facteur 3 la baisse du prix de production de l'hydrogène nécessaire pour qu'il entre sur le marché de l'énergie ^[19].

1.2 Purification de l'hydrogène par des membranes métalliques denses

Dans ce contexte, il est nécessaire, en plus d'investir massivement en recherche et développement dans des modes de production de l'hydrogène non polluants, de continuer la recherche dans le domaine du reformage des hydrocarbures afin de réduire les coûts de production. Aujourd'hui, le coût en capital pour effectuer la purification de l'hydrogène par adsorption par inversion de pression (« Pressure Swing Adsorption », PSA), la technique la plus répandue de purification de l'hydrogène, est de 20 à 30 % d'une unité de reformage ^[19].

Pour réduire les coûts de production, il serait intéressant de développer de nouvelles techniques de purification de l'hydrogène, pouvant éventuellement remplacer la technique PSA, mais aussi adaptable à d'autres modes de production de H₂.

La purification de l'hydrogène par des membranes métalliques denses est une technique très prometteuse qui repose sur la diffusion de l'hydrogène à travers un métal dense perméable à celui-ci, mais complètement imperméable aux autres gaz en contact avec lui. En théorie, cette technique est sélective à 100 % pour l'hydrogène. De plus, une simple membrane placée à la suite du réacteur de reformage permettrait une purification en continu de l'hydrogène produit plutôt que de recourir à un système PSA qui est basé sur des cycles de pressurisation/dépressurisation et qui requiert de grandes quantités de matériaux adsorbant.

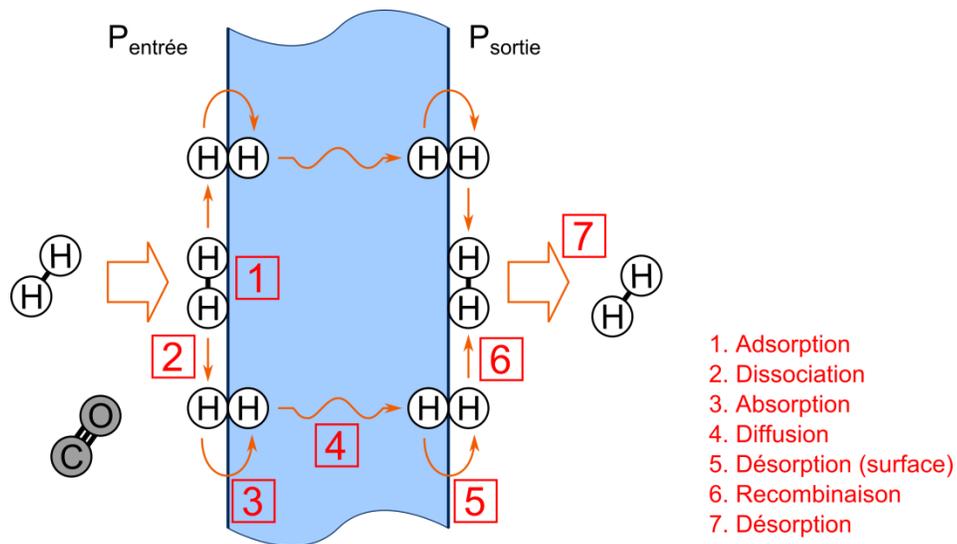


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une membrane dense pour la purification de l'hydrogène.

La Figure 2 présente brièvement le mécanisme de purification à travers une membrane métallique dense. Un mélange de gaz à séparer arrive sous pression en contact avec la membrane. L'hydrogène est adsorbé (1) à la surface du métal puis dissocié (2). Il pénètre alors la maille cristalline du métal dense sous forme atomique (3). L'hydrogène diffuse ensuite dans la maille cristalline (4) vers la surface de sortie (5), où il est recombiné (6) puis désorbé sous forme gazeuse (7). Les autres gaz ne pouvant pas être dissociés ne sont pas absorbés dans la membrane.

Le flux d'hydrogène à travers une membrane dense est donné par la loi de Sievert ^[20] :

$$J_{H_2} = \frac{\pi_{H_2}}{L} [P_{\text{sortie}}^n - P_{\text{entrée}}^n] \quad (1)$$

où J_{H_2} est le flux d'hydrogène en sortie de la membrane en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, π_{H_2} est la perméabilité de l'hydrogène dans la membrane en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-n}$, L est l'épaisseur de la membrane en m, P_{sortie} et $P_{\text{entrée}}$ les pressions d'hydrogène en sortie et à l'entrée de la membrane en Pa^n , et n un exposant variant entre 0,5 et 1 traduisant les écarts possibles à la loi de Sievert dans des cas où le transport de l'hydrogène n'est pas uniquement limité par la diffusion.

La constante de perméabilité π_{H_2} est liée aux propriétés intrinsèques du métal utilisé comme membrane. Elle est liée à la solubilité de l'hydrogène dans le métal, soit la quantité d'atomes d'hydrogène qui peut être logée dans le métal. Cette dernière s'exprime par un ratio d'occupation de l'hydrogène dans les sites interstitiels du métal X_H . La perméabilité dépend aussi de la diffusivité de l'hydrogène dans le métal, soit la vitesse à laquelle l'hydrogène voyage dans le métal hôte. Dans une première approximation, on peut considérer que la perméabilité s'écrit comme le facteur du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène [21].

$$\pi_{H_2} = S_{H_2,M} \times D_{H_2,M} \quad (2)$$

où $S_{H_2,M}$ et $D_{H_2,M}$ sont respectivement la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans le métal hôte. Finalement, la loi de Sievert suppose que la diffusion de l'hydrogène dans la membrane est le processus limitant, cela sous-entend que les réactions de dissociation et de recombinaison à la surface du métal sont rapides et qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes d'hydrogène dans le métal.

La Figure 3 présente des valeurs de solubilité et coefficients de diffusion de métaux et alliages représentatifs pour la perméation de l'hydrogène. Dans cette figure, les points présentant une grande solubilité et un grand coefficient de diffusion (coin supérieur droit) sont potentiellement intéressants pour la perméation de l'hydrogène (voir équations (1) et (2)). Il faut noter néanmoins que cela ne reflète pas exactement la perméabilité de l'hydrogène dans ces composés, qui suppose une mesure dans des conditions dynamiques (présence d'un gradient d'hydrogène).

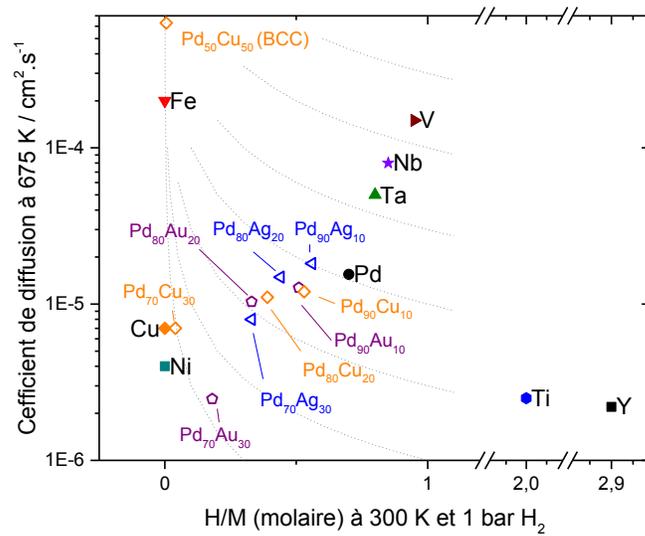


Figure 3 : Résumé des valeurs de solubilité (à 300 K sous 1 bar H₂) et de diffusivité (à 675 K à faible concentration de H) de métaux et alliages caractéristiques pour la perméation de l'hydrogène. Des lignes de perméabilité constante sont représentées en pointillé dans un graphe en semi-logarithme. D'après [22-34].

On peut voir tout d'abord que les métaux purs présentent une grande diversité de comportements face à l'hydrogène. Les métaux ayant une structure cristalline cubique à corps centré (BCC, « Body Centered Cubic ») montrent typiquement des coefficients de diffusion de l'hydrogène élevés de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 400°C (Fe, V, Nb, Ta), tandis que les métaux possédant une structure cubique à face centrée (FCC, « Face Centered Cubic ») présentent en général des coefficients de diffusion plus faibles (Pd, Cu, Ni) de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 400°C [33-34]. Finalement, pour les métaux ayant une structure hexagonale compacte (Ti, Y), on peut voir que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est d'un ordre de grandeur plus faible encore à $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 400°C [28, 35].

La solubilité de l'hydrogène semble moins liée à la structure cristalline des métaux que ne l'est la diffusivité. Certains métaux comme Ti ou bien Y forment des hydrures et permettent d'atteindre des ratios X_H supérieurs à 2 [26, 32]. Cependant, la plupart se situent dans une gamme de 0 à 1 X_H à température ambiante et 1 bar H₂.

Un bon compromis entre solubilité et diffusivité semble apparaître dans les métaux du type V, Nb et Ta. Malheureusement, leur capacité à dissocier l'hydrogène en surface de la membrane et

absorber celui-ci (Figure 2, étape 2 et 3) est très faible ce qui nuit grandement à la perméation. Le palladium, quant à lui, possède une grande activité pour la dissociation et l'absorption de l'hydrogène. De plus, la solubilité et la diffusion de l'hydrogène, bien que plus faibles que dans le cas du vanadium par exemple, montre des valeurs intéressantes ($0,7 X_H$, $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [23-24]. Cela en fait le matériau de référence pour la perméation de l'hydrogène.

Le palladium souffre néanmoins d'inconvénients qui le rendent peu attrayant pour des applications industrielles. Tout d'abord, ce métal est très sensible à l'empoisonnement de sa surface, notamment par des composés soufrés, ce qui a pour effet de réduire considérablement le flux d'hydrogène au travers [36-37]. De plus, une transition entre la phase α (solution solide de H dans Pd) et l'hydruure de palladium (phase β) crée de fortes contraintes qui, après exposition prolongée à l'hydrogène, provoquent une fragilisation générale de la membrane en palladium [38-39]. Une épaisseur critique est nécessaire ainsi qu'un travail à haute température pour prévenir ce changement de phase.

Dans ce contexte, des alternatives au palladium ont été étudiées sous la forme d'alliages ou de matériaux multicouches. La littérature sur le sujet est accessible dans de nombreuses revues exhaustives [38, 40-44]. Par exemple, pour améliorer la diffusion et la solubilité de l'hydrogène, des chercheurs ont proposé l'utilisation de métaux BCC tels que le vanadium, avec une fine couche de palladium recouvrant la surface de la membrane [45-46]. De cette façon, la dissociation de l'hydrogène est bonne tout en conservant la perméabilité du vanadium. Cependant, les problèmes d'empoisonnement et de fragilisation du palladium restent entiers. La recherche s'est aussi tournée vers des alliages de palladium pouvant améliorer la perméabilité, diminuer l'empoisonnement, ou prévenir la fragilisation. Parmi ceux-ci, on peut évoquer PdAg, pour lequel des valeurs de perméabilité supérieures à celles du palladium ont été rapportées à des compositions autour de 20 % Ag [47]. Dans un autre ordre d'idées, PdAu et PdCu ont montré des performances proches de celles du palladium tout en apportant une certaine résistance à l'empoisonnement par des composés soufrés [48-50]. Dans PdCu, une phase BCC apparaît pour des compositions proches de Pd₅₀Cu₅₀. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est alors presque multiplié par 100. Bien que la solubilité de l'hydrogène soit faible dans ces alliages, des perméabilités supérieures à celles du Pd ont été enregistrées [29, 51-52]. Malgré les travaux menés sur des alliages binaires de palladium, les membranes proposées ne satisfont pas encore aux exigences de l'industrie. On peut toutefois noter que des membranes de palladium et PdAg sont

commercialisées à l'heure actuelle^[43]. Leur durée de vie et les conditions d'opération ne sont toutefois pas idéales.

Dans la recherche pour un meilleur compromis, les études se sont orientées vers des alliages ternaires de palladium, afin de garder une bonne dissociation de l'hydrogène, de conserver ou d'améliorer la perméabilité, et d'avoir une bonne résistance à l'empoisonnement et à la fragilisation^[53-56]. De nombreux alliages ternaires ont été étudiés, mais devant le grand choix d'éléments et de composition, une quantité significative de travail reste nécessaire afin de déterminer les alliages d'intérêt pour la purification de l'hydrogène.

D'un point de vue de la mise en forme, au-delà de la composition de l'alliage formé, de nombreux travaux se sont intéressés à la structure et à la morphologie des membranes. Pour la fabrication de membranes commerciales, le matériau actif doit être déposé sur un support généralement poreux. Le choix du support fait une grande différence dans les performances de la membrane et est le sujet d'études détaillées^[57-58]. D'après la loi de Sievert, le flux d'hydrogène est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. L'intérêt est donc de réduire au maximum l'épaisseur de la membrane tout en s'assurant de conserver son intégrité physique et d'empêcher la formation de pores ou fissures. Encore une fois, l'alliage du palladium avec d'autres métaux, notamment les terres rares, a permis de réduire en partie les inconvénients causés par la fragilisation en évitant la formation de la phase hydrure^[59-61].

Certains groupes travaillent également sur la structure cristalline des alliages à travers l'étude de systèmes nanocristallins ou bien amorphes, qui présentent des propriétés intéressantes de résistance à la formation de phase hydrures. Cependant, le défi de prévenir une recristallisation aux températures typiques de purification de l'hydrogène (500-700°C) est de taille dans ces systèmes^[62].

1.3 Techniques d'investigation à l'échelle du laboratoire

On ne peut que constater la complexité du problème à résoudre devant des possibilités aussi étendues en terme de composition et de structure. De plus, un tel système est difficilement modélisable dans son entièreté par des techniques *ab initio*. Il faut donc se tourner vers des études systématiques d'un grand nombre d'alliages. Une grande quantité de systèmes ternaires

ont été étudiés ces dernières années avec plus ou moins de succès. On peut noter la synthèse d'alliages PdCuAg, combinant la grande perméabilité de PdAg et la bonne résistance à l'empoisonnement de PdCu, ou aussi des alliages ternaires de PdAu tels que PdCuAu et PdAuAg, combinant des effets de perméation et résistance à l'empoisonnement^[56]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur les alliages ternaires à base de PdCu, car cet alliage binaire présente aujourd'hui la meilleure résistance à H₂S^[55]. En revanche, on remarque que ces alliages sont étudiés dans une gamme de composition réduite ne donnant pas une information complète sur les propriétés de ces membranes.

Pour une étude efficace des propriétés de ces alliages pour la purification de l'hydrogène, il est nécessaire de mettre au point des techniques de fabrication simples et permettant sans optimisation majeure de créer des alliages variés, que ce soit au niveau de leur composition ou de leur structure. De plus, des techniques de diagnostic rapides et efficaces de ces membranes doivent être développés afin de discriminer entre les différents alliages produits.

Dans la majeure partie des études d'alliages pour la perméation de l'hydrogène, les chercheurs ont recours à des méthodes de fabrication permettant la mise en forme directe de membranes de perméation en phase gaz. Ces études sont évidemment couplées avec des mesures de type Sievert, se rapprochant du fonctionnement effectif d'un tel système. Le recours à la fusion à arc et au placage par dépôt chimique est donc très répandu et adéquat pour déposer une couche recouvrant un support poreux^[63-67]. Néanmoins, former une couche métallique dense sur un substrat approprié est un défi en soi. De plus, ces techniques de fabrication requièrent des temps de recuit allant jusqu'à plusieurs jours pour homogénéiser les alliages formés. Elles sont de surcroit peu versatiles en général. Un changement dans la composition de l'alliage, par exemple, peut demander une réoptimisation des conditions de fabrication^[68]. De façon plus marginale, on note également l'utilisation de techniques de déposition chimique et physique en phase vapeur (CVD «Chemical Vapor Deposition», PVD «Physical Vapor Deposition») et de l'électrodéposition pour la réalisation de membranes métalliques denses. Les membranes ainsi préparées montrent des propriétés de densité, de morphologie et de structure intéressantes^[69-72].

Malgré la possibilité de tester les alliages dans des conditions proches du système industriel final, le recours à ces techniques de fabrication et de diagnostic n'est pas approprié à l'étude rapide d'une série d'alliages de composition diverse. De plus, les mesures en phase gaz restent

fastidieuses, car de longues durées sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. En conséquence, plusieurs groupes se sont intéressés à des techniques alternatives de mesure de la perméabilité afin d'éviter la mise en forme difficile de membranes de perméation^[55, 73-74]. Par exemple, Westerwaal *et al.* utilisent des mesures optiques pour déterminer la solubilité et la diffusion de l'hydrogène^[74]. Sakamoto *et al.* ont eu recours à la mesure de la résistance électrique et du paramètre de réseau par diffraction des rayons X (XRD, « X-Ray Diffraction ») pour déterminer la solubilité de l'hydrogène dans de nombreux alliages^[61]. Pour éviter l'utilisation d'hydrogène sous pression, certains groupes ont développé des techniques électrochimiques pour mesurer avec succès les propriétés de diffusion et de solubilité de l'hydrogène dans ces alliages^[75-77].

1.4 Objectif de thèse

Dans cette thèse, on se propose d'étudier des techniques de fabrication et de diagnostic de membranes denses de purification à base d'alliages de palladium facilitant l'étude d'un grand nombre d'alliages ternaires sur de larges gammes. Cette technologie prometteuse permettrait d'abaisser le coût de purification de l'hydrogène pour une implantation à court terme et à moindre coût de ce vecteur d'énergie sur le marché. Les métaux et alliages actuellement utilisés pour ce type de purification ne satisfont pas encore aux exigences de compétitivité formulées par les acteurs du secteur : ces membranes ne possèdent pas une perméabilité à l'hydrogène assez grande, elles sont sensibles à l'empoisonnement (notamment H₂S) et souffrent d'une durée de vie limitée due à la fragilisation des métaux par l'hydrogène.

Il semble donc nécessaire d'étudier de nouveaux alliages afin d'atteindre ces objectifs. Néanmoins, les techniques de fabrication et de diagnostic utilisées présentement à l'échelle du laboratoire ne semblent pas optimales pour une investigation efficace et rapide d'alliages de toute sorte.

Nous proposons dans ce mémoire d'utiliser l'ablation laser pulsée afin de produire des alliages PdCu et PdCuM sur de larges gammes de composition. Nous nous attacherons à montrer dans une première partie que cette technique permet de produire des films minces facilement et rapidement en formant des alliages présentant une structure et morphologie particulière qui ne change pas avec la composition ou les éléments d'alliage choisis. Un tel avantage rend les

comparaisons plus aisées. De plus, nous proposerons une méthode à double faisceau laser pour produire des gammes continues de composition. Finalement, nous montrerons l'intérêt de la technique pour l'exploration de nouveaux alliages possédant des structures particulières comme PdCuAl ou PdCuTi.

Dans une seconde partie, nous proposerons des techniques électrochimiques de mesure de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène dans des alliages de palladium en film mince. Nous discuterons des défis liés à l'utilisation de films minces et proposerons trois techniques d'investigation appropriées. Nous montrerons la possibilité de mesurer la solubilité de l'hydrogène dans des alliages de PdCu et PdCuAu par diffraction des rayons X *in situ*, puis nous discuterons de mesures de résistance *in situ* pour évaluer la diffusion de H dans ces alliages. Finalement, nous adapterons une technique de perméation électrochimique à des membranes d'une épaisseur inférieure à 1 μm pour étudier leur diffusivité.

2 THÉORIE

2.1 Alliages nanocristallins déposés par Ablation Laser Pulsée

Depuis l'invention des lasers à impulsion haute puissance dans les années 1960^[78-79], des chercheurs ont tenté d'utiliser l'énergie générée par ces outils pour vaporiser des matériaux. Une quantité appréciable de matériaux ont ainsi pu être pour la première fois déposés en films minces grâce à des lasers^[80-81]. Néanmoins, les techniques de déposition préexistantes, plus aisées à mettre en place, ne rendaient pas attrayante l'utilisation systématique de l'ablation laser pulsée. Ce n'est pas avant la fin des années 1980 et la fabrication de supraconducteurs à haute température par PLD (« Pulsed Laser Deposition », Ablation Laser Pulsée)^[82-83] que la technique a pris son essor. En effet, libéré de la contrainte d'introduire la source d'énergie à l'intérieur de l'enceinte à vide, la PLD donne la possibilité d'ablater les matériaux dans un environnement riche en oxygène à des pressions jusque-là inégalées. C'est dans cette niche que se développe tout d'abord la technique, pour l'étude de structures oxydes complexes grâce à un contrôle très bon de la stœchiométrie et à la présence d'espèces à très haute énergie lors de la déposition^[84-85]. Dans les décennies suivantes, cette technique voit rapidement émerger de nouvelles applications à une vaste gamme de matériaux : métaux, polymères, et même matières biologiques sont maintenant déposés grâce à la PLD sous des formes diverses allant d'alliages amorphes à des monocristaux, de composites ou de nanoparticules^[86-89].

2.1.1 Fonctionnement général

L'ablation laser pulsée est une technique de dépôt physique à rapprocher de l'évaporation thermique ou de la pulvérisation cathodique. Une source laser à impulsion est focalisée sur une cible du matériau à déposer. L'énergie fournie par chaque impulsion provoque l'ablation de la surface, éjectant les particules à grande vitesse. Ces particules neutres et chargées forment un plasma très directionnel appelé plume, et voyagent dans l'enceinte pour se déposer sur un substrat placé face à la cible. Dépendamment du matériau à ablater, une longueur d'onde est choisie de manière à maximiser l'absorption du rayonnement par le matériau. De plus, le temps d'impulsion permet de sélectionner la quantité d'énergie délivrée au matériau^[85, 90].

De par son mode de fonctionnement, la PLD offre une alternative de dépôt physique intéressante. Plusieurs spécificités en font une technique attractive et singulière :

— Le transport stœchiométrique des éléments à ablater. Le régime hors équilibre de l'ablation laser induit la plupart du temps un transport congruent des éléments de la cible vers le substrat. En d'autres termes, la stœchiométrie de la cible est le plus souvent respectée dans le dépôt. C'est un avantage considérable par rapport aux autres techniques de PVD dans la fabrication de matériaux complexes nécessitant une composition très précise^[91-92].

— l'ablation d'espèces énergétiques. Il est possible en ajustant les paramètres de dépôt de faire varier l'énergie des espèces du plasma sur une large gamme s'étendant de 0,1 à 1000 eV. Cette gamme couvre l'entièreté des énergies atteignables par les autres techniques de dépôt physique en phase vapeur. Lors du dépôt, la présence, notamment, d'ions à haute énergie permet la déposition à plus basse température, induit des modes de croissance nouveaux, et fait apparaître des phénomènes particuliers à cette technique de dépôt^[93-94].

— la possibilité d'utilisation de gaz réactifs ou neutres à diverses pressions. Un grand avantage de la PLD réside dans la décorrélation totale entre la source énergétique qui permet l'ablation, et la chambre de déposition. Dans les autres techniques conventionnelles (évaporation thermique, pulvérisation cathodique), les éléments de la source d'énergie sont dans l'enceinte à vide. Cela donne la possibilité avec la PLD d'utiliser un gaz neutre ou réactif jusqu'à de grandes pressions. C'est en partie ce qui a fait la notoriété de la technique grâce à la déposition d'oxydes complexes dans une atmosphère de O₂, mais des expériences pour la formation de nitrures et de carbures sont aussi à noter^[95-97].

— La polyvalence et la liberté dans le choix des matériaux. De par l'utilisation d'une source lumineuse comme source d'énergie, n'importe quel élément peut être ablaté s'il absorbe suffisamment la lumière à la longueur d'onde de travail. Ceci en fait une technique de choix pour les recherches exploratoires à large spectre, permettant des changements de composition sans changement majeur dans la technique de dépôt. De plus, du fait de la simplicité de la technique, il est possible d'intégrer plusieurs systèmes de déposition laser et de les faire fonctionner simultanément pour la multidéposition d'éléments distincts^[98-99].

— un caractère séquentiel. La déposition non continue due aux impulsions laser discrètes est unique à l'ablation laser pulsée et ouvre de nouvelles voies de croissance difficiles à reproduire

dans d'autres techniques. Il est possible, par exemple, de forcer la croissance épitaxiale couche par couche de SrTiO₃ (mode de croissance Frank-Van der Merwe) en alternant des phases à haute fréquence afin de déposer la quantité de matière nécessaire à la complétion d'une monocouche tout en empêchant la diffusion des atomes sur la surface, puis des phases sans déposition de manière à laisser relaxer le système^[100-101].

— un dépôt très localisé. Du fait qu'une plume de plasma très directionnelle se forme après l'ablation, le dépôt est très localisé en PLD. Ceci est un inconvénient pour le transfert de cette technique vers l'industrie, car l'homogénéité du dépôt dépasse rarement 1 cm² dans des conditions typiques de fabrication. Néanmoins, des efforts considérables ont été menés afin de contourner cet inconvénient^[102]. C'est ainsi que des systèmes plus sophistiqués permettent la déposition homogène sur des substrats de 8 pouces de diamètre^[103], et même le dépôt en continu de supraconducteurs haute température sur des rouleaux de 100 m de long^[104].

2.1.2 PLD appliquée aux métaux

Les particularités évoquées plus haut rendent la déposition de métaux par PLD très singulière par rapport aux techniques usuelles pour la fabrication de films métalliques^[105].

La présence de particules d'énergie dépassant la centaine d'eV a une forte influence sur la déposition des métaux par PLD. L'impact de ces particules sur la surface du dépôt en cours de formation provoque la réablation d'atomes peu ou mal coordonnés et augmente généralement la densité des films formés, la surface des films est en général peu rugueuse et des effets de grenailage (« shot peening ») viennent créer de fortes contraintes dans le film^[106-107]. À suffisamment haute énergie, de l'implantation d'ion vient s'ajouter aux phénomènes de surface donnant une grande homogénéité aux films formés. Naturellement, cela provoque aussi plus de contraintes et la plupart du temps des effets de texturation des cristallites^[108]. Le taux de dépôt instantané dû à la nature pulsée de la technique est très supérieur aux autres techniques de dépôt de métaux. En conséquence, la thermalisation des espèces est très rapide et cela mène à la formation de nanocristaux, ou même de phases amorphes^[105]. La formation de structures métastables est typique de la PLD. Par exemple, il a été observé par Krebs *et al.* une extension de la limite d'intersolubilité dans des alliages Fe-Ag et Ag-Ni^[109-110]. De plus, des phases cristallines non thermodynamiquement stable ont été produites grâce à cette technique,

notamment pour Fe-Cu^[111]. Des modes de croissances uniques ont été observés comme la croissance sous surfacique où le film croît majoritairement par l'implantation d'espèces directement sous la surface du film^[112]. Cela peut créer des interfaces moins bien définies, notamment avec le substrat. Le grand avantage de la PLD réside dans la possibilité d'ajuster les paramètres de déposition pour induire les effets désirés. En effet, l'utilisation d'une atmosphère inerte dans l'enceinte à vide vient diminuer l'énergie des espèces du plasma et donc réduire leurs effets sur le film. En ajustant la pression dans l'enceinte, il est donc possible de changer la morphologie et la structure des dépôts formés comme montré sur le changement de la texturation d'un permalloy en fonction de la pression^[113].

La PLD est une technique singulière pour la fabrication de films métalliques. Dans notre application, cette technique combine a priori des possibilités intéressantes. Tout d'abord, nous cherchons à fabriquer des alliages PdM et PdCuM, sans contraintes sur le choix de M. La grande diversité des matériaux qu'il est possible de déposer par PLD ne restreint aucunement notre choix d'un troisième élément. De plus, afin de mesurer les propriétés de ces films pour l'absorption et la diffusion de l'hydrogène, nous avons besoin d'une bonne homogénéité et de l'assurance qu'un bon mélange entre les atomes se fait, quelle que soit la nature de ces atomes et leurs concentrations. L'énergie élevée des ions dans le plasma semble aider à une bonne homogénéité. De surcroît, il est nécessaire que chaque film possède des propriétés morphologiques et structurales similaires pour une meilleure comparaison lors des études subséquentes visant à déterminer leur comportement en présence d'hydrogène. Idéalement, une faible rugosité de surface et une grande densité sont souhaitées. Encore une fois, tout semble indiquer que la PLD pourrait remplir ces exigences. Finalement, de grandes gammes de composition devront être explorées avec rapidité dans plusieurs alliages ternaires, car nous voulons étudier l'effet de leur structure cristalline et de leur composition. Encore une fois, la PLD semble proposer des alternatives de choix par la déposition homogène de films minces, rapides à fabriquer sur de larges gammes de composition.

Dans la partie qui suit, nous nous attacherons à démontrer que la PLD est une technique de choix pour l'exploration d'alliages métalliques denses à base de palladium pour la purification de l'hydrogène. Premièrement, nous étudierons les paramètres de dépôt et choisirons les conditions optimales pour la fabrication d'alliages de PdCu. Puis nous étudierons la morphologie et la structure d'alliages PdCu et PdCuM formés dans ces conditions. Ensuite, nous explorerons

comment il est possible de déposer simultanément des alliages PdCuM sur une large gamme de composition par une approche combinatoire en ayant recours à un système de déposition à double faisceau laser. Finalement, nous montrerons l'intérêt de la PLD pour la recherche d'alliages de palladium cubiques à corps centré (BCC).

2.2 Électrochimie pour la perméation de l'hydrogène

L'étude de l'absorption de l'hydrogène dans les métaux remonte au XIXe siècle avec l'étude de l'absorption de l'hydrogène dans le platine et le palladium par Graham ^[114]. La première mention d'un système électrochimique permettant l'absorption de l'hydrogène date de 1936 ^[115]. Depuis, l'étude de l'interaction entre l'hydrogène et les métaux a intéressé un grand nombre de chercheurs dans quantité de domaines comme le nucléaire, la fragilisation des aciers et le stockage d'hydrogène ^[116-118].

2.2.1 Absorption et diffusion de l'hydrogène dans le palladium

La Figure 4 montre un profil de voltamétrie cyclique du palladium en milieu H₂SO₄. Si à haut potentiel (>0,7 V vs RHE) on peut observer l'oxydation et la réduction subséquente du palladium, à bas potentiel (<0,35 V vs RHE), un processus d'adsorption, d'absorption et d'évolution de l'hydrogène ont lieu. C'est cette dernière plage de potentiel qui est d'intérêt pour cette étude.

Ces phénomènes sont difficiles à distinguer les uns des autres dans des électrodes macroscopiques, néanmoins l'étude de films très minces de palladium permet de mettre en évidence ces différentes réactions ^[119]. L'absorption électrochimique de l'hydrogène dans le palladium se produit suivant deux mécanismes identifiés dans la littérature, soit un processus indirect^[120] qui met en jeu l'adsorption d'atomes d'hydrogène à la surface du palladium et subséquentement leur absorption dans le cœur du matériau, et un processus direct où l'hydrogène est absorbé sous la surface du palladium sans adsorption préalable^[121-122].

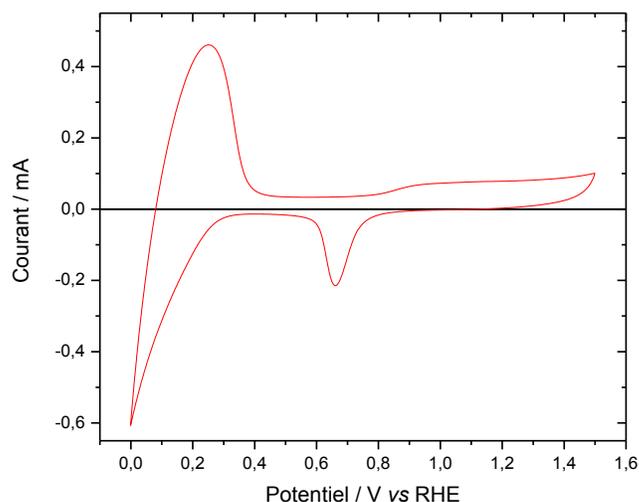


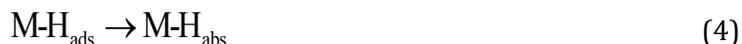
Figure 4 : Profil de voltamétrie cyclique d'un film de palladium pur déposé par PLD dans H₂SO₄ 0,1M.

Il faut noter que les mécanismes évoqués pour le milieu électrochimique sont très différents des mécanismes d'adsorption et absorption de l'hydrogène en phase gaz comme le note Jerkiewicz [123-124]. En milieu acide, le mécanisme indirect se produit suivant les réactions suivantes :

La réaction de Volmer



où H est adsorbé à la surface de Pd. Puis une réaction d'absorption

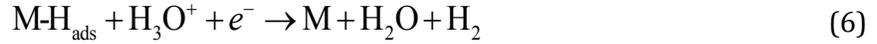


À la suite de cette dernière réaction, l'hydrogène peut diffuser dans le volume du palladium. Il faut noter que deux réactions de recombinaison de l'hydrogène atomique adsorbé à la surface du Pd sont en compétition avec l'absorption :

La réaction de Tafel



qui est une recombinaison chimique de l'hydrogène adsorbé, et la réaction d'Heyrovsky



qui est une recombinaison électrochimique. Ces deux réactions sont elles-mêmes concurrentes et il a été montré que si la réaction de Tafel domine à faible surpotentiel, la réaction d'Heyrovsky est prédominante à surpotentiel plus élevé^[125].

Un second mécanisme est possible. Par le mécanisme direct, le proton est réduit et passe directement sous la surface du palladium :



où M est un site interstitiel du volume du métal. Lors de la désorption de l'hydrogène, les mêmes mécanismes sont en jeu. Il faut noter que la réaction d'Heyrovsky est très prédominante en comparaison avec la réaction de Tafel dans ces conditions. Tout l'hydrogène est désorbé par des réactions faradiques.

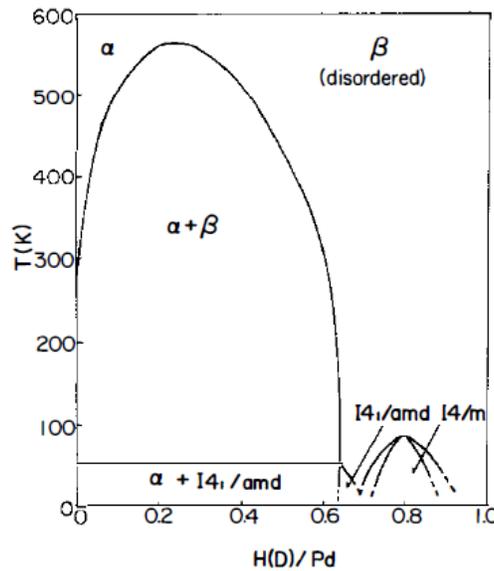


Figure 5 : Diagramme de phase du système Pd-H, tiré de [128].

Une fois absorbé, l'hydrogène est logé dans les sites interstitiels de la maille cristalline du palladium. Dans le palladium et ses alliages qui présentent une structure cubique à face centrée (FCC), il a été montré par diffraction des neutrons et par des calculs DFT (« Density Functional Theory », Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) que l'hydrogène se loge préférentiellement

dans les sites octaédriques de la maille cristalline^[126-127]. L'hydrogène est alors libre de diffuser dans la maille cristalline par sauts de site octaédrique en site octaédrique.

La présence de H dans le palladium a une grande influence sur ses propriétés physico-chimiques. Premièrement, à température ambiante et à faible quantité d'hydrogène (<2 %), celui-ci s'insère sous la forme d'une solution solide appelée phase α . Cependant, à plus forte concentration d'hydrogène dans le palladium, une phase hydrure appelée β est formée lorsque la concentration en hydrogène est supérieure à 60 %. Entre ces deux concentrations d'hydrogène, les deux phases coexistent dans le cristal. Il faut monter à une température de 300°C afin de voir disparaître cette transition de phase α/β comme le montre la Figure 5. La solubilité maximale de l'hydrogène dans le palladium varie selon les sources, mais est estimée entre 65 et 70 %. Celle-ci est assez dépendante des conditions de fabrication du palladium. En effet, dans la phase α , il a été observé que les défauts dans le cristal et les joints de grain peuvent absorber jusqu'à 2,4 fois plus d'hydrogène que la maille cristalline. Néanmoins, il n'y a pas de formation de phase β dans les zones non cristallines, provoquant une réduction de la zone de coexistence α/β dans les nanocristaux, et une réduction de la solubilité totale^[129-130]. Dans les films minces, une solubilité supérieure a été observée, expliquée par la plus grande contribution de l'hydrogène surfacique et sous-surfacique. L'apparition d'une phase hydrure n'est pas unique au palladium et quantité de métaux forment des hydrures parfois à très haute teneur en hydrogène comme YH_3 par exemple. Les conditions thermodynamiques pour l'apparition de ces phases sont néanmoins très variables d'un métal à l'autre. Ainsi, en alliant le palladium avec d'autres métaux, les conditions de formation d'une phase hydrure peuvent être grandement altérées. Par exemple dans PdCu à température ambiante, suite à l'ajout d'environ 30 % de Cu dans Pd, l'absorption d'hydrogène ne provoque plus de transition de phase vers la formation d'un hydrure, l'hydrogène absorbé restant sous forme de solution solide^[131]. L'insertion d'hydrogène dans les sites interstitiels de la maille cristalline provoque aussi l'élargissement de celle-ci. Griessen *et al.* ont montré que c'est le cas dans tous les métaux dans lequel l'hydrogène est absorbé^[132-133]. De plus, du fait de sa faible compressibilité, l'élargissement de la maille dû à l'insertion d'un atome d'hydrogène est presque constant, peu importe le cristal hôte. L'élargissement de la maille dû à l'insertion d'un atome d'hydrogène est de $2,9 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène. En conséquence, le palladium pur, qui possède un paramètre de réseau d'environ $3,895 \text{ \AA}$, atteint environ $4,040 \text{ \AA}$ dans la phase β à

température ambiante (pour plus de détails, voir eq.(22)). Finalement, du fait d'un changement dans la structure cristalline et de l'hybridation des orbitales du palladium et de l'hydrogène, un ensemble d'autres propriétés du palladium sont altérées suite à l'absorption d'hydrogène. La résistivité électrique augmente linéairement avec la concentration en hydrogène, la susceptibilité magnétique décroît linéairement avec la concentration en hydrogène ^[134], et les propriétés mécaniques sont altérées. Le cyclage en absorption et désorption de l'hydrogène est à l'origine de fragilisation mécanique du palladium du fait de l'apparition de fortes contraintes liées à des changements de paramètre de réseau.

Comme discuté dans le paragraphe précédent, l'hydrogène diffuse dans le palladium par saut entre des sites énergétiquement favorables^[126]. Dans la littérature, une grande disparité de valeurs existe pour le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium^[135]. Néanmoins, les études s'accordent à dire qu'il se situe autour de $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante. On peut expliquer cette disparité par la diversité des méthodes de mesure du coefficient de diffusion et par la diversité de structure et de morphologie du palladium hôte. En effet, il a été montré que le coefficient de diffusion varie avec la concentration d'hydrogène dans la membrane, de plus certaines techniques sont plus sensibles à un empoisonnement de surface, finalement, il a été observé que les défauts, l'historique du matériau et les contraintes présentes au sein du palladium ont un effet non négligeable sur le coefficient de diffusion^[130].

Lorsqu'un gradient de concentration est présent dans un volume de palladium, il est généralement considéré comme continu. Néanmoins, comme deux phases ayant des concentrations en Pd différentes peuvent coexister dans le palladium, plusieurs cas de figure peuvent se présenter. La Figure 6 présente les trois cas rencontrés. Le cas A se présente lorsque la concentration d'hydrogène dans le palladium ne dépasse pas $C_{\max\alpha}$, la concentration maximale dans la phase α valant environ 0,4 % H/Pd. Le cas B se présente lorsque la concentration maximale d'hydrogène rencontrée dépasse $C_{\min\beta}$, la concentration minimale dans la phase β valant environ 48 % H/Pd, et que la concentration en hydrogène minimale est au dessous de $C_{\max\alpha}$. Dans ce cas, deux phases sont présentes dans le palladium. Finalement dans le cas C, la concentration en hydrogène dans le palladium est supérieure en tout point à $C_{\min\beta}$. Dans les cas A et C, le système est monophasé et les lois de Fick s'appliquent. Dans le cas B, la présence de deux phases distinctes provoque l'apparition d'un front de diffusion qui altère la diffusion des atomes d'hydrogène. Les lois de diffusion de Fick ne sont donc strictement valides

que lorsque le système est monophasé, que ce soit à faible concentration ou à très forte concentration d'hydrogène. Millet *et al.* ont développé un modèle permettant de tenir compte de la transition de phase lors de mesure par saut de potentiel^[136]. Néanmoins étant donné la complexité de ce modèle, on utilisera les lois de diffusion de Fick dans la suite de cette thèse, tout en gardant un regard critique sur les résultats obtenus.

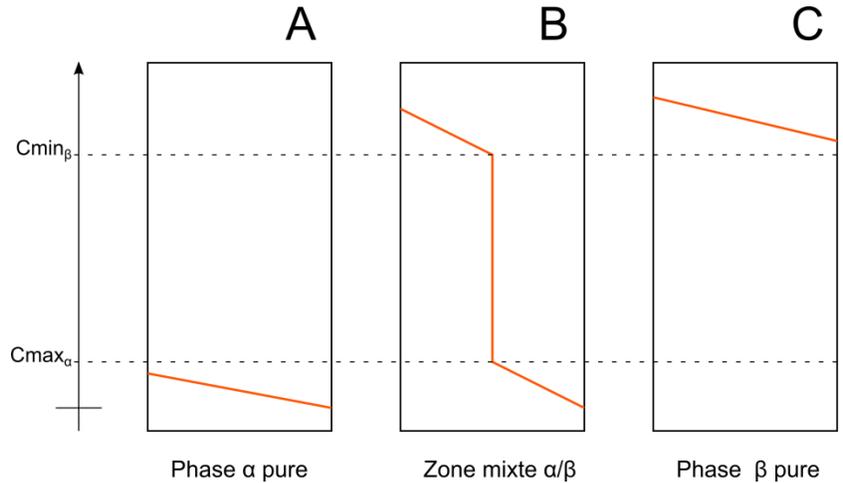


Figure 6 : Schéma des différents cas de diffusion de l'hydrogène à travers une membrane de palladium dans des conditions transmissives.

La désorption de l'hydrogène est contrôlée dans la majorité des cas par la diffusion. D'après Schuldiner et Hoare, ce n'est qu'à des épaisseurs d'environ 100 nm et moins que les réactions de surface deviennent limitantes^[137].

2.2.2 Modes de détermination de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène

L'insertion et la diffusion de l'hydrogène dans les métaux et particulièrement dans le palladium sont des phénomènes qui intéressent les chercheurs depuis plus de 100 ans. Cet intérêt vient du fait que l'hydrogène est important dans un grand nombre de domaines : dans le stockage de l'hydrogène en considérant les enthalpies et les cinétiques d'absorption/désorption^[138-139], dans la purification d'hydrogène où l'on s'intéresse à la perméabilité ainsi que la sélectivité à l'hydrogène^[40, 43], dans la séparation isotopique où le transport de l'hydrogène et du deutérium sont comparés^[140], dans la fusion à froid très étudiée dans les années 1990^[117] ou bien dans la fragilisation des aciers soumis à l'insertion d'hydrogène ambiant^[118, 141]. Dans tous ces domaines, la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène sont des paramètres clefs. En

conséquence, un grand nombre de méthodes ont été développées au cours du temps pour mesurer ces paramètres.

On peut les classer en deux catégories de techniques ; la première repose sur l'évaluation directe de la quantité d'hydrogène dans le métal ou bien manquant dans la source utilisée, la seconde repose sur l'étude de l'effet que l'hydrogène produit sur le métal hôte. Dans la première catégorie de techniques, on peut recenser toutes les méthodes électrochimiques reposant sur l'étude des réactions faradiques impliquant l'hydrogène. Parmi ces méthodes, on peut noter l'étude des courants de désorption de l'hydrogène par voltamétrie cyclique ou bien par sauts de potentiel ^[119, 142]. Ces techniques sont relativement simples à mettre en place, mais souffrent d'inconvénients difficiles à pallier, notamment la réoxydation de l'hydrogène gazeux dissout^[143]. On peut néanmoins noter l'utilisation de molécules limitant les réactions d'évolution d'hydrogène pour diminuer la part d'hydrogène dans la solution ^[144]. La perméation électrochimique est aussi une technique largement utilisée, popularisée par Devanathan et Stachurski et reprise dans de nombreuses études. Elle permet de séparer les compartiments d'absorption et de désorption, mais aussi offre la possibilité d'induire un état stationnaire de diffusion de l'hydrogène à travers une membrane^[75]. Finalement, le développement de méthodes par petites perturbations comme la spectroscopie d'impédance électrochimique et le recours à d'autres fonctions de transfert ont permis une meilleure compréhension des phénomènes en jeu grâce à une séparation de ceux-ci^[119].

Dans la seconde catégorie de techniques, on se repose sur le changement de propriétés du métal hôte pour déterminer la vitesse et la quantité d'hydrogène absorbé. Cette propriété peut être aussi simple que la masse dans des expériences avec une microbalance à quartz en milieu électrochimique ^[145]. D'autres groupes se sont aussi intéressés aux variations des propriétés électriques ou magnétiques du métal hôte dû à l'insertion de l'hydrogène ^[134, 146]. Finalement, comme expliqué plus haut, l'élargissement du paramètre de maille du métal hôte dû à l'absorption d'hydrogène peut être utilisé pour estimer sa solubilité ^[147-148].

2.2.3 Effets d'alliage et de films minces

Les dimensions des films étudiés ainsi que leur composition ont un effet majeur sur les propriétés de solubilité et de diffusion de l'hydrogène. Ces particularités sont d'une grande importance lorsqu'il s'agit de concevoir des montages expérimentaux pour étudier ces propriétés.

Le peu de matière contenue dans les films produits implique qu'une faible quantité d'hydrogène sera absorbée, d'autant plus difficile à déterminer précisément par une mesure absolue (augmentation de masse, charge d'oxydation). En particulier, dans le cas de mesures électrochimiques, la proportion relative d'hydrogène gaz dissout dans l'électrolyte peut devenir grande par rapport à la quantité d'atomes d'hydrogène absorbés dans le métal, ce qui pourrait affecter les mesures. De plus, l'hydrogène adsorbé et absorbé dans les couches sous-surfaciques vient significativement altérer les mesures de solubilité. Le recours à des mesures indirectes comme l'effet que l'hydrogène produit sur le métal hôte sera préféré.

Dans le cas de films minces, la diffusion au travers le film peut être très rapide. Si l'on considère un coefficient de diffusion typique de l'hydrogène dans le palladium de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante, il faut s'attendre à des temps caractéristiques de diffusion de l'ordre de 1 à 100 ms pour des films de 100 nm à 1 μm , respectivement. Un grand nombre de techniques d'investigation deviennent alors difficiles à mettre en place. Il a été montré, par exemple, que par spectroscopie d'impédance électrochimique, il n'était plus possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium pour des épaisseurs inférieures à 30 μm environ^[119]. De plus, d'autres phénomènes pourraient devenir limitants et prévenir une détermination d'un coefficient de diffusion intrinsèque. Dans ces cas, on obtiendrait alors un coefficient de diffusion apparent, prenant en compte d'autres phénomènes limitants. Dans le palladium, il a été montré que la résistance de transfert de charge augmente considérablement avec la diminution de l'épaisseur du palladium^[119]. D'après Hoare, il faut une épaisseur de 100 nm et moins pour que la cinétique de transfert de charge devienne limitante^[137]. Dans la suite de ce mémoire, tous les coefficients de diffusion obtenus sont apparents, dans le sens où l'on n'a pas étudié l'ensemble des phénomènes qui pourraient limiter la diffusion.

Le fait d'allier le palladium à d'autres métaux peut avoir des effets assez importants sur la solubilité et la diffusion de l'hydrogène. Par exemple, il a été montré qu'ajouter 11 à 15 % d'argent dans le palladium peut doubler la perméabilité de l'hydrogène^[24], tandis qu'ajouter

30 % de cuivre au palladium réduit la solubilité de près de 90 %^[25]. Dans l'objectif d'étudier un grand nombre d'alliages différents, il doit être possible de mesurer de très faibles quantités d'hydrogène. Considérant un film mince de Pd₇₀Cu₃₀ de 100 nm d'épaisseur, 1 cm² de surface et absorbant 6 % molaire d'hydrogène, il doit être possible de détecter environ 1×10^{-7} mol d'hydrogène. De plus, on sait que la phase β du palladium est stable à température ambiante, cela signifie que l'hydrogène reste absorbé même si le système électrochimique est au potentiel de circuit ouvert^[149]. Ce n'est pas le cas de la phase α qui tend à se décomposer lorsque le système est laissé au repos. Dans ce dernier cas, la mesure de la quantité d'hydrogène doit être alors liée à la technique d'insertion ou bien mesurée simultanément à l'insertion d'hydrogène. Certains groupes ont recours à des poisons de surface comme des polyméthacrylates afin de prévenir la désorption de l'hydrogène pour permettre des mesures *ex situ*^[150].

La taille et l'énergie des sites octaédrique sont évidemment altérées lors de l'alliage du palladium avec d'autres métaux, la diffusion de l'hydrogène peut donc varier. On rapporte des variations de diffusivité de l'hydrogène pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur. Pour les alliages ayant une structure cristalline différente du palladium, comme c'est le cas pour le PdCu BCC, le coefficient de diffusion peut être de 100 à 1000 fois supérieur à celui du Pd. Idéalement, les techniques développées permettent des mesures d'une large gamme de coefficients de diffusion ^[151], néanmoins les faibles temps caractéristiques peuvent limiter la mesure de ces coefficients dans les films minces

Finalement, les défauts et contraintes rencontrés dans des films nanométriques peuvent altérer et modifier la diffusion et la solubilité de l'hydrogène. Il a été montré par exemple que la diffusion dans des métaux nanométriques ou amorphes est plus rapide que dans leurs équivalents cristallins^[130]. Au contraire, les défauts viennent piéger l'hydrogène et peuvent ralentir sa diffusion. La solubilité apparaît plus grande aux joints de grains. Dépendamment des conditions expérimentales, ces données peuvent affecter la détermination du coefficient de diffusion et de la solubilité de H.

3 FABRICATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES NANOCRISTALLINS À BASE DE PALLADIUM

3.1 Méthodologie

Dans cette partie seront décrites toutes les techniques et conditions expérimentales utilisées lors de la fabrication et de la caractérisation des films formés par PLD.

3.1.1 PLD en simple faisceau

L'ablation laser pulsée (« Pulsed Laser Deposition », PLD) a été utilisée pour la fabrication de films minces de PdCu et PdCuM (M = Au, Ti, Al, Sc, Y).

Pour cette étude, des substrats de silicium (100) (University wafers, dopés p, 10^{-3} Ohm·cm) ainsi que des substrats de titane de 0,5 mm d'épaisseur (Alfa Aesar, 99 %) ont été utilisés. Des gaufres de Si(100) ont été découpées pour former des carrés de 1,3 cm de côté puis rincées successivement dans l'acétone (5 min) puis dans l'isopropanol (5 min) sous ultrasons. Enfin, les substrats ont été séchés à l'argon puis stockés pour une utilisation ultérieure. Une plaque de titane a été découpée en carrés de 1,3 cm de côté puis les substrats ont été plongés dans un bain d'acide oxalique concentré et chaud (10 % en masse, 70°C), puis rincés abondamment à l'eau désionisée. Une fois séchés, ils ont été stockés pour utilisation ultérieure.

Pour l'exploration d'alliages ternaires présentant des phases BCC, des substrats en verre sont utilisés. En effet, un recuit est nécessaire ce qui pose des difficultés avec le silicium à cause de sa propension à former des siliciures avec plusieurs métaux. De plus, l'utilisation d'un substrat amorphe rend la détermination des phases cristallines par XRD plus simple par rapport au Ti. Des lamelles en verre (Fisherbrand, lamelles de microscope, 75x50x1 mm) ont été découpées pour former des carrés de 1,3 cm de côté et rincées dans l'acétone (5 min) puis dans l'isopropanol (5 min) sous ultrasons.

Les recuits ont été effectués à 400°C, sous atmosphère d'Ar+5%H₂ (Air Liquide) pour prévenir toute possibilité d'oxydation des films. La température est augmentée jusqu'à 400°C en 30 min

environ puis elle est maintenue durant 4 h. L'alimentation du four est ensuite coupée et il est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante, ce qui nécessite environ 1 h 30.

Les dépôts sont effectués dans une enceinte à vide confectionnée sur mesure. La pression de base de la chambre de dépôt, illustrée dans la Figure 7, est de 10^{-5} mbar. Les substrats sont placés sur un porte-substrat rotatif à environ 4,5 cm de la cible. Ils sont maintenus à température ambiante durant l'ablation. Un laser KrF (248 nm, 17 ns, 40 Hz, 5 à $12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) est focalisé sur une cible formée des éléments à ablater.

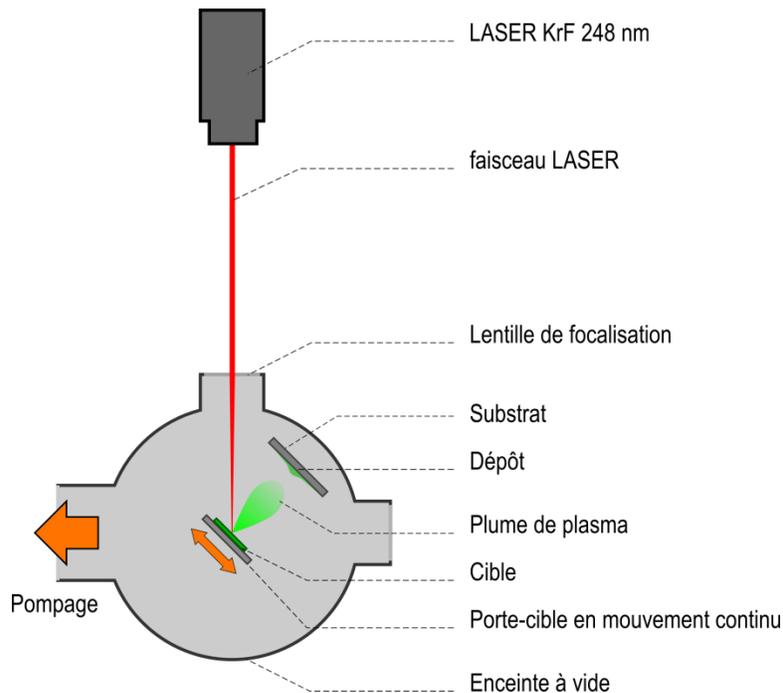


Figure 7 : Schéma de montage de l'ablation laser pulsée en faisceau simple.

La cible est confectionnée à partir d'une cible de cuivre (Kurt J. Lesker, 99,99 %) recouverte partiellement d'un film de palladium (100 μm , Alfa Aesar 99,9 %) dans le cas d'alliages PdCu et d'une cible du métal M (M = Au, Ti, Al, Kurt J. Lesker 99,9 %) recouverte partiellement d'un film de cuivre (100 μm , Alfa Aesar 99,9 %) et d'un film de Palladium (100 μm , Alfa Aesar 99,9 %) dans le cas d'alliages PdCuM. La rotation de la cible permet l'ablation successive des différents éléments voulus dans un temps assez court pour garantir une bonne homogénéité. De plus, la composition des films formés peut être variée en changeant le ratio géométrique des

différents éléments sur la cible. Des dépôts de 60000 à 90000 coups ont été effectués.



Figure 8 : Photographie d'une cible mixte de PdCuAu, utilisée lors de la déposition en simple faisceau, on peut discerner des feuilles de palladium et d'or (couleurs argentée et dorée) recouvrant une cible de cuivre (couleur cuivrée).

3.1.2 PLD en double faisceau

Des dépôts en double faisceau ont été effectués dans la même enceinte comme présenté dans la Figure 9. Le faisceau laser est divisé en deux par un miroir semi-réfléchissant avant l'entrée dans la chambre à vide. Les faisceaux sont déviés à l'aide d'un jeu de miroir afin d'arriver avec un angle de 90° l'un par rapport à l'autre dans l'enceinte à vide. À l'intérieur, deux cibles des matériaux à ablater sont placées de façon à être touchées par les deux lasers. Dans la configuration choisie, les cibles sont orientées de façon à ce que les normales à celles-ci forment un angle de 30° et -30° avec la normale au substrat. L'interaction entre les deux plasmas a lieu proche de la cible et une gamme de composition peut ainsi être déposée. Dans cette configuration, l'une des cibles est formée de cuivre recouvert d'un film de palladium tandis que l'autre cible est constituée d'un troisième métal M à ablater ($M = \text{Au}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$). Les fluences utilisées sont d'environ $8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur la cible de PdCu et varient entre 2 et $6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur la cible M.

Les substrats utilisés sont des plaques de Si(100) et de Ti de $1,3 \text{ cm} \times 5,2 \text{ cm}$ placées horizontalement à environ 6,5 cm de chaque cible. Les dépôts ont lieu à une pression de 10^{-5} mbar à une fréquence de répétition de 40 Hz. 90000 coups sont tirés pour chaque dépôt.

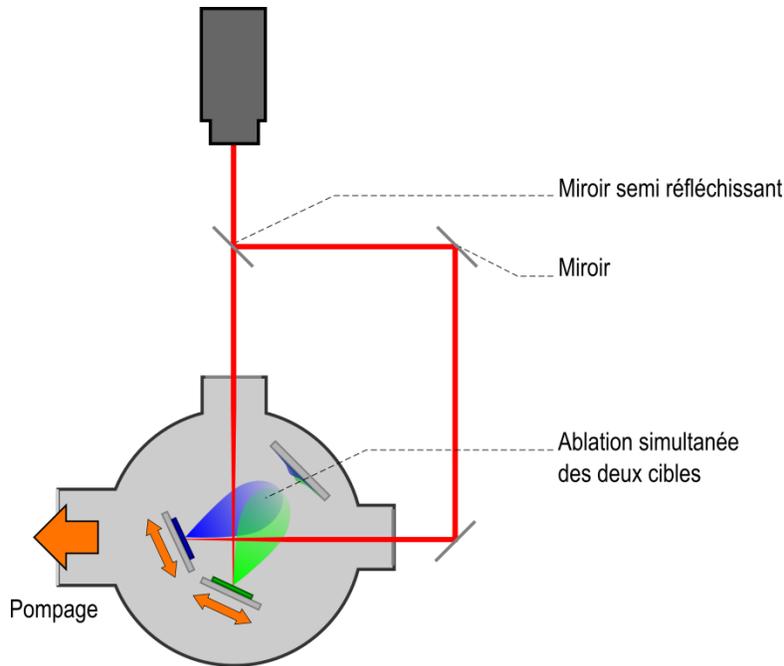


Figure 9 : Schéma de montage de l'ablation laser pulsée en double faisceau.

3.1.3 Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été prises à l'aide d'un JEOL JSM 6300F. Des images vues de dessus ainsi que des images de la tranche des échantillons ont été enregistrées. Avec le même instrument, des mesures de composition ont été effectuées grâce à une sonde EDX. Pour celles-ci, la moyenne de trois mesures est systématiquement présentée dans ce mémoire. À cause de la faible épaisseur des échantillons, une grande partie du signal EDX émane du substrat et la précision des mesures EDX est d'environ 3 %. Le signal total émanant du dépôt par rapport à celui du au substrat nous permet néanmoins d'estimer l'épaisseur de chaque film. Cette méthode d'estimation des épaisseurs sera présentée dans le manuscrit.

3.1.4 Diffractométrie aux rayons X

Des mesures de diffractométrie des rayons X en configuration Bragg-Brentano et incidence rasante ($\theta_{\text{incident}} = 5^\circ$) ont été effectuées avec un diffractomètre Brucker D8 advance équipé d'un miroir de Göbel ($\text{Cu K}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). Les patrons de diffractions ont été enregistrés entre 25 et 95° avec un pas de mesure de 0,1° ainsi qu'un temps d'acquisition de 10s/pas pour maximiser le rapport signal sur bruit. Pour les analyses de Williamson-Hall, la largeur à mi-hauteur ainsi que

la position des pics ont été déterminées par ajustement de courbes pseudovoigt sur les diffractogrammes.

Un diffractomètre Panalytical X'pert PRO a, quant à lui, été employé pour les mesures de réflectométrie des rayons X («X-ray reflectometry», XRR), pour les figures de pôle et pour les mesures dans le plan. La XRR consiste à mesurer l'intensité des rayons X réfléchis par l'échantillon lorsque l'angle d'incidence est varié autour de la valeur de l'angle critique, θ_c . Lorsque l'angle d'incidence est inférieur à θ_c les rayons X sont entièrement réfléchis à la surface du film et reçus dans le détecteur. Par contre, lorsque l'angle d'incidence est supérieur à θ_c , une partie des rayons est transmise dans le film et l'intensité du signal sur le détecteur chute brusquement. L'angle critique est relié à la densité du film par la formule :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho r_e \lambda^2 Z N_a}{\pi A}} \quad (8)$$

où ρ est la densité du matériau, r_e est le rayon de l'électron, λ la longueur d'onde des rayons X, Z est le numéro atomique, N_a le nombre d'Avogadro, et A est la masse atomique. De plus, à $\theta > \theta_c$, un régime d'interférence s'atténuant progressivement est visible sur les spectres. En mesurant la période de ces oscillations, il est possible d'estimer l'épaisseur du film déposé^[152].

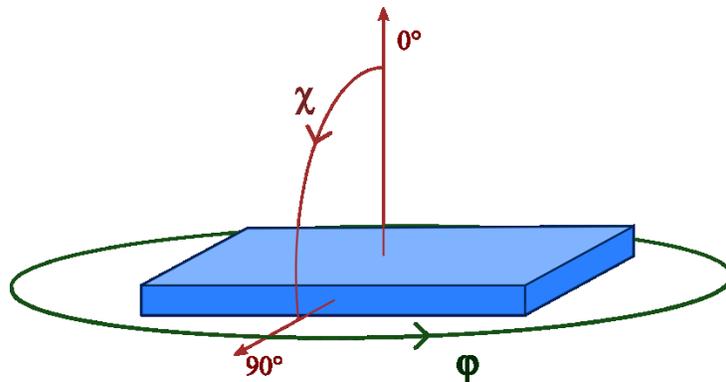


Figure 10 : Schéma explicatif des paramètres variés lors de mesures en figures de pôle ou lors de mesures dans le plan.

Les figures de pôle ont été construites en enregistrant des spectres d'intensité en fonction de l'angle de rotation ϕ autour de la normale au substrat à θ et 2θ fixes. Le pas de mesure est de 1° et le temps d'acquisition de 0,5 s. Les mesures ont été prises entre 0 et 360° . L'opération a été

répétée pour des angles d'inclinaison χ allant de 10° à 85° avec un pas de 5° . La Figure 10 représente les paramètres angulaires φ et χ utilisés lors de ces mesures. Pour les mesures dans le plan, des mesures θ - 2θ ont été effectuées avec un angle d'inclinaison χ de $88,5^\circ$ pour maintenir une intensité de signal acceptable.

3.1.5 Spectroscopie des photons X

La composition de surface ainsi que l'homogénéité des films en profondeur ont été évaluées par spectrométrie photoélectronique X («X-ray Photoelectron Spectroscopy», XPS). Un spectromètre VG Escalab 220I-XL a été utilisé. Des mesures de survol ainsi que des spectres haute résolution ont été enregistrés à l'aide d'une source AlK_α . Le décapage ionique a été effectué *in situ* avec un flux d' Ar^+ accélérés à 3 keV. Le courant de décapage a été ajusté pour obtenir un taux de $1,1 \pm 0,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. La calibration des spectres a été faite sur le C 1s à 284,6 eV et la profondeur d'analyse a été estimée entre 2 et 5 nm.

3.2 Optimisation de la technique d'ablation laser pulsée (PLD)

Des dépôts ont été effectués en disposant un quartz de microbalance à la place d'un substrat pour évaluer la masse déposée lors de l'ablation. De cette façon, il est possible de déterminer le seuil d'ablation et le taux de dépôt de Pd et Cu en fonction de la fluence. Pour chaque élément, cinq fluences ont été choisies entre 2 et $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les données recueillies sont représentées dans la Figure 11 qui montre la variation du taux de dépôt en $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ en fonction de la fluence.

Premièrement, comme attendu, les deux courbes sont ascendantes. Plus la fluence est grande, plus le taux de dépôt est élevé. Cependant, des différences se font voir entre Cu et Pd. Pour le palladium, une transition très marquée est visible entre 4 et $7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le taux de dépôt passe d'environ $0,02 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,18 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$; il est multiplié par dix. Au-delà de $7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, le taux de dépôt augmente peu et semble atteindre une limite. Cette évolution est typique de la PLD. Avant $4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, le seuil d'ablation n'est pas atteint. C'est-à-dire que le palladium est vaporisé dans des conditions thermodynamiques et sa déposition ne dépend que de la pression de vapeur du palladium à la température atteinte sur la cible grâce au laser. À partir de $4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, le seuil

d'ablation est atteint et l'énergie fournie à la cible est trop grande pour être thermalisée dans un temps suffisamment court. Il s'ensuit l'ablation d'une grande quantité de matière^[153]. Avec une plus grande quantité d'énergie (plus haute fluence), plus de matière est éjectée. Au-delà de 7 J·cm⁻² environ, la réablation des atomes déposés par des ions à haute énergie vient stabiliser le taux de dépôt^[154].

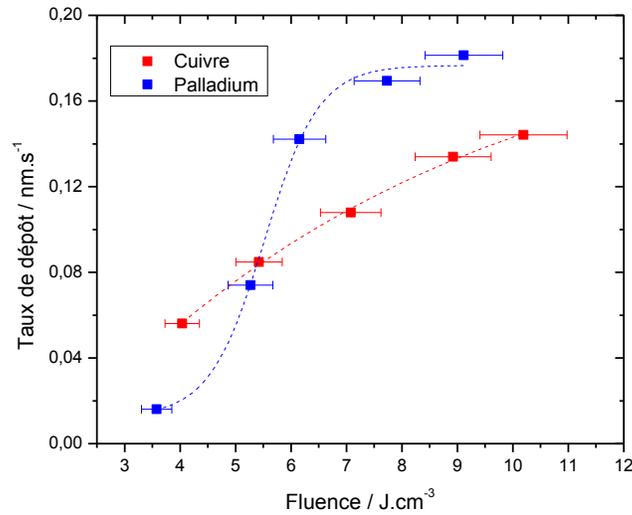


Figure 11 : Taux de dépôt des éléments Cu et Pd en fonction de la fluence de travail. Ces mesures ont été effectuées en PLD simple faisceau à 2×10^{-5} mbar et à une distance cible substrat d'environ 4,5 cm.

Dans le cas du cuivre, la variation du taux de dépôt avec la fluence ne présente pas une allure sigmoïdale comme c'est le cas pour le Pd. En effet, le taux de dépôt croît de façon monotone avec la fluence. Ceci est probablement dû au fait que la fenêtre de fluence n'est pas optimale pour observer le seuil d'ablation et la stabilisation du taux de dépôt.

Dans les conditions choisies (Pression : 2×10^{-5} mbar, distance cible-substrat : 4,5 cm), il est clair que la déposition du palladium est plus rapide que la déposition du cuivre au-delà de 6 J·cm⁻². En travaillant à plus haute fluence, le taux de dépôt total du film est amélioré, mais il faut s'attendre à un enrichissement systématique en palladium par rapport à la composition nominale de la cible.

3.2.1 Choix de la fluence de travail.

Dans le but de déposer de manière efficace les films choisis, une grande fluence est intéressante, car elle donne un grand taux de dépôt. De plus à haute fluence ($> 8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), des phénomènes d'intérêt pour notre étude ont lieu, tels que la densification des films et l'élargissement de la gamme de solubilité intermétallique. Néanmoins, d'autres effets comme l'amorphisation des films et la formation de gouttelettes s'intensifient avec l'augmentation de la fluence. Il faut donc trouver un juste équilibre pour optimiser les dépôts formés. D'après Fähler *et al.*, il existe une fluence autour de $8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ où la quantité de gouttelettes est minimale ^[155]. Ce point sera abordé plus en détail dans la section 3.2.4.

Compte tenu des différents paramètres, nous choisissons une fluence de travail $9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. À cette fluence, l'écart entre les taux de dépôt du Pd et du Cu est réduit, ce qui facilite le contrôle de la composition du film par celui de la cible. De plus, à cette fluence, on note une réduction importante des gouttelettes et l'énergie des espèces du plasma est suffisamment grande pour provoquer la densification des films et l'élargissement de la gamme de solubilité intermétallique.

3.2.2 Dépôt d'une gamme de composition

Des dépôts de PdCu ont été effectués à la fluence choisie de $9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le ratio géométrique de Pd et Cu sur la cible a été varié de 0 à 100 % afin d'évaluer la possibilité de déposer $\text{Pd}_x\text{Cu}_{100-x}$ sur toute la gamme de composition. La Figure 12 représente la relation entre le ratio géométrique de Pd et Cu sur la cible et la composition finale des films de PdCu formés, toutes autres conditions maintenues.

Cette relation est définitivement non-linéaire. La composition du film formé ne suit pas la composition de la cible. Par exemple, une cible ayant une composition de 58 % en palladium formera un film ayant une composition de 96 % en Pd.

Trois zones semblent caractériser l'évolution de la composition des films. À faible recouvrement de palladium la relation est à peu près linéaire jusqu'à 50 % Pd sur la cible. Puis on observe une augmentation rapide du pourcentage en palladium dans le film lorsque le rapport géométrique de Pd sur la cible varie entre 50 et 60 %. Enfin, la quantité de Pd dans le film évolue lentement de 90 à 100 % lorsque le rapport géométrique de Pd sur la cible est plus grand que 60 %.

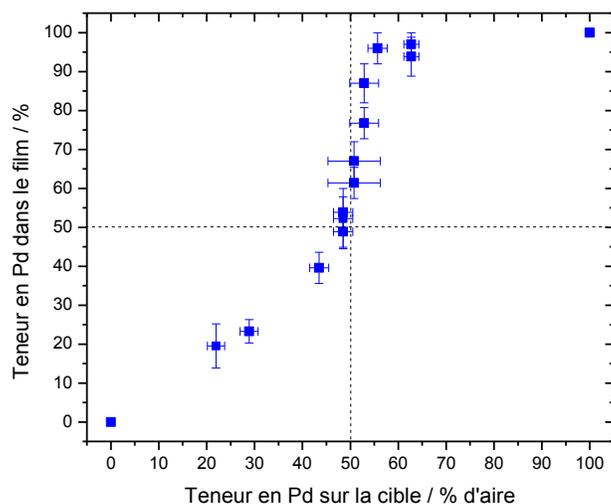


Figure 12 : Composition finale du dépôt de PdCu comparé à la composition de la cible calculée comme le rapport géométrique des aires recouvertes par Pd et Cu sur la cible.

Ceci illustre la complexité du dépôt par PLD, qui est influencé par de nombreux paramètres. On peut néanmoins en citer quelques-uns pour aider à la compréhension de cette relation. Comme vu précédemment, le taux de dépôt de Pd à $9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ est supérieur à celui de Cu. Cette différence fait en sorte que la composition des films présentera un enrichissement en palladium. En second lieu, le parcours du laser sur la cible est cycloïdal, formant une répartition non homogène des points d'ablation. En particulier, le laser frappe la cible plus souvent près du centre que vers les extérieurs. Lorsque le recouvrement de la cible de cuivre par le film de palladium est faible, le laser frappe plus souvent la cible de cuivre, car elle seule est présente dans la région centrale. Au contraire lorsque le palladium recouvre la cible à 50 % et plus, le palladium est touché plus souvent par le laser. On s'attend donc à une forte variation de la composition du film sur une faible gamme de ratios géométrique autour de 50 % de recouvrement. Ceci est bien observé entre 50 % et 60 % de ratio géométrique.

D'autres paramètres viennent influencer la composition des films tels que la rugosité des cibles, la distance cible-substrat et l'aire de la tâche focale du laser. Il est difficile de contrôler tous ces paramètres précisément et l'on doit s'attendre à une variation des compositions d'un dépôt à l'autre. On estime cette variation à environ 5 %. En d'autres termes, on ne peut, dans les conditions choisies, contrôler la composition qu'à 5 % près.

Malgré ces contraintes, il est possible de faire varier la composition en Pd et Cu des films sur toute la gamme s'étendant de 0 à 100 %. . En effet, comme il est montré dans la Figure 12, des films de toutes les compositions ont pu être formés.

3.2.3 Optimisation de l'épaisseur des films

L'épaisseur des films peut être variée à loisir avec le temps de déposition. Néanmoins, plus le nombre de coups augmente, plus la quantité de gouttelettes augmente. Il est donc intéressant de recourir à d'autres moyens pour varier l'épaisseur des dépôts.

Dans les conditions de fabrication choisies (pression de 2×10^{-5} mbar), l'épaisseur des films varie entre 100 et 250 nm. Il est possible, grâce à l'introduction d'un gaz inerte dans la chambre, d'augmenter le taux de dépôt sans augmenter le temps de déposition^[156].

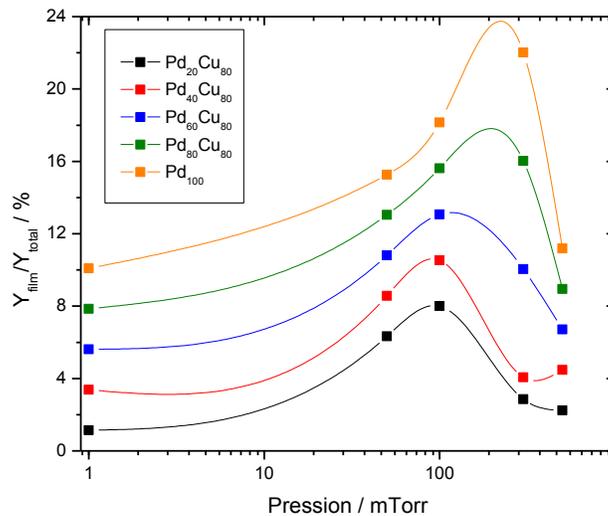


Figure 13 : Épaisseur mesurée en fonction de la pression d'hélium dans la chambre. La mesure est faite pour des échantillons à différentes compositions en palladium à $9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 60 000 impulsions laser. Pour chaque composition, celle-ci varie à $\pm 5 \%$ entre les échantillons. Une interpolation de type spline permet une meilleure visualisation.

La Figure 13 représente l'influence de la pression sur l'épaisseur des films évaluée par EDX. La quantité de signal mesurée par EDX émanant du film par rapport au signal du substrat sert ici à l'évaluation de l'épaisseur, cette technique sera discutée et explicitée à la section 3.4.2. Des dépôts présentant plusieurs teneurs en palladium ont été évalués, tandis que 5 pressions variant

de 1 à 500 mTorr ont été étudiées. Pour chaque composition, le même comportement est observé. Dans un premier temps, l'augmentation de la pression provoque l'augmentation de l'épaisseur, puis, à plus forte pression encore, celle-ci chute brutalement. Tandis qu'un maximum est observé à 100 mTorr pour des dépôts de 20 % 40 % et 60 % de palladium, la plus grande épaisseur est obtenue à 300 mTorr pour des dépôts de 80 % et 100 % de palladium.

Le fait que le maximum d'épaisseur soit différent à chaque composition n'est pas surprenant. En effet, ce changement est intrinsèquement lié à l'interaction du plasma avec le gaz ambiant. L'évolution sous forme de pic de l'épaisseur est bien connue et est très bien expliquée par Scharf *et al.*^[156]. Sous vide et à faible pression dans la chambre d'ablation, les particules à haute énergie provoquent la réablation d'une grande quantité d'espèces à la surface du film qui est en train de se former. Ainsi, lorsque de plus fortes pressions sont introduites, une diminution conséquente de la quantité d'espèces ayant une haute énergie provoque une augmentation apparente du taux de dépôt. Il s'agit en réalité d'une diminution des effets de réablation ce qui fait en sorte que le film est plus épais pour un même nombre de tirs laser qu'il ne l'est lorsque la pression est plus faible. À trop forte pression néanmoins, les espèces du plasma sont diffusées par le gaz ambiant lors de leur trajet entre la cible et le substrat, diminuant le nombre de celles atteignant le substrat : l'épaisseur est fortement réduite.

En revanche, trop diminuer la quantité des espèces à haute énergie dans le plasma pourrait avoir un impact sur la morphologie des films. Comme le montre la Figure 14, les dépôts effectués à 300 et 500 mTorr montrent l'apparition d'une rugosité de surface. Celle-ci n'est pas apparente aux pressions plus faibles. La morphologie des films est altérée par la présence du gaz ambiant et la pression dans la chambre de déposition ne doit pas excéder une valeur seuil si l'on désire s'affranchir des problèmes liés à la rugosité.

En travaillant à 200 mTorr, il est donc possible de minimiser la rugosité tout en augmentant significativement l'épaisseur à toutes les compositions de PdCu sans augmenter la quantité de gouttelettes sur le film. À cette pression, des films ayant une épaisseur allant de 250 à 500 nm ont pu être formés sous pression d'hélium, à comparer avec 100 à 250 nm avec le même nombre de coups sous vide.

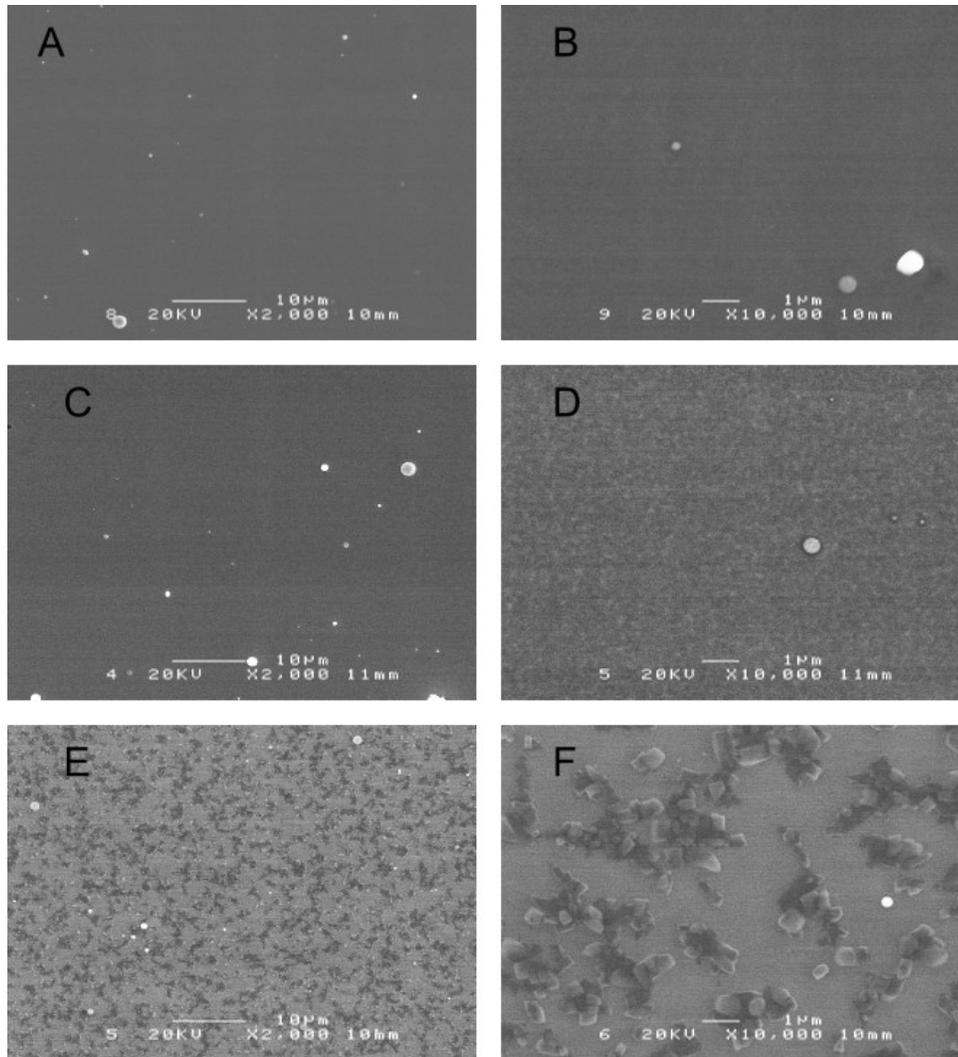


Figure 14 : Images MEB prises sur des films de PdCu déposés à 10^{-5} Torr (A, B), 300 mTorr (C, D) et 500 mTorr (E, F).

3.2.4 Diminution de la quantité de gouttelettes

La formation de gouttelettes est l'un des inconvénients majeurs de la PLD. Pour un grand nombre d'applications, il est impératif qu'aucune gouttelette ne se dépose sur le film. La présence des gouttelettes est caractéristique de dépôts métalliques par PLD. Elles proviennent de l'éjection d'amas de métal fondu de la cible. La quantité et la taille de ces gouttelettes dépendent de la fluence, de la nature du matériau ablaté ainsi que de la rugosité de la cible. L'action répétée du laser sur la cible provoque une texturation caractéristique. En périphérie de la tache focale se forment des structures colonnaires spécifiques orientées dans la direction du laser^[157-159]. Leur taille et leur quantité varient suivant les conditions de dépôt (temps d'ablation, fluence).

Ultimement, tout ou partie des colonnes se détache et sont éjectées vers le substrat formant des gouttelettes d'une taille d'environ $1 \mu\text{m}$ ^[155].

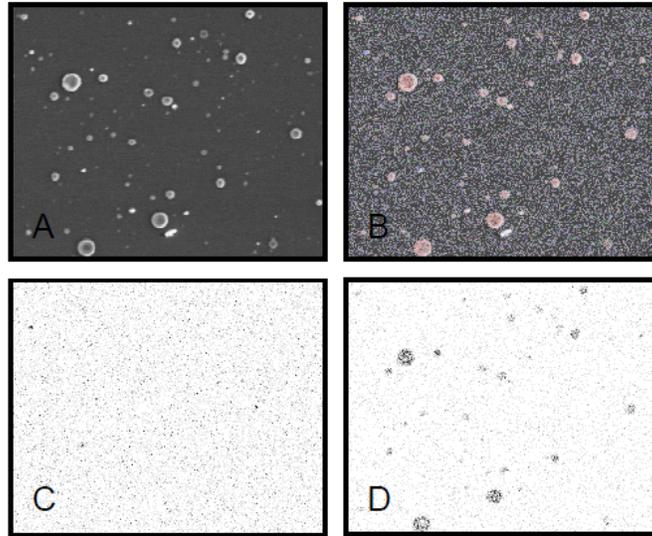


Figure 15 : Image de microscopie électronique à balayage, présentant un échantillon de PdCu possédant un grand nombre de gouttelettes. Le signal des électrons rétrodiffusés est présenté dans l'image A. L'image B montre une superposition de la composition estimée par cartographie EDX (en rouge pour le Cu et en bleu pour le Pd). Dans les images C et D sont représentés respectivement les signaux de cartographie EDX pour le Pd et le Cu.

D'après les travaux de Fähler *et al.*, il existe une fluence présentant un minimum de gouttelettes à environs $8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans nos travaux, le fait de travailler avec des cibles mixtes fait que les gouttelettes seront formées de métaux purs ce qui pourrait causer des erreurs dans l'estimation de la composition, mais aussi influencer les mesures de performance des membranes. Un soin particulier pour réduire la quantité de ces gouttelettes a donc été porté lors de l'élaboration des films. Ceci a été effectué en minimisant la rugosité de la cible et en travaillant à une fluence de $9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. De plus, la géométrie particulière du système à faisceau croisé fait en sorte qu'il est possible de réduire considérablement la quantité de gouttelettes déposées^[98]. Cet aspect sera discuté dans un chapitre ultérieur.

En conclusion, les conditions optimales de déposition garantissant la formation de films minces de PdCu par simple faisceau entre 0 et 100 % de Pd ont été choisies. Les différents paramètres de déposition (fluence, temps de déposition et pression dans l'enceinte) ont été déterminés afin d'opérer dans les meilleures conditions possible.

3.2.5 Extension à des alliages PdCuM

Dans ce projet, l'optimisation de la fabrication des dépôts par PLD a été faite sur l'alliage PdCu. Néanmoins, des alliages ternaires PdCuM ont été étudiés. L'hypothèse est faite que les conditions de dépôt ne changent pas drastiquement à l'ajout d'une faible quantité d'un troisième élément. Dans la suite de ce projet, les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées pour le dépôt d'alliages de PdCu et d'alliages ternaires PdCuM (M étant un autre métal).

3.3 Fabrication d'alliages PdCu et PdCuM par PLD simple faisceau

Suite à l'optimisation des conditions de dépôt par PLD en mode simple faisceau, des films minces de PdCu et PdCuAu ont été formés sur une large gamme de composition. Une étude approfondie de leurs propriétés morphologiques et structurales est présentée ici. L'adéquation de ces propriétés avec des mesures de performance pour la purification de l'hydrogène sera aussi évoquée.

3.3.1 Étude de la morphologie

Chaque film ainsi formé a été observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La morphologie ainsi que la composition des films ont été déterminées.

La composition de chaque film a été mesurée grâce à une sonde EDX. L'écart-type sur plusieurs mesures effectuées en différents endroits sur un même échantillon est de l'ordre de 1 % dans les alliages PdCu et PdCuAu, du même ordre de grandeur que l'erreur sur la détermination de la composition par la sonde EDX (en général 1,5 à 2 %). Il y a donc une très bonne homogénéité spatiale de la composition des films. En théorie, il n'y a pas de restriction sur la gamme de compositions qu'il est possible d'atteindre. Sur la Figure 16, on peut voir un exemple typique des compositions qui ont été atteintes dans une série de films de PdCuAu avec une composition en or d'environ 30 %.

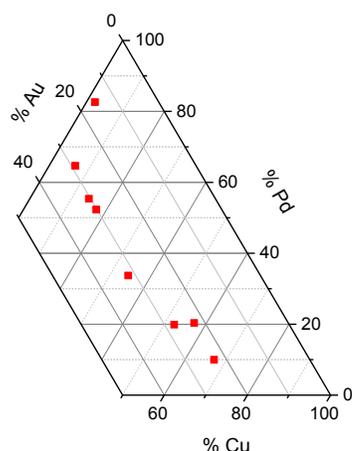


Figure 16 : Répartition en composition des échantillons PdCuAu formés.

La Figure 17 est constituée de deux images MEB prises en vue de dessus (Figure 17A) et sur la tranche (Figure 17 B) d'un film de Pd₇₀Cu₃₀. On note premièrement que la surface du film est très lisse et ne présente pas de crevasses ou de trous. De plus, on remarque la présence de gouttelettes variant en taille de 100 nm environ à 1 µm. Il est important de noter que tous les échantillons formés, quelle que soit leur composition, présentent cette même morphologie.

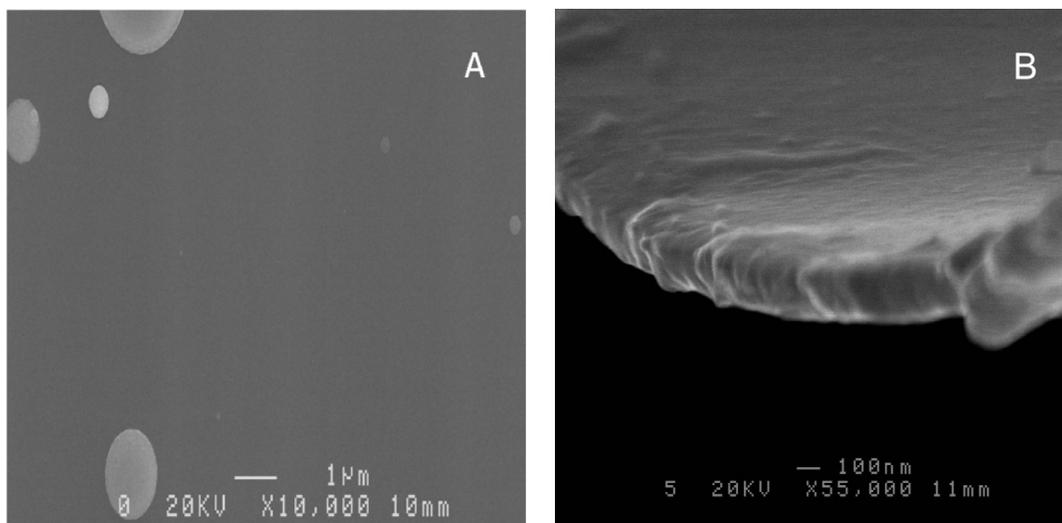


Figure 17 : Images MEB d'un film de Pd₇₀Cu₃₀ vu de dessus (A) et sur la tranche (B).

Il est, en règle générale, bon d'éviter la formation de gouttelettes. Comme il a été discuté plus haut, l'optimisation des conditions de dépôt permet de diminuer grandement la quantité de celles-ci. Néanmoins, il en reste une petite quantité répartie sur le film. Étant donné la nature de notre cible, les gouttelettes présentes sont des particules de métaux purs. Des amas de palladium

ou de cuivre purs pourraient altérer les propriétés de surface ainsi que les propriétés d'absorption de l'hydrogène dans nos films. La taille caractéristique ainsi que la densité moyenne de gouttelettes dans les conditions typiques de dépôt ont été estimées et une évaluation du rapport de volume entre les gouttelettes et le film a été faite afin de connaître l'influence que des gouttelettes de palladium ou de cuivre pur pourraient avoir sur le système à l'étude. Deux types de gouttelettes sont généralement rencontrées : des gouttelettes d'un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres en densité relativement grande, et des gouttelettes dont le diamètre varie entre 1 et 3 μm , mais dont la densité surfacique est faible. Le nombre de gouttelettes du premier et second type ont été estimées sur quatre échantillons représentatifs et une moyenne de respectivement 420 ± 40 gouttelettes/ mm^2 et de 100 ± 20 gouttelettes/ mm^2 ont été comptabilisées.

Ainsi, dans un cas défavorable où le film ne mesure que 100 nm d'épaisseur et les grosses gouttelettes mesurent toutes 3 μm de diamètre, 1,4 % du volume du film serait constitué de gouttelettes. Cela peut paraître beaucoup, mais c'est assez peu en comparaison de l'erreur sur la détermination du volume total sachant que l'épaisseur n'est pas connue à plus de 5 nm près, ce qui correspond à 5 % d'erreur sur la détermination du volume. Dans les conditions choisies, on estime donc que l'influence des gouttelettes est minimale sur les dépôts formés.

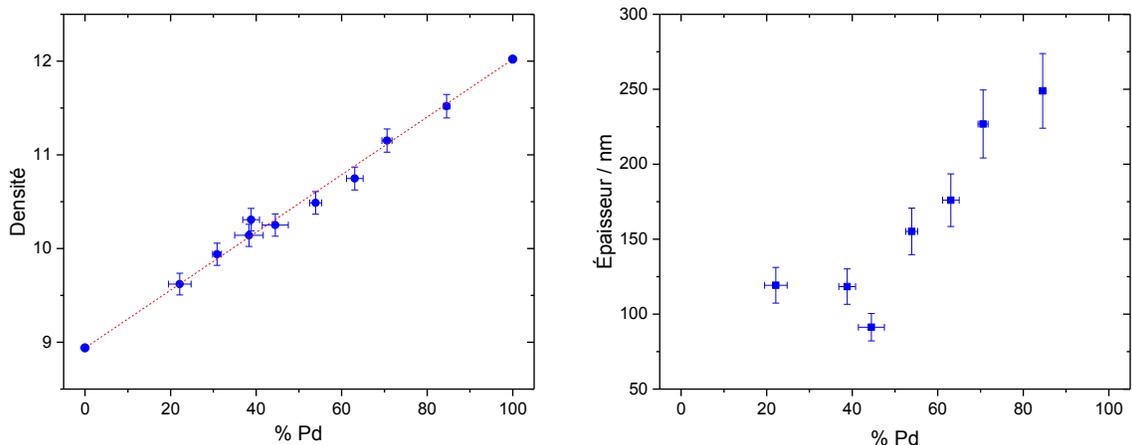


Figure 18 : Estimation de la masse volumique (A) et de l'épaisseur (B) des échantillons de PdCu en fonction de leur teneur en Pd.

Pour aller plus loin dans l'étude morphologique des films, des mesures de réflectométrie des rayons X ont été effectuées. En connaissant l'angle critique en deçà duquel il y a réflexion totale des rayons X sur la surface du film, il est possible de mesurer l'indice de réfraction du film, et par là même sa densité d'après l'équation (8). De plus après l'angle critique, un régime d'interférence créé par les interfaces du film provoque des oscillations dans l'intensité du signal détecté. Il est possible d'estimer l'épaisseur des films en mesurant la période de ces oscillations.

Dans les conditions typiques de dépôt, l'épaisseur des films, présentée dans la Figure 18B, varie de 100 à 250 nm. La variation en épaisseur tient principalement aux différences de taux de dépôt entre les deux métaux ablatés (cf. Figure 11). La quantité de palladium déposé à chaque impulsion laser étant plus élevée que la quantité de cuivre déposée dans les mêmes conditions, une cible plus riche en cuivre donnera, à nombre d'impulsion égale, un film moins épais. La Figure 18A relie les densités mesurées par réflectométrie à la composition des films mesurée par analyse dispersive en énergie (EDX). La linéarité entre ces deux paramètres est très marquée. La ligne pointillée rouge dénote la densité théorique de l'alliage à la composition indiquée. Cette courbe a été obtenue en considérant une évolution linéaire entre la densité théorique du cuivre ($8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et celle du palladium ($12,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les valeurs mesurées suivent très bien cette ligne. Cela signifie que la densité des alliages formés est très proche de la densité théorique d'un cristal de $\text{Pd}_x\text{Cu}_{100-x}$ ayant une structure cubique à face centrée et un paramètre de réseau intermédiaire entre celui de Pd et de Cu.

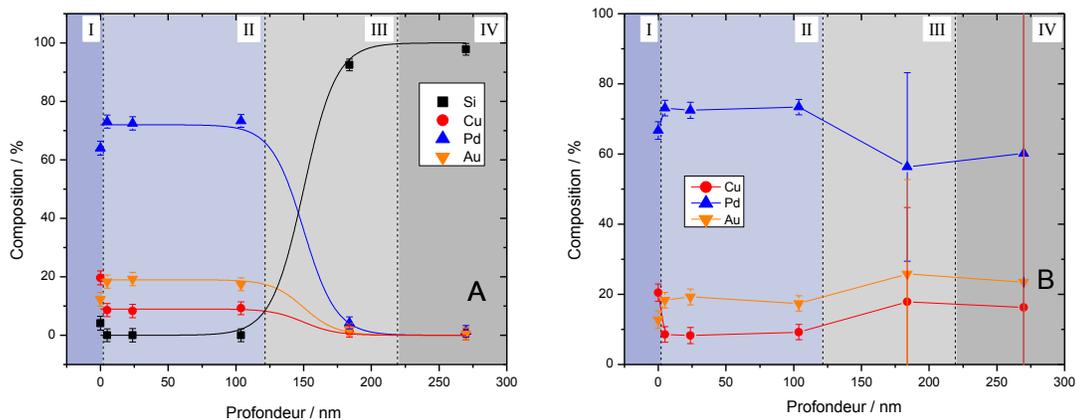


Figure 19 : Mesure de la composition en profondeur d'un échantillon de $\text{Pd}_{71}\text{Cu}_9\text{Au}_{20}$ par XPS et décapage ionique. Composition incluant le substrat en silicium (A) et composition relative de Pd, Cu et Au dans le film (B). Différentes zones caractéristiques sont représentées : (I) zone de surface (II) zone du film (III) zone interfaciale (IV) zone du substrat.

Pour étudier l'homogénéité en profondeur des alliages formés, des mesures XPS en profil ont été effectuées sur un film de PdCuAu. Chaque mesure a été entrecoupée d'un décapage ionique afin d'exposer des couches plus profondes du film. La profondeur d'analyse XPS est estimée à environ 3 nm pour les films de PdCuAu.

La Figure 19 présente les quantités relatives en Pd, Cu, Au et Si (A) d'un film de Pd₇₁Cu₉Au₂₀ déposé sur un substrat en Si en fonction de la profondeur décapée, ainsi que les proportions relatives en Pd, Cu et Au (B) pour une meilleure visualisation de l'homogénéité. La Figure 20 présente une sélection de spectres haute résolution à des profondeurs d'intérêt.

Premièrement, dans la Figure 19 on peut observer quatre zones principales dans le profil de composition, correspondant à une zone surfacique (I), visiblement enrichie en Cu, puis une zone intérieure exempte de silicium constituant le film en tant que tel (II), une zone où le signal du silicium augmente régulièrement jusqu'à atteindre 100 % formant l'interface entre le film et le substrat (III), et enfin une zone où les signaux de Pd, Cu et Au sont nuls et où le signal du silicium est le seul présent représentant la zone du substrat (IV).

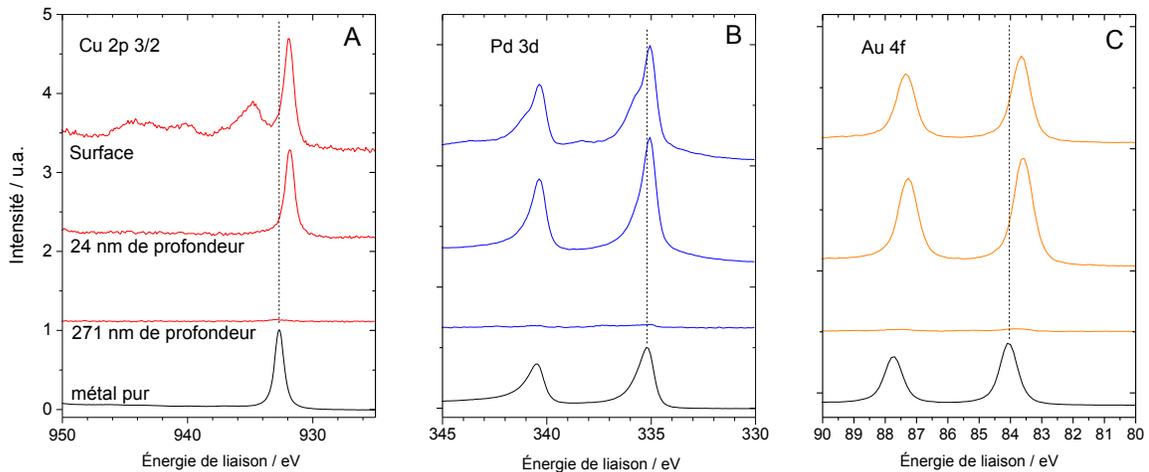


Figure 20 : Spectres XPS haute résolution du Cu 2p (A), Pd 3d (B) et Au 4f (C), d'un échantillon de Pd₇₁Cu₉Au₂₀. Sont aussi incluses des références métalliques pures pour chaque élément.

Premièrement, on remarque que la zone surfacique est mince et représente moins de 5 nm. Dans la zone intérieure exempte de Si, la composition des différents éléments semble stable et ne pas varier de plus de 3 %. Les films formés sont homogènes en profondeur. La zone d'interface entre

le film et le substrat semble anormalement étendue (100 nm dans le cas de Pd₇₁Cu₉Au₂₀). Il faut noter que l’XPS n’est pas l’outil de choix pour analyser des interfaces et divers phénomènes parasites peuvent anormalement allonger la zone interfaciale tels que l’ablation préférentielle de certains éléments ou la redéposition de matériau décapé^[160].

Dans la Figure 20, on peut voir les spectres haute résolution de chaque élément dans la zone surfacique, dans la zone du film, et enfin dans la zone interfaciale avec le substrat. Les signaux du cuivre et du palladium semblent différents en surface. Le spectre du Cu marque la présence de Cu métal ainsi que de CuO en surface de l’échantillon. De la même manière, des épaulements dans les pics 3d 3/2 et 3d 1/2 du Pd suggèrent la présence d’un oxyde. Ce n’est pas surprenant que les éléments présents à la surface du film soient en partie oxydés. En effet, bien que le dépôt soit fait sous vide, les films sont ensuite stockés à l’air ambiant. Le cuivre étant prompt à l’oxydation il est naturel de retrouver de l’oxyde de cuivre à la surface des échantillons. Néanmoins après un décapage de 5 nm, aucune trace d’oxyde de cuivre ou de palladium n’est détectée. Dans le film, on remarque que les signaux du cuivre 2p, du palladium 3d et de l’or 4f sont décalés par rapport aux spectres des métaux purs (-1 eV, -0,3 eV et -0,3 eV respectivement). C’est le signe que l’environnement direct des atomes sondés altère légèrement leur énergie de liaison. Il a été montré par exemple dans des alliages PdCu que l’énergie de liaison du Cu tend à diminuer lorsqu’il est allié au palladium suggérant un transfert d’électrons entre Cu et Pd^[161-162]. On a ainsi la confirmation qu’au moins Pd et Cu sont intimement mélangés.

3.3.2 Étude des propriétés structurales

Dans la Figure 21 est présenté un patron de diffraction d’un échantillon typique de PdCu déposé sur un substrat de silicium dont l’acquisition a été faite en configuration Bragg-Brentano ou θ - 2θ (Figure 21 A) et une figure de pôle prise dans la direction [111] du cristal soit à $2\theta = 41,4^\circ$ (Figure 21 B).

Dans la Figure 21A, le pic du substrat est évidemment très intense et correspond ici aux plans Si(400) autour de $2\theta = 69^\circ$. Les raies spectrales ainsi que d’autres pics du substrat sont visibles à environ 33° , 56° , 61° et 67° . Ces pics sont indiqués par une croix bleue sur la Figure 21A. Deux autres pics sont néanmoins visibles, et correspondent au film déposé. Ils sont situés vers $41,4^\circ$ et

90,3° et pourraient correspondre aux directions [111] d'un cristal cubique à face centrée ayant un paramètre de réseau proche de 3,78 Angströms.

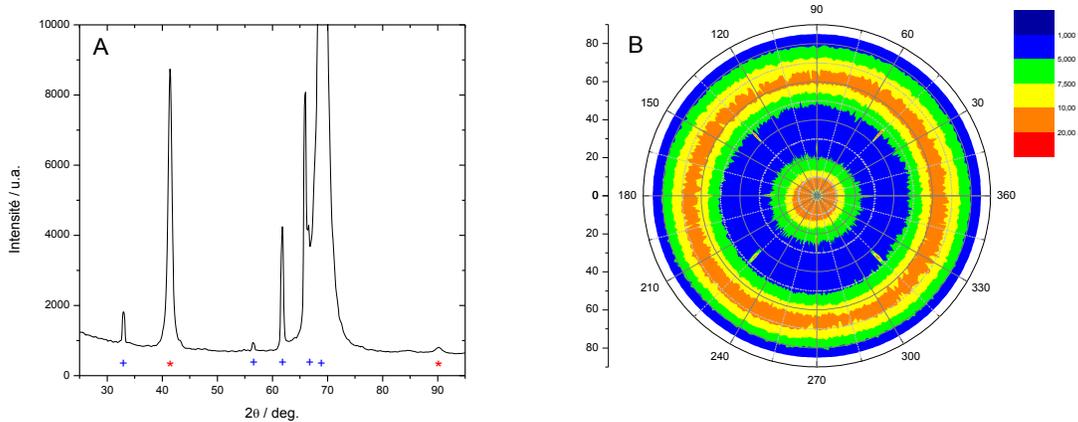


Figure 21 : (A) Patron de diffraction en configuration Bragg-Brentano d'un échantillon de Pd₅₅Cu₄₅. (B) figure de pôle d'un échantillon de Pd₅₅Cu₄₅ effectué avec 2θ = 41,4°.

La présence de seulement deux pics ((111) et (222)) du film pourrait s'expliquer par une croissance préférentielle dans la direction [111] normale à la surface du substrat. Pour vérifier cette hypothèse, une figure de pôle a été enregistrée pour ce pic et est présentée dans la Figure 21B. La forte intensité concentrée au centre de la figure illustre la présence d'un pic [111] normal au plan tel qu'observé dans le diffractogramme, tandis que l'anneau intense situé à environ 70° d'incidence évoque la présence des pics [-111] [1-11] et [11-1], formant un angle de 70° avec le pic [111] dans une maille cubique. Le fait que l'intensité de cet anneau soit distribuée aléatoirement dans le plan du film indique que les cristallites sont préférentiellement orientées [111] hors du plan, mais aléatoirement orientées dans le plan. Il n'est pas étonnant de voir apparaître de la texturation dans les films formés. En effet, comme expliqué plus haut, la haute énergie utilisée permet une densification des films et favorise en règle générale la disposition des cristallites dans une géométrie où la direction de plus haute densité se trouve parallèle à la direction de croissance. C'est pourquoi dans des cristaux FCC, la direction [111] est orientée préférentiellement hors du plan du substrat.

L'orientation préférentielle des films empêche une caractérisation complète dans la configuration Bragg-Brentano où seuls les pics (111) à environ 41,4° et (222) à 90,3° sont présents.

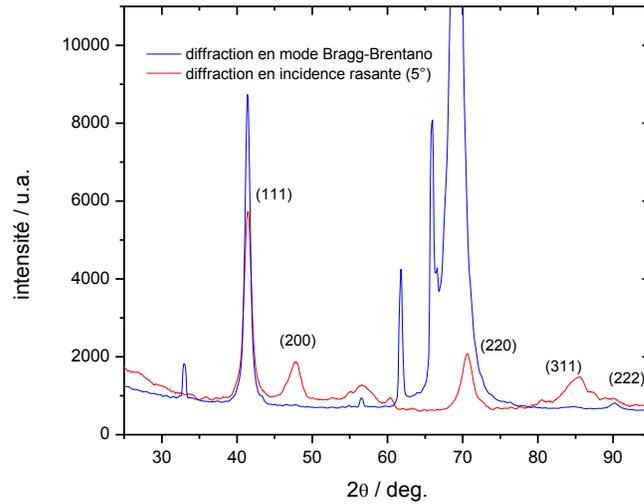


Figure 22 : Comparaison de deux patrons de diffraction d'un échantillon de Pd₅₅Cu₄₅ pris en configuration Bragg-Brentano et en incidence rasante (5°).

Pour contourner cette difficulté, on a alors recours à des diffractogrammes en incidence rasante comme illustré dans la Figure 22. En effet, dans cette configuration où l'angle ω formé entre la source et la surface de l'échantillon est fixé (ici à 5°), le vecteur de diffraction évolue avec l'angle 2θ au cours de la mesure, enregistrant un signal qui ne provient pas de la direction de croissance. Il est alors possible de faire diffracter des plans cristallographiques autres que les (111). Dans la Figure 23 sont présentés des diffractogrammes de rayons X effectués en incidence rasante des films de Pd_xCu_{100-x} ($x = 0$ à 100) et de Pd_xCu_{70-x}Au₃₀ ($x = 0$ à 70).

Chaque patron présente des pics caractéristiques du substrat de Si entre 50 et 65° ainsi que 5 pics caractéristiques d'une phase cubique à face centrée (FCC, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) à environ 42, 48, 70, 85 et 90° correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220), (311) et (222). Pour les échantillons de PdCuAu, on distingue une série de 5 pics de faible intensité pouvant correspondre à de l'or pur. Les gouttelettes d'or pur semblent être visibles sur ces diffractogrammes. Tous les échantillons formés présentent une phase homogène de même structure cristalline $Fm\bar{3}m$. Ceci est étonnant, car le diagramme de phase de PdCu évoque la présence d'autres phases cristallines à des compositions intermédiaires, notamment une phase cubique à corps centré (BCC, $Pm\bar{3}m$) entre 28 % et 62 % Pd et d'autres superstructures en deçà de 28 % Pd. Dans le cas de PdCuAu, un comportement encore plus complexe est attendu. Les mêmes résultats sont obtenus sur substrats de titane.

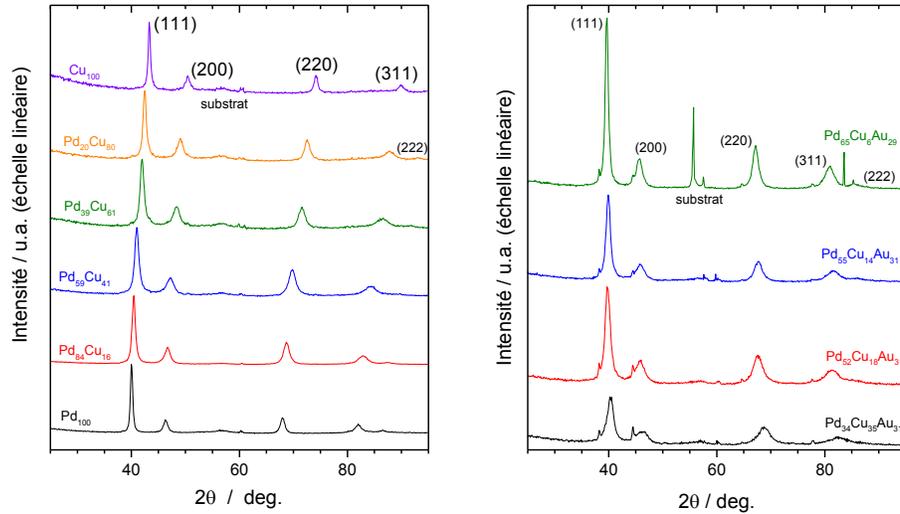


Figure 23 : Série de patrons de diffraction en incidence rasante (5°) pour des échantillons de $\text{Pd}_x\text{Cu}_{100-x}$ allant de $x = 0$ à 100 et des échantillons de $\text{Pd}_x\text{Cu}_{70-x}\text{Au}_{30}$ avec $x = 34$ à 65 .

La persistance de la phase FCC est un phénomène connu et déjà observé^[72]. Deux explications peuvent venir supporter ces observations relatives à la PLD en général et à PdCu en particulier. La PLD est connue pour permettre d'étendre la solubilité maximale d'un élément dans un autre. Il a été montré pour FeNb, pour AgNi et CuCo, que codéposer ces éléments ensemble permet un élargissement significatif de la zone d'existence d'une solution solide au-delà de la limite thermodynamique de solubilité de l'alliage. Ici, le cuivre pourrait bénéficier d'une solubilité accrue et former une solution solide sur toute la gamme de composition avec le palladium.

En utilisant d'autres modes de fabrication, il a été observé que Pd et Cu formaient une phase FCC dans la zone supposément BCC. Par co-électrodéposition, Allemand *et al.* et Honrado Guerreiro *et al.* ont produit des alliages PdCu et PdCuAu présentant tous des structures FCC après déposition^[72, 163]. Il est proposé que ce phénomène ait lieu, car la transition entre les phases FCC et BCC, s'agissant d'une transformation displacive, requiert peu d'énergie (environ $2\text{-}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) facilitant ainsi la formation d'une phase FCC qui serait alors favorisée par la cinétique de réaction^[25, 164]. Un simple recuit permet de retrouver la phase thermodynamique stable. Des films cristallins métastables de PdCu semblent avoir été formés par PLD. De plus, la largeur à mi-hauteur des pics suggère la présence de fortes microdéformations et/ou d'une taille de cristallites très faible, confortant l'hypothèse d'une croissance hors équilibre.

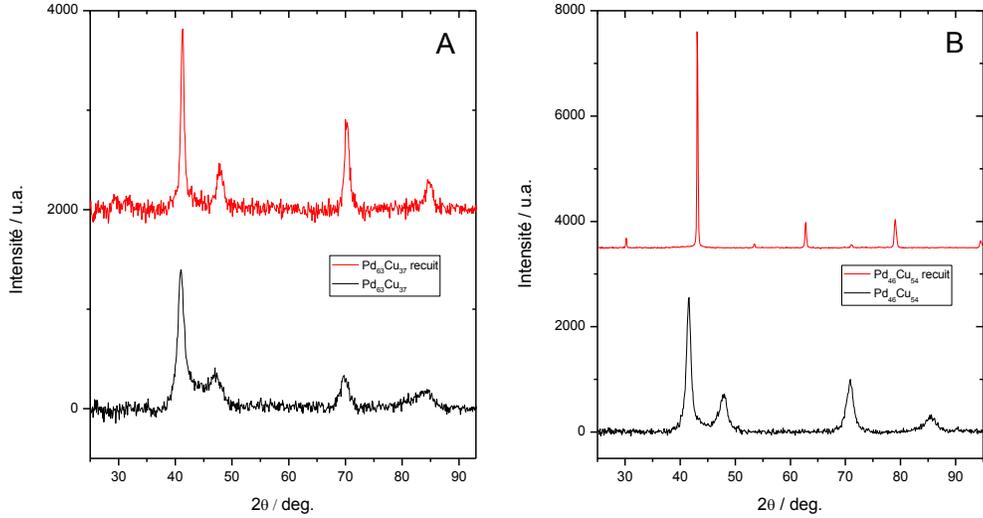


Figure 24 : Patrons de diffraction présentant la structure avant et après recuit de films de Pd₇₄Cu₂₆ (A) et Pd₄₆Cu₅₄ (B).

Pour s'assurer de l'état métastable des films formés, les patrons de diffraction mesurés après le recuit d'un échantillon Pd₄₆Cu₅₄ et d'un échantillon de Pd₇₄Cu₂₆ déposés sur substrats de titane sont présentés dans la Figure 24. Comme prévu par le diagramme de phase, après 4 h dans un four à une température de 400°C, un cristal BCC est formé pour Pd₄₆Cu₅₄ et un cristal FCC est conservé pour Pd₇₄Cu₂₆. On remarque que les pics sont bien définis et plus fins que dans le cas des échantillons venant d'être fabriqués.

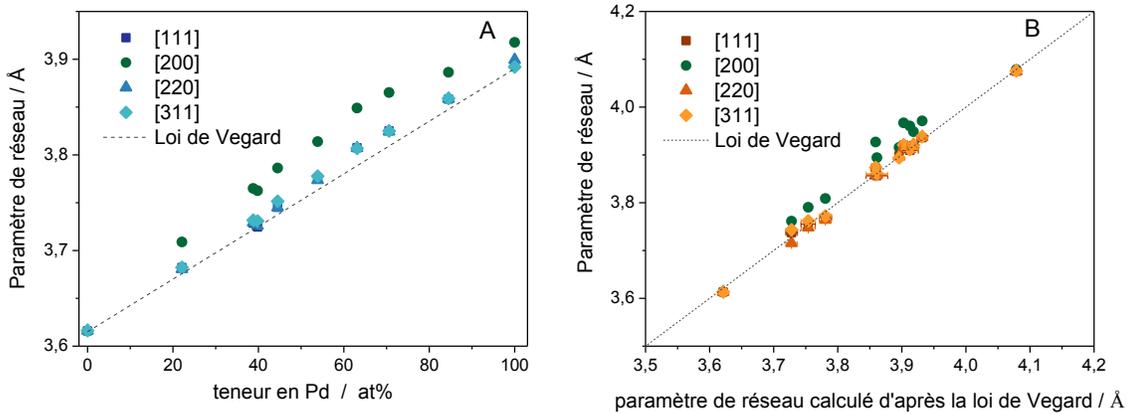


Figure 25 : Paramètre de réseau déterminé dans les directions [111], [200], [220] et [311] à partir de patrons de diffraction en fonction de la teneur en palladium dans un alliage de PdCu (A), et en fonction du paramètre de réseau estimé à partir de la composition EDX et de la loi de Vegard dans PdCuAu (B).

On remarque dans la Figure 23 que la position des pics semble changer avec la teneur en palladium. Dans la Figure 25, le paramètre de réseau calculé à partir de la position de chaque pic de diffraction est présenté en fonction de la teneur en palladium du film considéré (mesuré par EDX) (Figure 25A) et en fonction du paramètre de réseau estimé grâce à la loi de Vegard pour les solutions solides et la composition EDX dans des échantillons de PdCuAu (Figure 25B). Pour une composition donnée les paramètres de réseau calculés dans les directions [111], [220], [311] et [222] sont très similaires alors que dans la direction [200] on observe un décalage vers de plus grandes valeurs d'environ 0,03 Å correspondant à 0,8 %. Ce comportement sera l'objet du prochain paragraphe. À part dans la direction [200], les paramètres de réseau calculés suivent avec une bonne précision la loi de Vegard pour les solutions solides représentée par les lignes pointillées qui considère une relation linéaire du paramètre de réseau avec les compositions en Pd et Cu et Pd,Cu et Au.

La différence marquée de comportement entre d'une part $a_{[200]}$ et d'autre part $a_{[111]}$, $a_{[311]}$ et $a_{[222]}$ est le signe d'une déformation anisotrope du cristal. Il s'agit de déformations, propagées sur la totalité du cristal, qui altèrent la structure de celui-ci. Elles sont engendrées par les contraintes sur le cristal lors de sa formation. Encore une fois, la PLD est bien connue pour être à la source de contraintes et de nombreux défauts de structure dans des films déposés à haute énergie ($> 8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). De plus, Pd, Cu et Au sont des métaux très anisotropes d'un point de vue mécanique. Ils possèdent des ratios de Zener, caractérisant le plus grand rapport de module d'élasticité entre deux directions cristallographiques, de respectivement 2,8, 3,2 et 2,8. Ceci implique que s'il y a des contraintes dans les films formés, la déformation engendrée par celles-ci aura tendance à se matérialiser dans les axes de moindre module, soit les directions $\langle 100 \rangle$ du cristal.

Pour observer ces macrodéformations, des mesures à divers angles d'incidence ont été effectuées. En effet, il y a une relation entre la distance interplan mesurée par XRD et l'angle d'incidence dans le film :

$$\frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E_{hkl}} \sigma_{hkl} \sin^2 \chi \quad (9)$$

où d_{hkl} est la distance interplan dans la direction [hkl] choisie, d_0 est la distance interplan attendue, ν est le coefficient de poisson du matériau étudié, E_{hkl} le module d'élasticité, σ la contrainte et χ l'angle d'incidence. La distance interplan calculée dans les directions [111] et

[200] a été déterminée par XRD à différents angles d'incidence par rapport au plan du substrat (0° étant normal au substrat et 90° étant dans le plan du substrat). La Figure 26 rend compte des résultats en montrant l'écart à la distance interplan attendue en fonction du \sin^2 de l'angle d'incidence, χ .

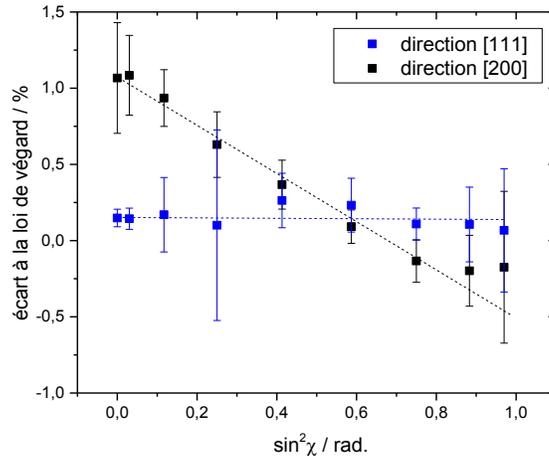


Figure 26 : Estimation de l'écart du paramètre de réseau à la valeur attendue d'après la loi de Vegard pour un échantillon de $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_6\text{Au}_{29}$ à différents angles d'incidence. Comparaison des plans (111) et (200).

Premièrement, on peut voir que pour les deux directions, le paramètre de réseau n'évolue pas de la même manière avec l'angle d'incidence. Tandis que celui-ci est presque constant dans la direction [111], dans la direction [200] il varie d'environ 1,5 % linéairement avec l'angle d'inclinaison. La contrainte sur ces différents plans cristallins peut être estimée par la pente de régression dans ces graphes grâce à l'équation (9). On obtient des valeurs de contrainte nulle dans la direction [111] et d'environ 1 GPa dans la direction [100]. Il y a donc déformation du cristal dans les directions [100]. La maille, originellement cubique, prend un caractère tétragonal avec un grand côté dans la direction de croissance ($d-d_0$ positif à $\chi = 0^\circ$) et de plus petit côté dans la direction du substrat ($d-d_0$ négatif à $\chi = 90^\circ$).

3.3.3 Étude des microcontraintes dans les films

Les macrocontraintes, correspondant à des déformations propagées dans la totalité du film, mises en évidence dans le paragraphe précédent, s'accompagnent généralement de microcontraintes,

plus locales, que l'on peut mesurer par des analyses de la largeur à mi-hauteur des pics XRD. La Figure 27 présente des analyses de Williamson-Hall effectuées sur les films de PdCu. Ces analyses permettent de séparer les contributions de tailles de cristallites et de microcontraintes dans la longueur de cohérence mesurée par XRD. La largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction peut s'écrire comme la somme des contributions provenant de la taille des cristallites β_τ et des microcontraintes β_ε [165]:

$$\beta_{hkl} = \beta_\tau + \beta_\varepsilon = \frac{\lambda}{\tau \cos(\theta_{hkl})} + \left(4 \sqrt{\frac{2}{E_{hkl}}} \tan(\theta_{hkl}) \right) \sqrt{u} \quad (10)$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X, θ_{hkl} l'angle de diffraction du pic, τ la taille des cristallites en Å, et E_{hkl} le module d'élasticité dans la direction cristallographique considérée, et u une densité d'énergie de déformations $u = \varepsilon_{hkl}^2 E_{hkl} / 2$ prenant en compte l'anisotropie du cristal. On peut voir qu'en réalisant des courbes de $\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})$ en fonction de $4\sqrt{2/E_{hkl}} \sin(\theta_{hkl})$ on peut séparer les contributions des microdéformations (pente) des contributions de taille des cristallites (ordonnée à l'origine).

$$\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl}) = \frac{\lambda}{\tau} + \left(4 \sqrt{\frac{2}{E_{hkl}}} \sin(\theta_{hkl}) \right) \sqrt{u} \quad (11)$$

Dans la Figure 27A est représentée la densité d'énergie de déformation, u , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en fonction de la teneur en palladium dans des alliages PdCu et PdCuAu. Dans la Figure 27B, on peut voir la taille des cristallites en nanomètres en fonction de la teneur en palladium.

La courbe obtenue affiche un caractère parabolique avec un maximum à environ 55 % Pd. Ce comportement a déjà été rapporté pour des composés intermétalliques comme AuCu formés par trempage sur roue dans l'azote liquide [165]. La variation de la déformation est attribuée à l'évolution parabolique du désordre émanant de la différence de rayon atomique (176,7 pm pour Au et 156,5 pm pour Cu). En effet, c'est à $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50}$ qu'il y a le plus de variation dans la longueur des liaisons interatomiques. L'hypothèse est que pour un dépôt de PdCu par PLD, les mêmes

phénomènes entrent en jeu. Il est bien connu que les temps de thermalisation en PLD sont très rapides, agissant de manière similaire à une trempe. De plus, les rayons atomiques de Pd et Cu diffèrent suffisamment pour avoir un effet sur les microdéformations (respectivement 169 pm et 156,5 pm). Dans le cas de PdCuAu, le phénomène est similaire, mais on s'attendrait par contre à ce que le maximum de microdéformation soit présent à Pd₃₃Cu₃₃Au₃₃. Il est néanmoins difficile d'observer un décalage du maximum vers de plus faibles valeurs dans ce cas. La taille des cristallites est d'environ 15 nm excepté pour les métaux purs. Les films fabriqués forment des domaines nanocristallins avec de nombreux défauts et contraintes.

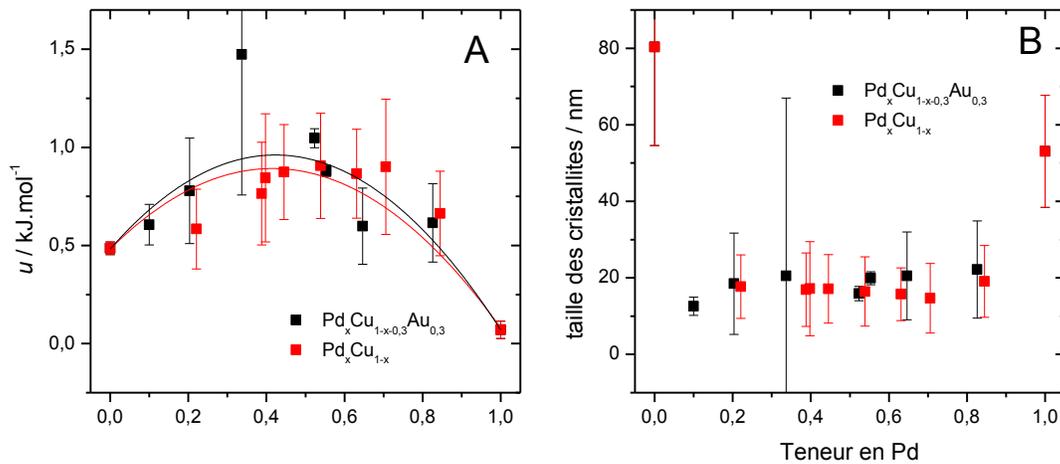


Figure 27 : Microdéformations et taille des cristallites en fonction de la teneur en palladium dans des alliages PdCu et PdCuAu déterminés à partir de l'équation (11) et des données expérimentales.

En guise de conclusion à ce chapitre, les données structurales et morphologiques accumulées sur des films de PdCu et PdCuAu déposées par PLD simple faisceau dans des conditions très énergétiques (2×10^{-5} mbar de pression ambiante, $9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) nous permettent d'obtenir des propriétés communes et intéressantes pour tous les films minces. Ces films ont tout d'abord la même morphologie. Quelle que soit leur composition, ces films sont denses, lisses et exempts de trous et craquelures. Ils présentent des gouttelettes en faible quantité. Leur homogénéité surfacique et en profondeur est bonne. Ils peuvent être déposés sur silicium ou bien sur titane. La structure cristalline des films formés est très proche d'un alliage à un autre. Quelle que soit la composition des films, ils cristallisent dans une structure cubique à face centrée $Fm\bar{3}m$ correspondant à la structure du cuivre pur et du palladium pur. L'introduction d'or (structure $Fm\bar{3}m$) jusqu'à 30 % atomique, n'altère pas significativement la structure des alliages. L'étude

du paramètre de réseau suggère la formation systématique d'une solution solide des éléments déposés. De fortes contraintes, autant macroscopiques que microscopiques sont mises en évidence dans les films préparés. Les contraintes microscopiques sont plus fortes lorsque l'on forme des alliages, elles sont maximales lorsque la composition est autour de 55 % Pd.

La PLD simple faisceau permet donc, dans les conditions choisies, de former des alliages de PdCu et PdCuM sur une large gamme de composition, ayant les mêmes propriétés morphologiques et structurales. Il s'agit d'un grand avantage dans la fabrication de membrane et dans l'évaluation de leurs performances étant donné la forte dépendance de ces propriétés sur la structure des membranes formées.

3.4 Formation de gammes de composition par PLD double faisceau

La technique de double faisceau permet de déposer simultanément deux matériaux à l'aide de deux lasers. La technique de double faisceau a été principalement mise au point pour éviter la déposition de gouttelettes lors de la fabrication de films minces par PLD et en particulier pour les métaux^[98]. Si les deux plumes de plasma sont orientées pour s'intersecter, elles interagissent entre elles pour former une plume résultante mixte alors que les gouttelettes passent de part et d'autre du substrat^[166]. Cette technique permet également d'atteindre une plus grande flexibilité dans la composition des alliages formés. La composition est sélectionnée simplement en variant la fluence sur chaque cible^[167-168]. C'est aussi une technique de choix pour la fabrication de multicouches. Cette technique n'est pas sans inconvénients néanmoins. Les plumes de plasma étant très directionnelles, une mauvaise géométrie dans l'enceinte peut créer des inhomogénéités surfaciques dans la composition des films. Par contre, cette inhomogénéité spatiale peut être mise à profit. Nous proposons de mettre au point une méthode de déposition pouvant permettre la préparation de films affichant une variation continue de composition par PLD en double faisceau.

3.4.1 Modélisation de la déposition en double faisceau

Dans le but de prédire la gamme de composition et la répartition du dépôt sur le substrat, un modèle prenant en compte la géométrie de la chambre de déposition ainsi que les caractéristiques d'une plume de plasma a été utilisé. Dans un premier temps, une formulation de l'épaisseur de matière déposée en fonction de la position sur le substrat a été utilisée. Empiriquement, une relation en $\cos^n(\theta)$ est utilisée pour modéliser la répartition du dépôt sur un substrat, θ étant l'angle formé entre le point sur le substrat dont on veut connaître l'épaisseur, le point d'impact du laser sur la cible et le point du substrat qui intersecte la normale à la cible^[169-170]. Cependant, Anisimov *et al.* ont montré, grâce à des considérations de dynamique d'expansion des gaz, qu'une relation du type $1 + k^2 \tan^2 \theta$ est plus juste^[171]. Anisimov arrive à une équation donnant la répartition du dépôt sur le substrat du type de la forme suivante :

$$h(x) = \frac{Mk^2}{2\pi\rho_s z_s^2} (1 + k^2 \tan^2 \theta)^{-3/2} \quad (12)$$

où x est la position sur le substrat, M est la masse totale des éléments de la plume, k est un facteur qui dépend de la forme de la plume, exprimée par le ratio entre sa propagation en avant par rapport à sa largeur, ρ_s est la densité du matériau déposé, z_s la distance cible-substrat, et θ l'angle de déposition tel que défini précédemment.

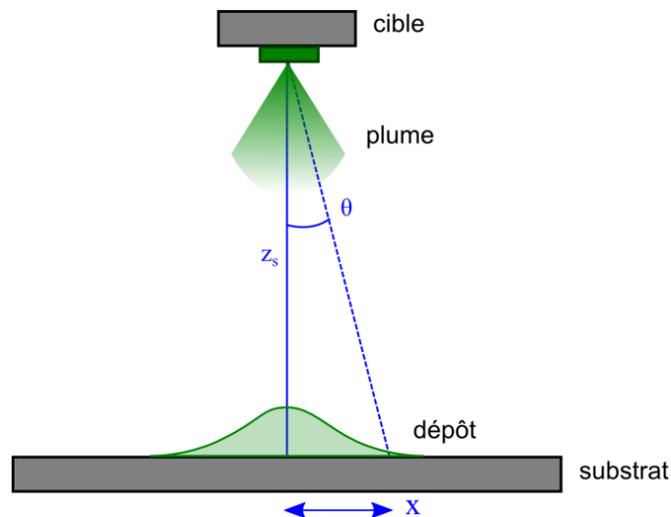


Figure 28 : Schéma figurant les paramètres clés des équations (12) et (13) lors d'un dépôt par PLD. z_s est la distance cible-substrat, θ est l'angle de déposition par rapport à la normale à la cible, x est la position sur le substrat.

Dans notre cas, nous avons transformé l'équation afin de nous affranchir des constantes et de l'exprimer en fonction de la position sur le substrat au lieu de l'angle de déposition. Comme $\tan(\theta) = x/z_s$, cela donne :

$$h(x) = \frac{Mk^2}{2\pi\rho_s z_s^2} \left(1 + k^2 \frac{x^2}{z_s^2}\right)^{-3/2} \quad (13)$$

Dans le cas de la déposition à double faisceau, la géométrie du système fait que le substrat n'est pas perpendiculaire à la direction de propagation de la plume. Autrement dit, le substrat est à un angle α par rapport à sa position dans une géométrie de type Anisimov. La répartition de la matière déposée est donc sensiblement altérée.

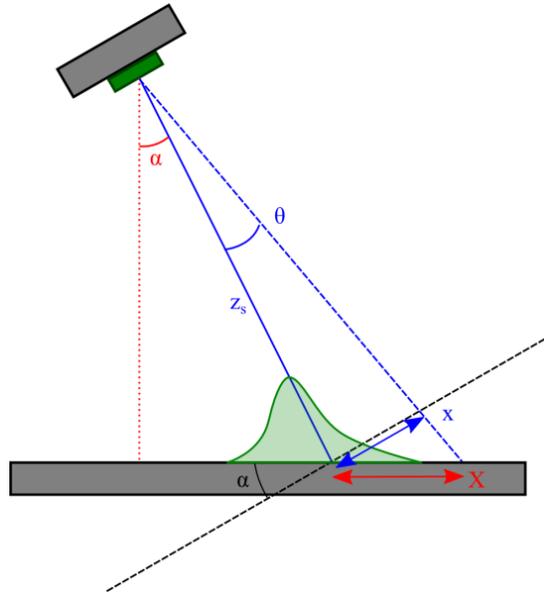


Figure 29 : Schéma représentant les paramètres clés des équations (13), (14) et (15) dans une géométrie en double faisceau, soit avec la cible et le substrat inclinés d'un angle α .

Pour un même angle de déposition θ , la position X dans la nouvelle géométrie est reliée à la position x par l'équation :

$$X = x \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) / \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right) \quad (14)$$

On exprime alors x en fonction de X :

$$x = z_s \cdot \frac{2 \frac{x}{z_s} \cos \alpha \left[\sqrt{\frac{x^2}{z_s^2} - 2 \frac{x}{z_s} \sin \alpha + 1 + \frac{x}{z_s} \sin \alpha - 1} \right]}{\frac{x^2}{z_s^2} \cos^2 \alpha - \left[\sqrt{\frac{x^2}{z_s^2} - 2 \frac{x}{z_s} \sin \alpha + 1 + \frac{x}{z_s} \sin \alpha - 1} \right]^2} \quad (15)$$

Pour une démonstration détaillée de l'obtention de l'équation (15), voir l'annexe A. En intégrant (15) dans l'équation (13) on obtient une relation entre l'épaisseur du dépôt et la position sur un substrat placé à un angle α :

$$h(X) = \frac{Mk^2}{2\pi\rho_s z_s^2} \left[1 + k^2 \left(\frac{2 \frac{x}{z_s} \cos \alpha \left[\sqrt{\frac{x^2}{z_s^2} - 2 \frac{x}{z_s} \sin \alpha + 1 + \frac{x}{z_s} \sin \alpha - 1} \right]}{\frac{x^2}{z_s^2} \cos^2 \alpha - \left[\sqrt{\frac{x^2}{z_s^2} - 2 \frac{x}{z_s} \sin \alpha + 1 + \frac{x}{z_s} \sin \alpha - 1} \right]^2} \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (16)$$

3.4.2 Géométrie de l'enceinte.

Lors de la déposition en double faisceau des contraintes géométriques viennent compliquer la modélisation du dépôt. En effet, la position des deux cibles est fixe tandis que leur orientation est variable. Ainsi, on définit l et L , tels que la distance entre les deux cibles soit égale à $2l$ et que la distance entre le substrat et le milieu du segment susnommé soit égale à L , comme présenté dans la Figure 30.

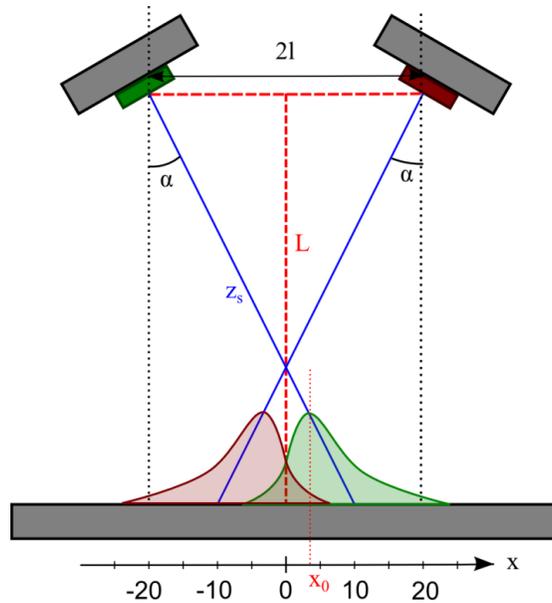


Figure 30 : Schéma de la géométrie de l'enceinte présentant les paramètres clés du modèle en tenant compte de la géométrie en double faisceaux: α , L , x_0 , l .

De cette façon, z_s vaut $L \cos(\alpha)$ et x_0 , le point où le dépôt est maximum, vaut $L \tan(\alpha) - l$. Dans ce cas, α , l'angle du substrat par rapport à une géométrie de type Anisimov, représente aussi l'angle formé par la direction d'expansion de la plume et la normale au substrat. Dans le montage utilisé, l est fixe, mais L et α peuvent être sélectionnés pour produire le dépôt voulu. k est un paramètre de la plume, dépendant de chaque matériau déposé. L'équation de modélisation tenant compte de la géométrie s'écrit alors :

$$h(X)_{\alpha,L,l,k,A} = \frac{Ak^2}{L^2 \cos^2 \alpha} \left[1 + k^2 \left(\frac{2 \frac{(X-(L \tan \alpha - l))}{L} \left[\sqrt{\frac{(X-(L \tan \alpha - l))^2}{L^2 \cos^2 \alpha} - 2 \frac{(X-(L \tan \alpha - l))}{L} \tan \alpha + 1 + \frac{(X-(L \tan \alpha - l))}{L} \tan \alpha - 1}{\right]}{\frac{(X-(L \tan \alpha - l))^2}{L^2} - \left[\sqrt{\frac{(X-(L \tan \alpha - l))^2}{L^2 \cos^2 \alpha} - 2 \frac{(X-(L \tan \alpha - l))}{L} \tan \alpha + 1 + \frac{(X-(L \tan \alpha - l))}{L} \tan \alpha - 1}{\right]^2} \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (17)$$

avec $A = M/2\pi\rho_s$.

La Figure 31 montre l'influence de α sur la répartition du dépôt. Tout d'abord, on remarque que le maximum d'épaisseur du dépôt est déplacé vers des valeurs négatives au fur et à mesure que α augmente. On note que celui-ci peut être sélectionné grâce au choix du couple α, L . De plus, la forme du dépôt devient de plus en plus asymétrique. Alors qu'une chute brutale de l'épaisseur est observée pour les positions supérieures à x_0 , on remarque que le dépôt s'étend de plus en plus dans la direction opposée vers les valeurs inférieures à x_0 .

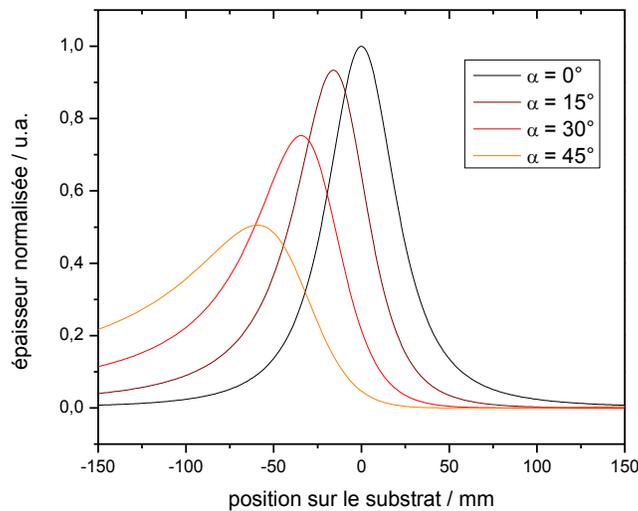


Figure 31 : Courbes modélisées par l'équation (17) à diverses valeurs de α . $L = 60$, $k = 2$, $A = 1600$, $l = 21$.

Comme le montre la Figure 32, k et L sont des paramètres importants du système, k donnant la largeur de la fonction de répartition. Ainsi plus k est faible plus l'étalement du pic est grand. k représente la forme de la plume, plus précisément le rapport géométrique entre l'extension en avant et l'extension en largeur de la plume. L , la distance cible-substrat, est évidemment couplé à k , influençant la largeur de la répartition et la quantité de dépôt.

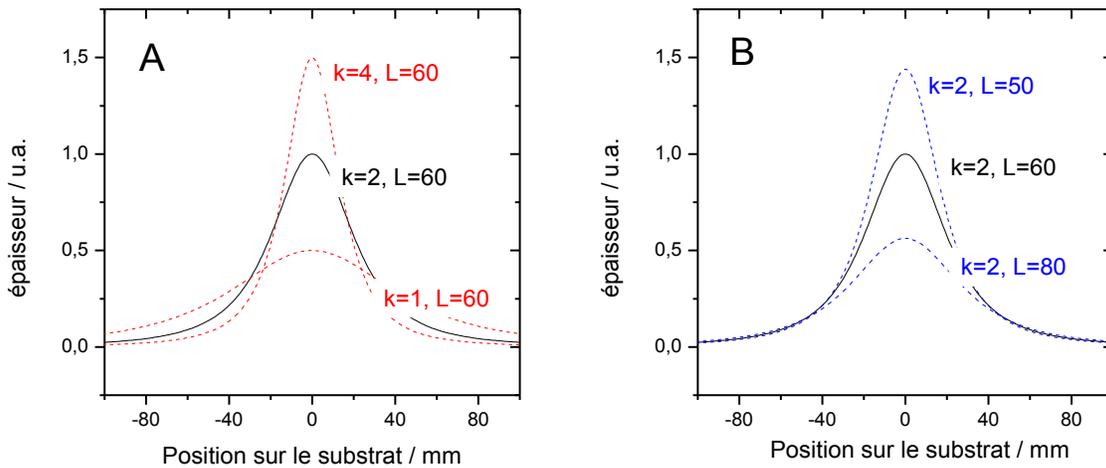


Figure 32 : Courbes modélisées par l'équation (17) à diverses valeurs de k (A) et L (B). $\alpha = 0$, $A = 1600$, $l = 21$.

Dans l'objectif de créer une gamme de composition continue avec une épaisseur variant peu, deux choix s'offrent à nous : la déposition en faisceaux croisés (Figure 33) ou la déposition en faisceaux décroisés (Figure 34).

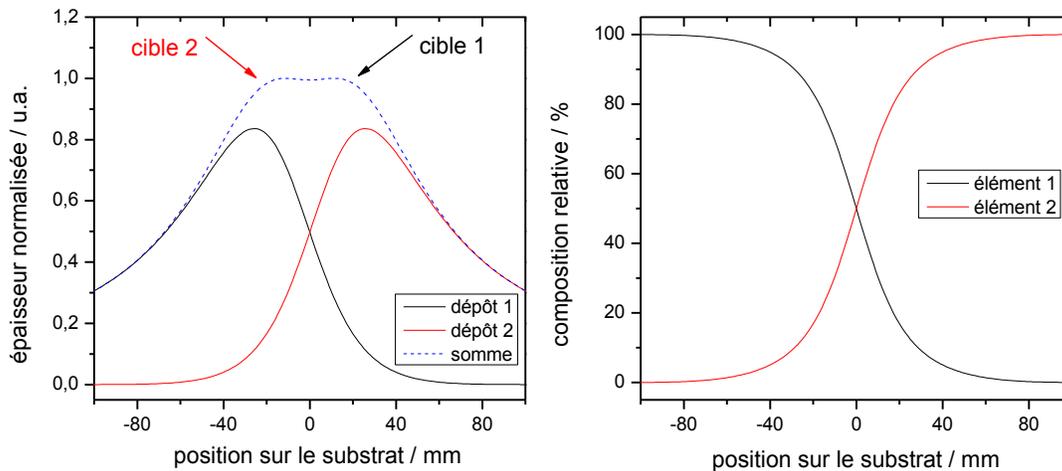


Figure 33 : Modélisation d'un profil de déposition en flux croisés (A) et composition relative obtenue (B). Les paramètres du modèle sont : $\alpha = 35^\circ$, $A = 1600$, $l = 21$, $L = 60$, $k = 2$.

En sélectionnant l'angle α de manière à ce que les maxima de dépôt soient opposés aux positions des cibles (déposition en faisceaux croisés), on peut obtenir une épaisseur totale quasi uniforme sur une largeur d'environ 40 mm au centre du dépôt. Au centre du dépôt, la composition varie de 10 à 90 %. De plus, la PLD à flux croisés est connue pour induire une réduction significative de la quantité de gouttelettes au centre du dépôt. Évidemment, ce modèle ne tient pas compte des interactions possibles entre les deux plasmas et il se pourrait que la forme, la quantité ou bien la position du dépôt change en conséquence. En faisceaux décroisés, pour un angle α nul, une zone d'épaisseur constante peut être créée au centre du dépôt (voir la Figure 34). Dans cette zone, la composition varie seulement entre 20 et 80 % dans les conditions choisies. Cela est dû à la forme en cloche des dépôts qui ne subissent pas d'asymétrie. Dans la suite, nous nous intéresserons donc à l'utilisation de la PLD en faisceaux croisés pour la déposition d'une gamme continue de composition d'alliages PdCu et PdCuM. La distance cible-substrat a été choisie à 60 mm, ce qui constitue un bon compromis entre un taux de dépôt convenable et une position sur le substrat permettant de déposer un film ayant une large zone d'épaisseur constante. L'angle α choisi est de 30° , ainsi les deux faisceaux se croisent à environ 23 mm de la surface du substrat. On attend une position des maxima de dépôt à $+13,6$ et $-13,6$ mm sur le substrat formant une zone d'épaisseur constante d'environ 27 mm.

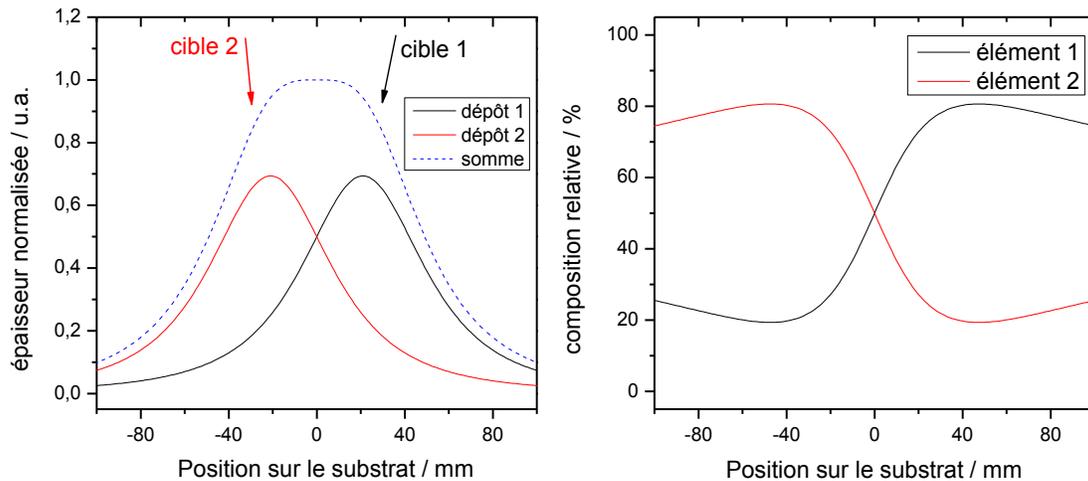


Figure 34 : Modélisation d'un profil de déposition en flux décroisés (A) et composition relative obtenue (B). Les paramètres du modèle sont : $\alpha = 0^\circ$, $A = 1600$, $l = 21$, $L = 60$, $k = 2$.

Pour mesurer aisément l'épaisseur déposée, on a recours à l'EDX et au rapport d'intensité du signal émanant du film par rapport au substrat. La Figure 35 montre en effet la concordance entre

des mesures EDX de ce type et des mesures de réflectivité donnant l'épaisseur en nanomètre du film. Dans la suite, « l'épaisseur » sera déterminée de cette manière et ne prendra donc pas d'unité.

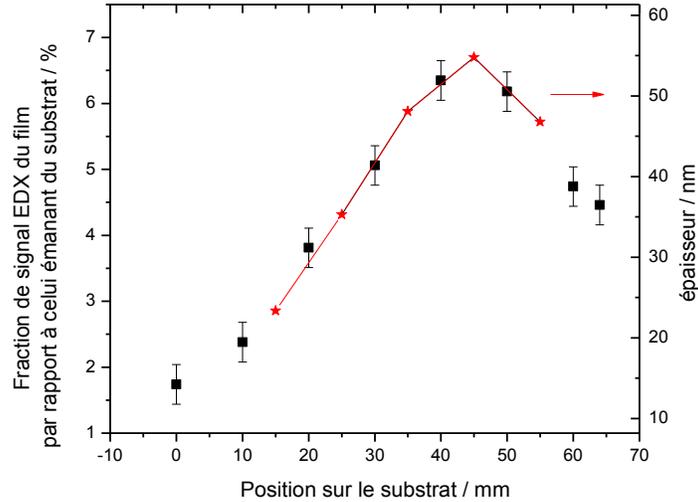


Figure 35 : Correspondance entre l'épaisseur mesurée par XRR (ligne et points rouges) et celle estimée qualitativement en mesurant la fraction du signal EDX émanant du film par rapport à celui émanant du substrat.

3.4.3 Étude expérimentale

Dans le but de fabriquer des alliages PdCuM, on choisit de confectionner une cible PdCu, de la même manière que celle utilisée pour le simple faisceau en couvrant partiellement une cible de cuivre avec un film de palladium, et d'utiliser une seconde cible du métal M choisi (M= Au, Y, Sc, Ti). Dans un premier temps, seule la cible PdCu est montée dans l'enceinte afin d'observer la déposition sans interaction possible avec un second plasma, le second faisceau laser est obstrué. La variation de l'épaisseur du film en fonction de la position sur le substrat est représentée dans la Figure 36. La quantité totale déposée forme une courbe en forme de cloche, comme attendu, décalée d'environ +15 mm par rapport au centre du substrat. Les mesures d'épaisseur estimées par EDX permettent aussi d'identifier indépendamment les quantités relatives de Cu et Pd dans le film. Comme il s'agit d'une cible mixte et non homogène, il est possible de considérer ces deux dépôts indépendamment. Tout fonctionne comme si un dépôt de Cu et un dépôt de Pd

étaient effectués alternativement. Ainsi, les contributions individuelles de Pd et de Cu peuvent être modélisées.

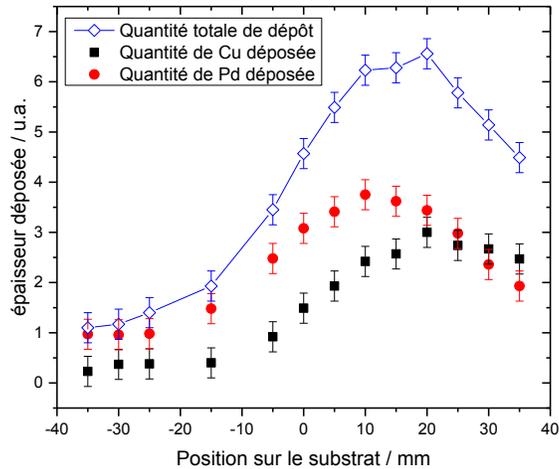


Figure 36 : Épaisseur totale déposée et fraction provenant de Pd et Cu dans un dépôt de PdCu par PLD double faisceaux croisés avec une cible de PdCu sur le premier faisceau et le second faisceau obstrué.

L'application du modèle décrit précédemment à ces courbes est présentée dans la Figure 37. Dans la Figure 37A, les mesures, les courbes issues du modèle ainsi que l'épaisseur totale sont représentés, alors que dans la Figure 37B, la composition relative en Pd et Cu est montrée.

Pour l'ajustement du modèle aux points expérimentaux, les paramètres L et l sont fixés, tandis que A , α et k sont laissés variables. On observe premièrement qu'il y a une bonne concordance entre les points expérimentaux et le modèle. Chaque dépôt de Cu et Pd agit comme un dépôt indépendant. On peut noter que les maxima des dépôts de Pd et Cu ne coïncident pas. Si l'on note x_0 l'abscisse du maximum de dépôt, $x_{0,Pd}$ vaut 10 mm alors que $x_{0,Cu}$ vaut 22 mm. De plus, les angles α déterminés à l'aide du modèle valent respectivement $-27,0^\circ$ et $-35,6^\circ$ pour Pd et Cu. Il semble donc que la plume de Cu suive un angle plus grand d'environ 6° par rapport à la valeur $\alpha = 30^\circ$ que fait la cible dans l'enceinte de déposition, alors que le plasma de Pd est dévié d'environ 3° vers les angles plus faibles. Ceci est gênant pour la formation d'une gamme continue de composition contrôlée où la composition relative de Cu et Pd devrait demeurer inchangée alors que celle d'un troisième élément M devrait varier. S'il y a décalage entre les maximums des deux dépôts, il y aura forcément une variation du ratio Pd/Cu, comme montré

dans la Figure 37B. En effet, on note sur cette figure que la proportion relative de Pd varie de 40 à 90 % selon la position sur le substrat.

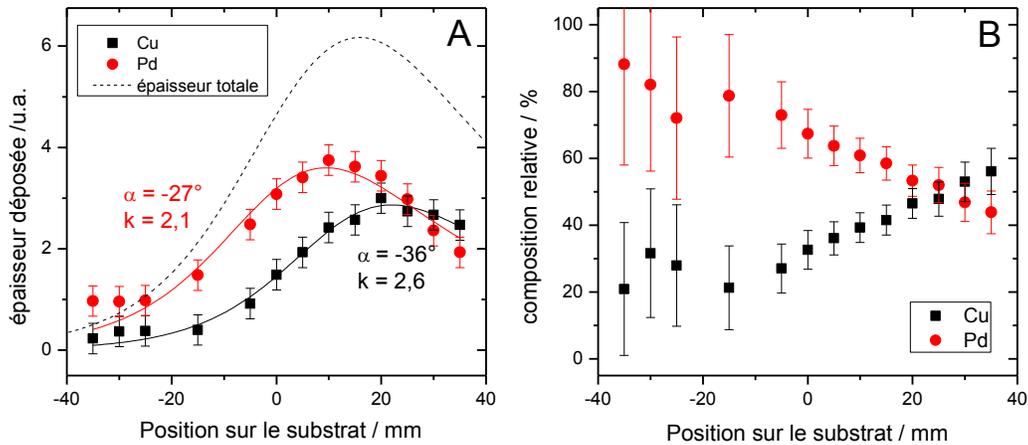


Figure 37 : Variation de l'épaisseur (A) et composition relative (B) en fonction de la position sur le substrat. Le film a été déposé par PLD en double faisceaux croisés avec une cible de PdCu sur le premier faisceau laser et un second faisceau laser obstrué. L'épaisseur de chaque élément est modélisée à l'aide de l'équation (17).

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine d'une variation d'angle pour la déposition de Cu et Pd (même si les deux métaux sont sur une seule et même cible). Le plus probable est celui d'un effet de rugosité de la cible. Il est bien connu que la rugosité de la cible influence la direction de la plume de plasma^[172]. En effet, le laser arrivant à un angle de 45° sur la cible, la rugosité créée par l'ablation répétée du laser engendre un motif qui peut faire sensiblement dévier la plume de plasma. Sans cet effet, la plume a une direction perpendiculaire à la surface de la cible et à 45° avec la direction du laser. La rugosité vient diminuer l'angle entre la propagation de la plume et le laser. La plume est donc déviée vers le laser et par conséquent, le dépôt s'en trouve décalé vers les x positifs. Dans la cible utilisée, une cible de cuivre est recouverte d'un film de palladium. Ce dernier est changé régulièrement et malgré le polissage fréquent de la cible de cuivre, elle garde une rugosité supérieure au film de palladium. Ainsi, il se peut que l'angle effectif de déposition du Cu soit supérieur à l'angle déterminé par la position de la cible. Ceci est confirmé par des expériences subséquentes où la moyenne des angles de dépôt de Cu est de $-36,9 \pm 1^\circ$ alors que la moyenne des angles de déposition de Pd est de $-28,4 \pm 1^\circ$ pour un angle visé de -30° . À l'ajout d'une cible d'un élément M, trois tendances générales sont observables selon la quantité de dépôt de M. Dans la suite, des échantillons représentatifs de ces tendances seront présentés dans les Figure 38, Figure 39 Figure 40 pour des quantités de dépôt

respectivement très faibles, faibles et comparables à la quantité de dépôt de Pd et Cu. Il est à noter que les résultats obtenus dépendent assez peu du métal M choisi. Ainsi, des données incluant Au, Ti, Y et Sc sont présentées, car les comportements sont les mêmes pour ces quatre éléments.

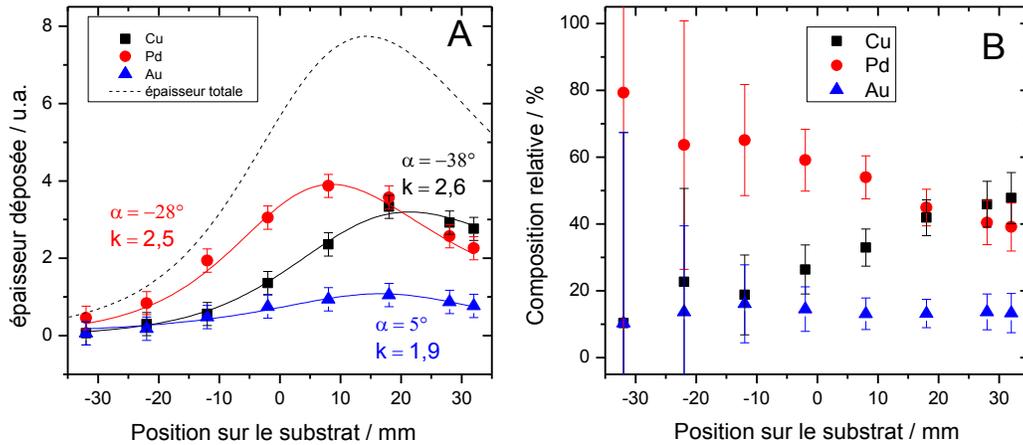


Figure 38 : Épaisseur déposée (A) et composition relative (B) d'un film déposé par PLD double faisceau avec une cible de PdCu sur le premier faisceau laser et une cible de Au sur le second faisceau en configuration faisceaux croisés avec $\alpha = 30^\circ$. L'épaisseur déposée de chaque élément est modélisée à l'aide de l'équation (17). La quantité de dépôt de Au est très faible par rapport à la quantité de dépôt de Pd et Cu.

Dans un premier temps, lorsque la quantité de dépôt de M est très faible par rapport à Pd et Cu (voir la Figure 38), la modélisation affiche des valeurs de α et k assez similaire au cas où il n'y aurait pas de cible M (voir Figure 37). En effet, α_{Pd} vaut -28° et α_{Cu} vaut -38° , proche des valeurs respectives de -27° et -36° trouvées précédemment (voir la Figure 37). Il n'y a pas de déviation du faisceau de Pd et Cu par rapport à un dépôt de PdCu seul. Par contre, l'angle de dépôt de Au est grandement diminué et vaut $+5^\circ$ au lieu de $+30^\circ$ initialement prévu par la géométrie de l'enceinte. Le plasma de Au semble avoir été confiné à de faibles angles. Les valeurs de $x_{0,Pd}$, $x_{0,Cu}$ et $x_{0,Au}$ se trouvent alors rapprochées les unes des autres à respectivement 9, 21 et 17 mm. Cela provoque un rétrécissement de la gamme de composition produite, comme on peut l'observer dans la Figure 38B, où la variation de la teneur en Pd est au maximum de 40 %, tandis que la variation de la teneur en Au ne dépasse pas 10 %.

Si la quantité de dépôt est un peu plus importante, mais reste plus petite par rapport au dépôt de PdCu, l'effet du métal M est un peu plus important, comme illustré dans la Figure 39. On observe alors que le modèle le plus adapté est obtenu pour des valeurs de α plus faibles en valeur

absolue que dans le cas précédent. En effet, α_{Pd} et α_{Cu} valent respectivement -19° et -25° soit environ 10° de moins en valeur absolue que dans le cas des figures 34 et 35. Quant à lui, α_{Sc} est légèrement plus élevé que dans les cas précédents avec une valeur de 9° à comparer avec 5° dans la Figure 38. Finalement, on peut voir que les valeurs de k , représentant la forme de chaque plume, sont plus faibles dans la Figure 39, traduisant un élargissement des plumes de plasma (voir Figure 32). Alors que la quantité de dépôt de M augmente, le plasma devient plus dense et l'interaction entre les plumes de PdCu et M est plus forte. Cela provoque une répulsion des deux côtés qui se traduit par un angle effectif plus faible que les angles initialement prévus de $+30^\circ$ et -30° . A cela s'ajoute le fait que l'interaction des deux plasmas fait diffuser les espèces, qui perdent en directionnalité. Par conséquent, les dépôts deviennent plus larges, diminuant la valeur de k . Pour la position des maxima d'épaisseur, cela se traduit évidemment par un décalage des x_0 par rapport aux positions voulues. On observe que les maxima des dépôts de Pd et Cu se rapprochent du centre du substrat ($x_{0,Pd} = -2$ mm, $x_{0,Cu} = 5$ mm), tandis que le maximum de dépôt pour M est écarté d'environ $+12$ mm par rapport au centre du substrat alors que les positions initialement prévues par le modèle pour des angles de $+30^\circ$ et -30° prévoient des positions de -14 mm pour le dépôt M et $+14$ mm environ pour le dépôt PdCu. Il n'y a donc pas croisement des plumes. Les dépôts semblent s'être disposés comme si un dépôt en faisceaux non croisés avait été effectué.

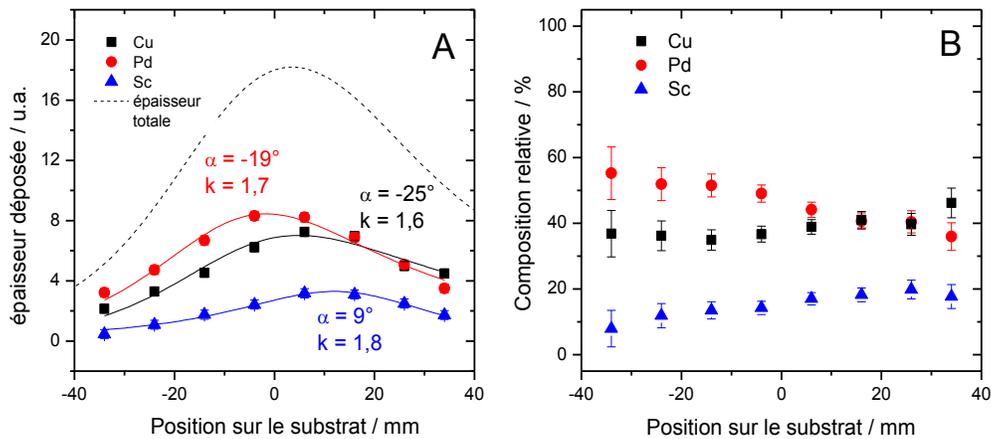


Figure 39 : Épaisseur déposée (A) et composition relative (B) d'un film déposé par PLD double faisceau avec une cible de PdCu sur le premier faisceau laser et une cible de Sc sur le second faisceau en configuration faisceaux croisés avec $\alpha = 30^\circ$. L'épaisseur déposée de chaque élément est modélisée à l'aide de l'équation (17). La quantité de dépôt de Sc est faible par rapport à la quantité de dépôt de Pd et Cu.

Évidemment, l'interaction des plumes est ici plus marquée et la densité des deux plasmas fait qu'ils ne peuvent pas se croiser sans se repousser l'un l'autre. On remarque cependant que la position finale des dépôts est décalée vers les x positifs. Ceci est compréhensible, car une plus grande fluence du côté PdCu fait que l'énergie cinétique des espèces Pd et Cu est plus grande et repousse plus fortement les espèces M. Malgré des écarts avec les résultats attendus, on observe tout de même une variation quasi linéaire de la composition relative de Pd, Cu et M, d'environ 10 % comme on peut le voir dans la Figure 39B. Étant donné le décalage observé entre la position des maxima dans les dépôts de Pd et Cu, on observe encore une variation relative dans le rapport Pd/Cu. C'est plutôt le ratio Cu/M qui reste stable.

Au vu des résultats précédents, il est clair que la déposition à flux croisés induit inévitablement l'interaction des deux plumes et donc l'impossibilité d'atteindre le modèle retenu à la Figure 33 avec des angles α de $\pm 30^\circ$. Néanmoins en utilisant deux faisceaux de même fluence, il est peut-être possible d'obtenir un résultat proche du modèle présenté à la Figure 34 où les deux plumes se repoussant l'une l'autre induisent des dépôts en faisceau décroisés. La Figure 40 montre un dépôt où les quantités de dépôt PdCu et sur Sc sont comparables. On peut voir de prime abord que les trois dépôts sont très rapprochés ($x_{0,Pd} = 1$ mm, $x_{0,Cu} = 6$ mm, $x_{0,Sc} = 6$ mm). En utilisant les paramètres de modélisation classiques pour ces dépôts, il n'est pas possible d'obtenir une modélisation satisfaisante du dépôt ($R^2 < 0,8$).

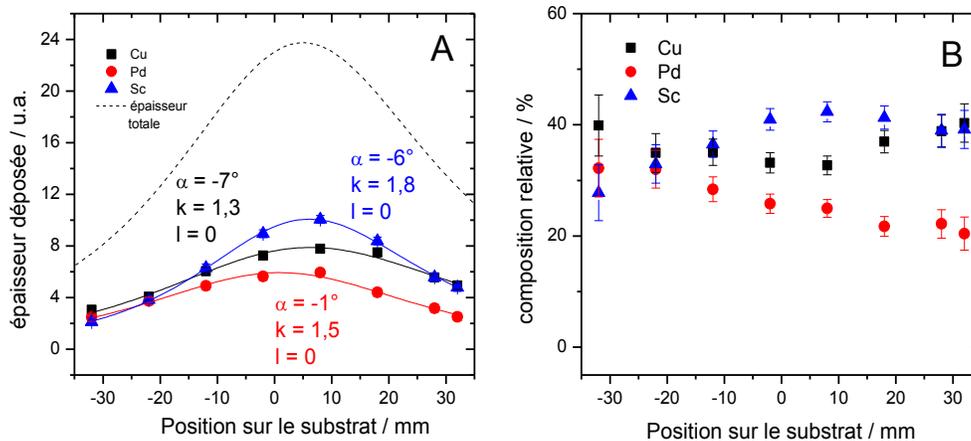


Figure 40 : Épaisseur déposée (A) et composition relative (B) d'un film déposé par PLD double faisceau avec une cible de PdCu sur le premier faisceau laser et une cible de Sc sur le second faisceau en configuration faisceaux croisés avec $\alpha = 30^\circ$. L'épaisseur déposée de chaque élément est modélisée à l'aide de l'équation (17). La quantité de dépôt de Sc est comparable à la quantité de dépôt de Pd et Cu.

C'est en changeant la valeur de l vers 0 que le modèle devient acceptable. Le paramètre l représente la distance entre les deux cibles. Cette distance est fixe dans l'enceinte utilisée. La seule interprétation valide est donc la suivante : lors de l'interaction des deux plumes, tout se passe comme si la totalité du dépôt provenait d'une seule cible placée face au substrat. La plume résultant de l'interaction des plasmas de Pd/Cu et Sc est dirigée face au substrat et contient les trois éléments. Il ne s'agit pas d'une configuration très favorable pour le dépôt d'une gamme de composition. En effet comme on peut le voir dans la Figure 40B, la composition relative varie assez peu sur toute la longueur du substrat. Au maximum, on obtient une variation d'environ 10 % de chaque élément.

Pour l'étude de l'influence d'un troisième élément M dans un alliage de PdCu, la configuration en faisceaux croisés semble plutôt permettre la variation de composition Pd/Cu et maintenir un ratio Cu/M constant (cf. Figure 39). Il serait plus intéressant d'obtenir une gamme de composition où le ratio Pd/Cu reste stable et où la quantité de M varie. En d'autres termes, faire en sorte que $x_{0,Pd}$ et $x_{0,Cu}$ soient égaux est d'un grand intérêt. Dans cette optique une nouvelle géométrie est testée, où une première cible est composée de Pd et Cu tandis que la seconde, au lieu d'être composée uniquement de M, est composée de Pd, Cu et M. Ainsi, on attend un dépôt symétrique de Pd et Cu et asymétrique de M. Les résultats sont montrés dans la Figure 41 pour un échantillon de PdCuTi.

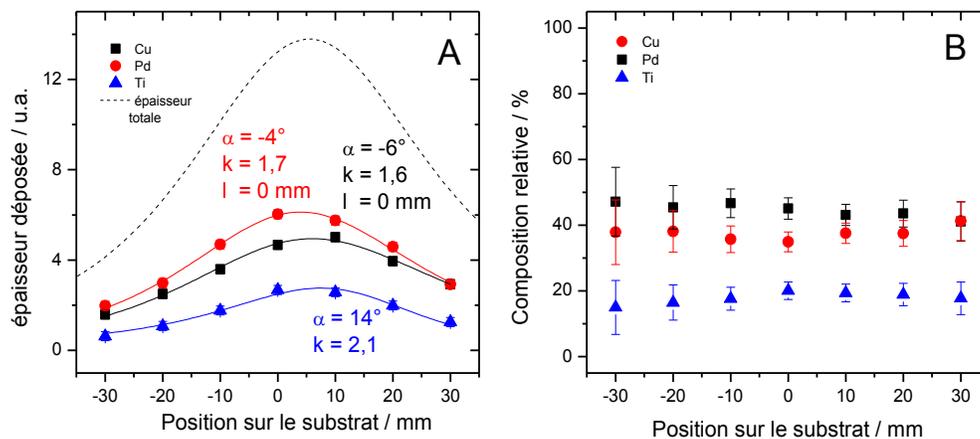


Figure 41 : Épaisseur déposée (A), composition relative et épaisseur totale (B) d'un film déposé par PLD double faisceau avec une cible de PdCu sur le premier faisceau laser et une cible de PdCuTi sur le second faisceau en configuration faisceaux croisés avec $\alpha = 30^\circ$. L'épaisseur déposée de chaque élément est modélisée à l'aide de l'équation (17). La quantité de dépôt de PdCuTi est comparable à la quantité de dépôt de PdCu.

Dans cette géométrie, on a bien un rapprochement des maxima d'épaisseur pour Pd et Cu. En effet, $x_{0,Pd}$ et $x_{0,Cu}$ valent 6 et 4 mm respectivement, soit une différence de 2 mm à comparer avec 12 mm, 7 mm et 5 mm de différence dans les cas des figures 36, 37 et 38, soit pour des dépôts où M est en très petite quantité, petite quantité et de quantité comparable au PdCu. Néanmoins, on peut voir que, de la même manière que dans la Figure 40, le modèle ne fonctionne que si l'on considère une seule source placée au centre pour Pd et Cu, les angles α_{Pd} et α_{Cu} sont donc faibles (-4° et -6° , respectivement). Ti ne provenant que d'une des deux cibles la modélisation donne un angle plus élevé ($\alpha_{Ti} = 14^\circ$) ce qui correspond à un $x_{0,Ti}$ valant 7 mm, très proche de $x_{0,Pd}$ et $x_{0,Cu}$. En conséquence, la variation de composition est très faible (inférieure à 10 %) sur la gamme déposée.

D'autres alternatives sont imaginables. Étant donné que dans le cas où une cible de PdCu et une cible M étaient utilisées, on observe plutôt un ratio Cu/M stable et un ratio Pd/Cu variable, on pourrait imaginer utiliser une cible CuM et une cible Pd afin de provoquer une variation du ratio Cu/M et de maintenir un ratio Pd/Cu constant. Il serait aussi envisageable d'utiliser une cible homogène avec une composition choisie de PdCu, quitte à perdre un degré de liberté sur la composition, de cette manière on ne prévoit plus de différence d'angle de déposition entre Pd et Cu, car les deux éléments proviendraient de la même cible. Alternativement, il serait possible de fixer la composition de Pd et créer une variation de Cu et M en déposant à partir d'une cible de PdCu et d'une cible de PdM (cf. Figure 42).

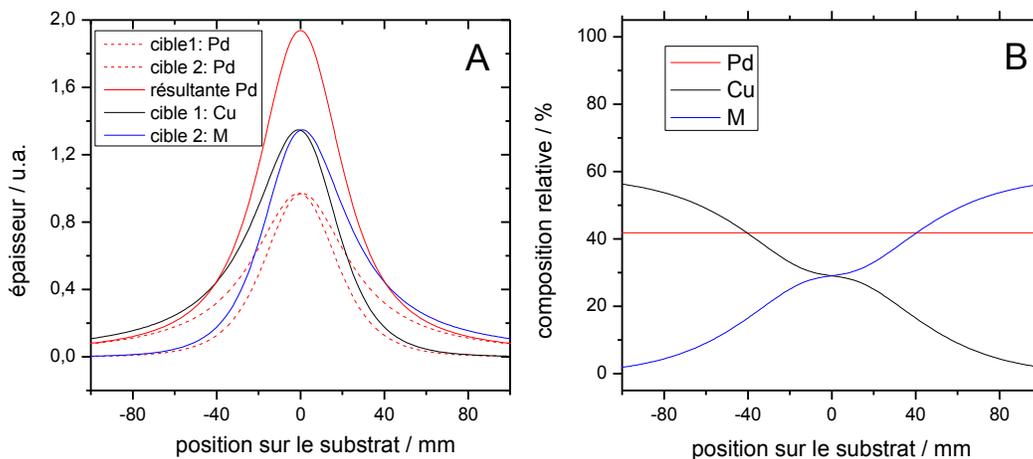


Figure 42 : (A) Modélisation d'une configuration possible où une cible de PdCu serait sur le premier faisceau alors qu'une cible de PdM serait sur le second faisceau. (B) Compositions relatives qui en découleraient.

En conclusion, la gamme de composition déposée varie typiquement de 10-20 %, comparé à 90 % attendu. Ceci vient du fait que dans le modèle choisi, il n'est pas tenu compte de l'interaction des deux plumes et qu'on ne peut modéliser ce qui se produit lorsque les deux plumes se croisent et interagissent l'une avec l'autre.

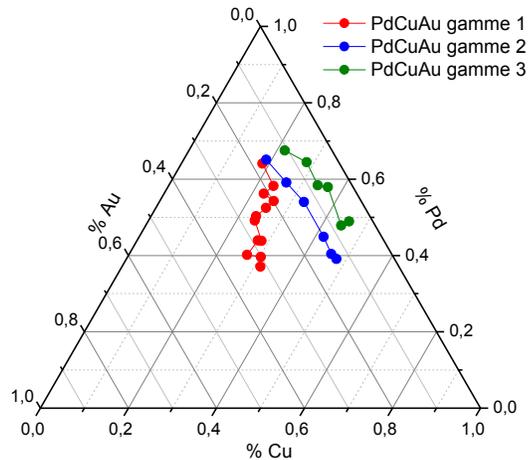


Figure 43 : Exemples de trois gammes de composition déposées grâce à la PLD double faisceau à flux croisés pour des échantillons de PdCuAu.

L'épaisseur des dépôts varie significativement sur la largeur du substrat. Typiquement, une zone de 20 mm comporte une épaisseur relativement stable. Il faut donc probablement prévoir des techniques de caractérisation peu sensibles à la variation de l'épaisseur. Malgré cela, des résultats encourageants ont été obtenus en déposant une gamme de composition continue de trois éléments comme exposé dans la Figure 43. La configuration en flux décroisés pourrait constituer une alternative intéressante pour élargir la gamme de composition.

3.4.4 Caractérisation physique des dépôts formés

Il est possible à la suite du dépôt de s'intéresser à ses propriétés physiques. La contrainte principale vient du fait que la technique de caractérisation doit pouvoir donner une analyse d'une portion de film assez petite pour y être homogène en composition. La Figure 44 présente une série de diffractogrammes pris séquentiellement tous les 5 mm sur un échantillon de PdCuAu.

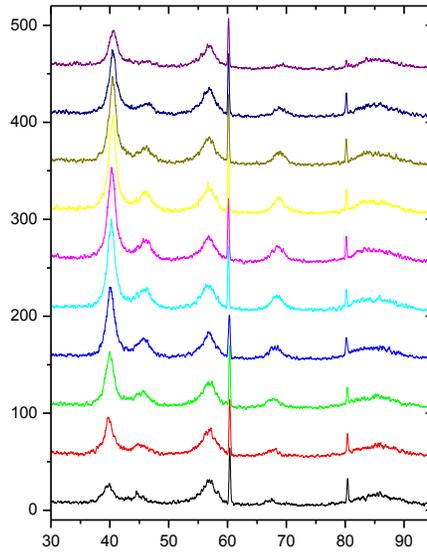


Figure 44 : Série de patrons de diffraction effectuée sur un dépôt de PdCuAu produit par PLD double faisceau.

À partir des données de la Figure 43 (gamme 1), le taux de variation de la composition sur cet échantillon a été déterminé à environ $0,4\% \cdot \text{mm}^{-1}$. La largeur du faisceau de rayons X utilisé étant de 3 mm on peut s'attendre à une variation de la composition de 1,2 % sur la zone mesurée. Dans le cas des diffractogrammes présentés ici, on s'attend donc à un petit élargissement des pics de diffraction. Par exemple, dans un échantillon de $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$, l'élargissement sur le pic (111) dû à la variation de composition sur la zone de l'échantillon étudié est estimé à environ $0,04^\circ$.

3.5 Application de la PLD à l'étude structurale de PdCuAl et PdCuTi

Les éléments et alliages ayant une structure cubique à corps centré (BCC) possèdent des propriétés intéressantes pour la perméation de l'hydrogène, notamment par la capacité qu'a l'hydrogène de diffuser très rapidement dans ces structures. Par exemple, pour le $\text{Pd}_{47}\text{Cu}_{53}$ ayant une structure BCC, il a été montré que la perméabilité à l'hydrogène est plus élevée que dans le palladium pur grâce à un coefficient de diffusion supérieur ^[29, 52]. Néanmoins, la gamme de composition où cette phase particulière existe est plutôt restreinte ($36 < \% \text{Pd} < 47$). Il en est de

même pour la température, cette phase étant favorisée à des températures inférieures à 600°C. Ceci limite sa possible utilisation pour la perméation de l'hydrogène. Il devient alors intéressant d'étudier la possibilité d'étendre cette gamme d'existence en température et en composition. De plus, comme le palladium promeut l'absorption de l'hydrogène, on peut imaginer l'intérêt d'étendre la zone d'existence de PdCu sous forme BCC vers de plus grandes concentrations en Pd.

Des travaux théoriques et expérimentaux ont été menés en ce sens. Certaines conditions doivent être satisfaites pour qu'un élément ternaire aide à étendre la zone BCC de PdCu [173-175]. En particulier, Gao *et al.* notent que le rayon atomique de l'élément ternaire doit être proche de celui de Pd et Cu, ils évoquent aussi l'enthalpie de formation de l'alliage ternaire, qui doit diminuer à l'ajout d'un troisième élément, et le fait que la solubilité de l'élément M dans Pd et Cu doit être bonne. Parmi les éléments sélectionnés, Al et Ti semblent être de bons candidats. En effet, il a été montré expérimentalement que l'un et l'autre étendent la température de transition BCC-FCC de 600°C pour Pd₄₀Cu₆₀ à 750°C et 850°C pour PdCuTi et PdCuAl [173, 175]. Grâce à la PLD, nous proposons de fabriquer un grand nombre d'alliages de PdCuTi et PdCuAl ayant des proportions en élément ternaire allant jusqu'à 20 %, afin d'étudier la zone d'existence d'une phase BCC.

3.5.1 PdCuAl par simple faisceau

Des échantillons de PdCuAl ont été formés dans une gamme de composition allant de 0 à environ 20 % d'Al et allant d'environ 25 à 75 % de Pd afin d'étudier la présence d'une phase BCC en fonction de la composition. Dans PdCu, comme le montre la Figure 45, vers les basses températures, la phase d'intérêt apparaît entre 28 et 60 %Pd environ. Néanmoins, ce n'est qu'entre 36 et 47 % que PdCu forme une phase BCC pure. Dans les zones intermédiaires, un système biphasé est prédit. De plus, à 600°C, cette phase disparaît au profit d'une solution solide (Pd, Cu) FCC [176]. Pour étudier la présence d'une phase BCC dans ces alliages, un recuit des échantillons formés est effectué à 400°C pendant 4 heures, sous un flux constant d'Ar+5%H₂ afin de prévenir toute oxydation. Une caractérisation par diffraction des rayons X est ensuite menée afin d'identifier les phases en présence. La Figure 46 présente deux diffractogrammes typiques obtenus après le recuit des échantillons. Comme indiqué sur la figure, l'un présente les caractéristiques d'une phase homogène cubique à face centrée ($Fm\bar{3}m$), affichant les pics

caractéristiques (111), (200), (220), (311) et (222) indiqués par le symbole (+) dans l'intervalle d'angle choisi.

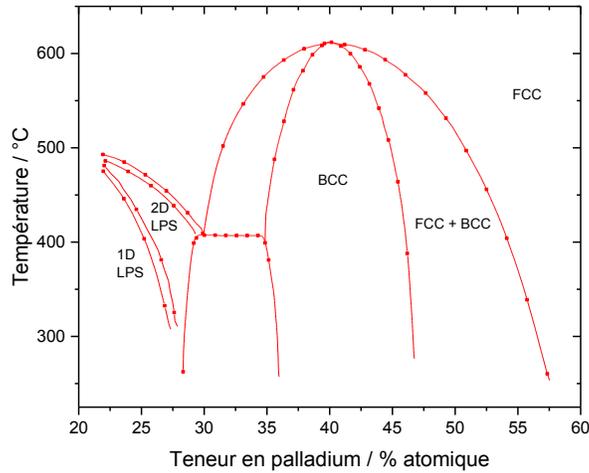


Figure 45 : Diagramme de phase binaire Pd-Cu entre 20 et 60 at.% Pd, reproduit d'après [176].

Le second diffractogramme semble présenter lui aussi des pics caractéristiques d'une phase FCC, mais aussi des pics supplémentaires à environ 30°, 43°, 64°, 71°, 79° et 94° indiqués par le symbole (°). Ces pics peuvent être attribués aux directions [100], [110], [200], [210], [211], et [220] d'une phase BCC ($Pm\bar{3}m$) ayant un paramètre de réseau de l'ordre de 2,96 Å.

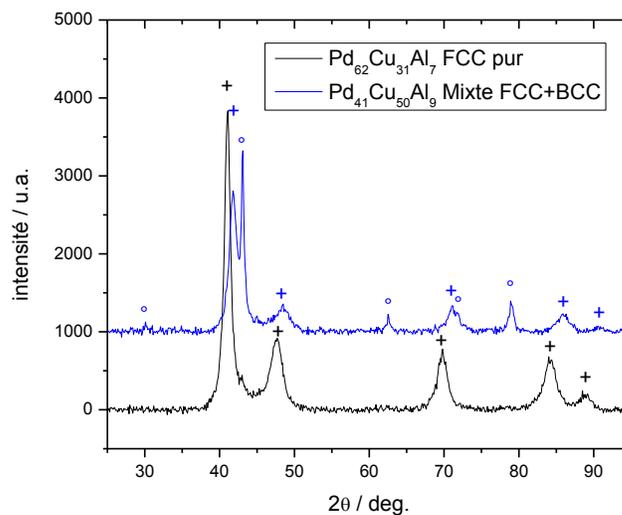


Figure 46 : Patrons de diffraction d'un échantillon de Pd₆₂Cu₃₁Al₇ et d'un échantillon de Pd₄₁Cu₅₀Al₉ après un recuit de 4 h à 400°C sous un flux constant d'Ar + 5% H₂.

Le pic [111] de la phase BCC supposément présent à environ 52° n'est pas visible sur le diffractogramme. On le suppose trop peu intense pour être décelable. Aucun autre pic n'est observé sur le diffractogramme. Les deux cas de figure présentés dans la Figure 46 sont les deux seuls observés après recuit d'échantillons de PdCuAl sur la gamme étudiée (Pd = 25 à 75 %, Al = 0 à 20 %).

La Figure 47 présente la répartition des échantillons formés sur un diagramme ternaire de composition. En bleu sont représentés les alliages qui présentent deux phases, l'une FCC et l'autre BCC. En noir figurent les échantillons présentant une unique phase FCC. Les lignes pointillées délimitent les compositions en Pd et Cu où il y a existence d'une phase BCC pure (entre les lignes rouges) ou existence d'un système biphasé (entre les lignes noires et rouges) dans PdCu. S'il y a existence d'une phase BCC au-delà de ces limites dans le système ternaire, cela signifie que l'addition d'Al permet une extension de la zone d'existence de la phase BCC. On remarque tout d'abord qu'il n'existe pas d'échantillon présentant une phase BCC pure. La présence d'aluminium semble empêcher la formation d'une monophasé BCC. Tous les échantillons présentant un système biphasé se situent dans la zone d'existence de la phase BCC de PdCu. Il n'y a donc pas d'extension de la zone BCC avec cet alliage.

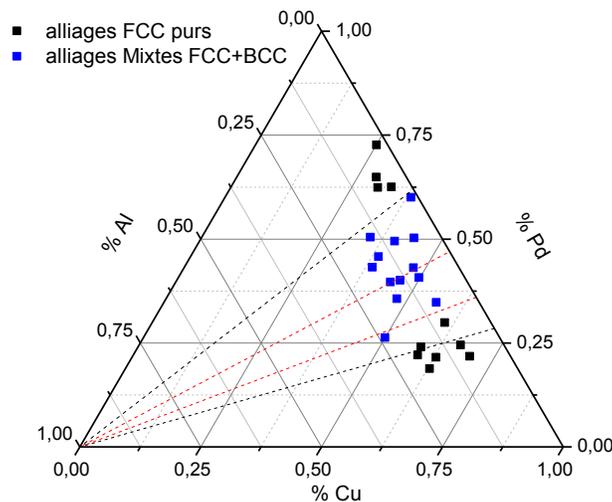


Figure 47 : Répartition en composition des alliages PdCuAl comportant un système monophasé (noir) et un système biphasé (bleu) après un recuit de 4 h à 400°C sous un flux constant d'Ar + 5% H_2 . Les lignes pointillées rouges et noires définissent les zones d'existence de la phase BCC pour un alliage PdCu.

Dans la Figure 48 on a représenté le paramètre de réseau mesuré d'après les patrons de

diffraction pour les échantillons formés. Ils sont comparés au paramètre de réseau estimé par la loi de Vegard pour un alliage de PdCu ayant le même ratio Pd/Cu que celui de l'échantillon d'intérêt.

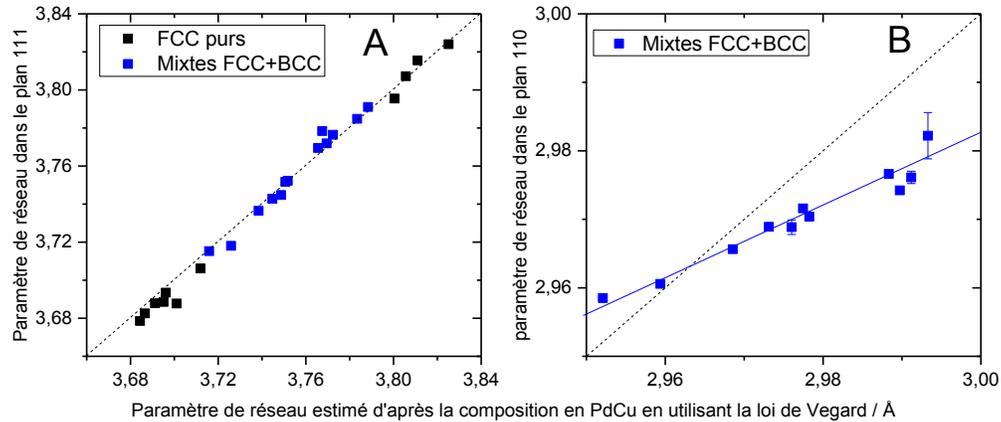


Figure 48 : Paramètre de réseau déterminé par XRD des phases FCC (A) et BCC (B) des échantillons de PdCuAl. Les valeurs des paramètres de réseau sont comparées au paramètre de réseau attendu sur la base de la loi de Vegard pour des échantillons ayant le même ratio Pd/Cu.

Dans la Figure 48A, on s'intéresse aux échantillons présentant une phase FCC. On peut remarquer qu'il y a une bonne concordance entre le paramètre de réseau expérimental et celui d'une phase PdCu. Il en est de même pour la phase FCC des échantillons composés d'un mélange de phases FCC et BCC. En effet, les points bleus de la Figure 48 suivent la droite attendue pour un alliage PdCu ayant le même ratio Pd/Cu que celui de l'échantillon d'intérêt. Cela semble signifier que l'addition d'aluminium n'affecte pas le paramètre de réseau de la phase FCC de l'échantillon. Si l'on s'intéresse à la même relation dans les phases BCC, on peut voir que l'alliage ne suit pas le paramètre de réseau attendu pour la phase BCC de PdCu. Dans les alliages biphasés, l'aluminium semble majoritairement inclus dans la phase BCC. De plus amples caractérisations sont nécessaires afin d'avoir une meilleure description du système. La présence de l'aluminium dans les phases FCC pures serait par exemple intéressante à élucider. Ces résultats préliminaires démontrent néanmoins l'intérêt de la PLD pour l'exploration rapide de grandes gammes de composition.

3.5.2 PdCuTi par simple faisceau

De la même manière que pour PdCuAl, des échantillons de PdCuTi ont été produits, recuits et étudiés pour déterminer la zone d'existence d'une phase BCC.

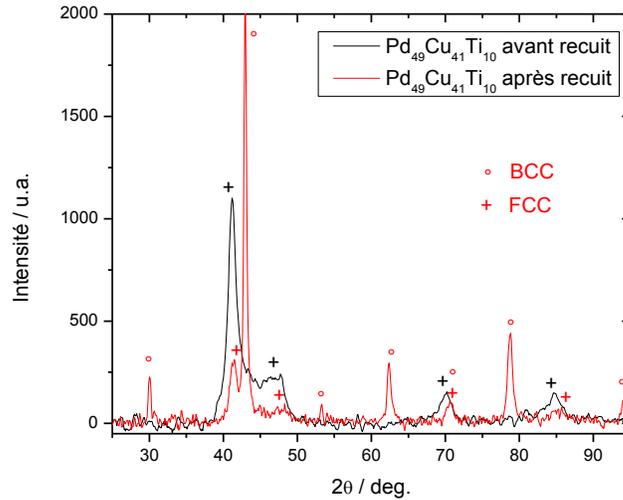


Figure 49 : Patrons de diffraction d'un échantillon de Pd₄₉Cu₄₁Ti₁₀ avant et après un recuit de 4 h à 400°C sous un flux constant d'Ar + 5%H₂.

La Figure 49 présente le diffractogramme d'un échantillon de Pd₄₉Cu₄₁Ti₁₀ avant et après l'avoir recuit à 400°C pendant 4 heures sous un flux constant d'Ar + 5%H₂.

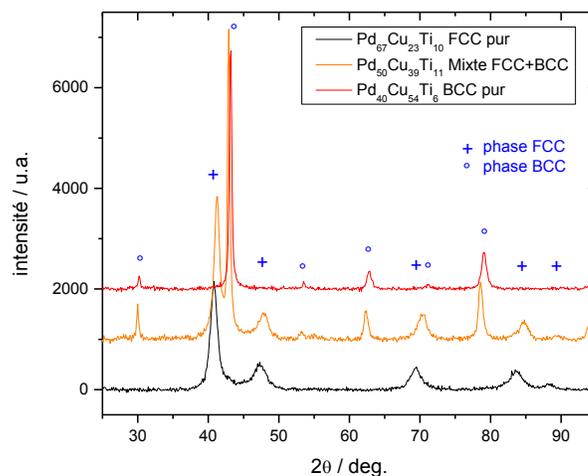


Figure 50 : Patrons de diffraction caractéristiques d'échantillons de PdCuTi présentant un système monophasé Pd₆₇Cu₂₃Ti₁₀ FCC (noir), un système biphasé Pd₅₀Cu₃₉Ti₁₁ FCC+BCC (orange) et un système monophasé Pd₄₀Cu₅₄Ti₆ BCC (rouge).

On observe ici qu'avant recuit, l'échantillon présente les mêmes caractéristiques qu'un échantillon de PdCu formé dans les mêmes conditions, à savoir, une phase FCC avec des pics relativement larges, dénotant la présence de défauts et contraintes dans le film. Après recuit, cet échantillon devient biphasé, présentant une phase FCC dont les pics semblent mieux définis qu'avant recuit et une phase BCC présentant des pics très intenses.

Dans la Figure 50, trois diffractogrammes caractéristiques d'échantillons après recuit sont représentés. L'un présente une phase FCC pure (noir), le second présente un système biphasé (orange) tandis que le dernier présente une phase BCC pure (rouge). Ces phases cristallines sont les seules à apparaître sur les diffractogrammes. Si l'on s'intéresse à la composition de chacun de ces types d'échantillon, on obtient un diagramme ternaire tel que représenté dans la Figure 51. La répartition des groupes d'échantillons semble suivre généralement les délimitations des zones pour PdCu. Quelques différences se font néanmoins voir.

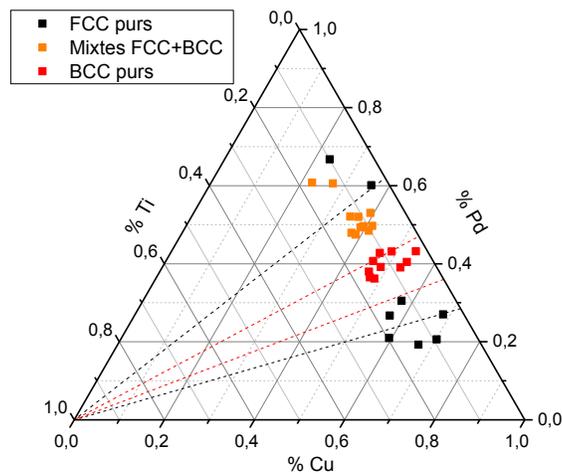


Figure 51 : Répartition en composition des alliages comportant un système monophasé FCC (noir), un système biphasé (orange), et un système monophasé BCC (rouge) après un recuit de 4 h à 400°C C sous un flux constant d'Ar + 5%H₂. Les lignes pointillées rouges et noires définissent les zones d'existence de la phase BCC pour un alliage PdCu.

On remarque tout d'abord qu'à faible concentration en palladium (<36%Pd), certains échantillons ne présentent aucun signe d'une phase BCC alors qu'ils se trouvent à des compositions on observe un système biphasé dans le PdCu. Inversement, à forte concentration en palladium (>62%Pd), il existe des échantillons où la présence d'une phase BCC est observée alors que le système PdCu n'est composé que d'une seule phase FCC.

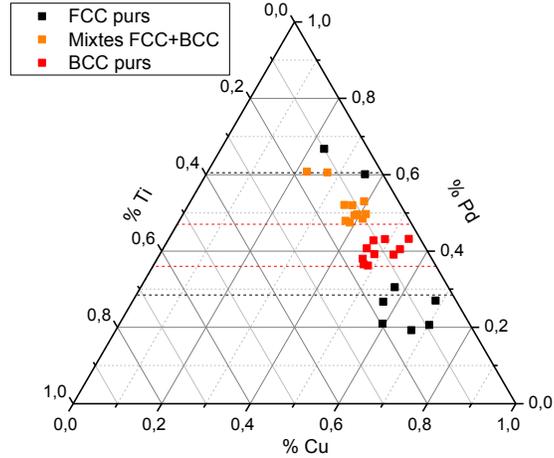


Figure 52 : Répartition en composition des alliages comportant un système monophasé FCC(noir), un système biphasé (orange), et un système monophasé BCC (rouge) après un recuit de 4 h à 400°C sous un flux constant d'Ar + 5%H₂. Les lignes pointillées indiquent les compositions en Pd auxquelles il y a changement de phase dans PdCu.

Un décalage de la zone d'existence de la phase BCC semble avoir lieu vers les plus fortes concentrations de Pd à l'ajout de titane dans l'alliage. En réalité, tout se passe comme si la zone d'existence de la phase BCC n'était pas liée à l'addition de Ti, mais plutôt au remplacement de Ti par Cu comme illustré dans la Figure 52. Si l'on considère que les bornes de changement de phase ne dépendent que de la composition en palladium et non pas du couple PdCu, alors il existe une phase BCC pure, ne dépendant pas de la composition relative en Cu et Ti pour des compositions en Pd allant de 36 % à 45 % environ. Cela veut dire que Ti et Cu semblent avoir le même effet sur le palladium quant à la stabilisation d'une phase BCC. Ce résultat est intéressant considérant les propriétés d'absorption de l'hydrogène du titane [32]. Les propriétés de perméation d'un tel alliage pourraient être améliorées par l'addition de Ti.

En conclusion, l'utilisation de la PLD permet une exploration simple d'alliages sur une grande gamme de composition, notamment pour localiser des phases BCC d'intérêt pour la perméation de l'hydrogène.

4 OUTILS ÉLECTROCHIMIQUES DE DIAGNOSTIC DES PERFORMANCES POUR LA PERMÉATION DE L'HYDROGÈNE

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés d'absorption et de diffusion de l'hydrogène dans des alliages de PdCu et PdCuM fabriqués par PLD. Nous étudierons pour cela des méthodes d'investigation basées sur l'absorption électrochimique de l'hydrogène. Dans un premier temps, nous discuterons des particularités de l'absorption de l'hydrogène en milieu électrochimique, des techniques déjà utilisées ainsi que des défis impliquant l'utilisation de films minces d'alliages de palladium. Puis nous explorerons la possibilité de mesurer la solubilité de l'hydrogène grâce à une technique de diffraction des rayons X *in situ* dans des alliages de PdCu et PdCuAu. Ensuite, nous étudierons la possibilité de mesurer en continu la résistance électrique d'un échantillon lors de l'absorption d'hydrogène en milieu électrochimique afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans ces alliages. Enfin, pour compléter les travaux sur la diffusion de l'hydrogène, nous aurons recours à la perméation électrochimique pour étudier la celle-ci à travers des membranes de PdCu.

4.1 Méthodologie

Dans cette partie, nous exposerons les différents montages utilisés pour les mesures de solubilité et de diffusivité de l'hydrogène dans des films minces.

4.1.1 Diffraction des rayons X *in situ*

Pour des expériences de XRD *in situ*, une cellule électrochimique spécialement conçue pour s'insérer dans un diffractomètre Brucker D8 advance a été utilisée. Il s'agit d'une cellule cylindrique ouverte vers le haut où peut être fixée une fenêtre en Kapton®. Des photographies ainsi qu'un schéma du montage sont présentés dans la Figure 53 et la Figure 54. Deux entrées dans le fond de la cellule permettent d'insérer et d'aspirer de la solution à l'aide de pompes péristaltiques. L'électrode de travail est fixée sur un support amovible de bas en haut, tandis que la contre électrode faite d'un fil de platine est enroulée sur la paroi du cylindre. Enfin, un capillaire de Luggin formé d'un tube accédant au fond de la cellule vient compléter le circuit à

trois électrodes. Le système s'utilise de manière séquentielle. Lorsque l'électrode de travail est abaissée et baigne dans la solution, des expériences électrochimiques peuvent être effectuées. Lorsqu'on remonte l'électrode de travail et qu'on la place en contact avec la fenêtre en Kapton®, des mesures de diffraction des rayons X peuvent être entreprises.

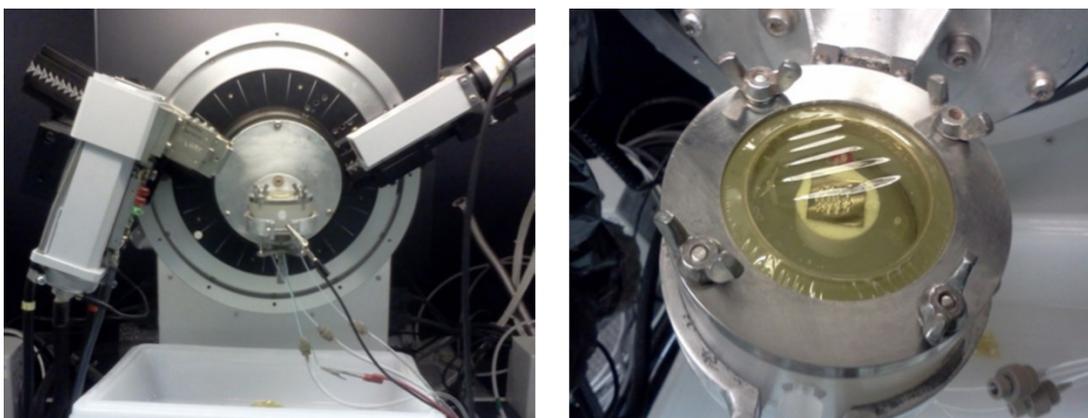


Figure 53 : photographies du montage de diffraction des rayons X *in situ* montrant le positionnement de la cellule dans un diffractomètre ainsi que l'échantillon en solution recouvert d'une fenêtre de Kapton®.

Chaque échantillon étudié est scellé sur un support en PTFE à l'aide de colle époxy. Le support est ensuite fixé dans la cellule. Le contact est fait au dos de l'échantillon grâce à un fil de cuivre gainé. Une solution de H_2SO_4 0,1 M est ensuite introduite dans la cellule et la fenêtre en Kapton® placée. Toute bulle d'air est évacuée grâce aux pompes péristaltiques.

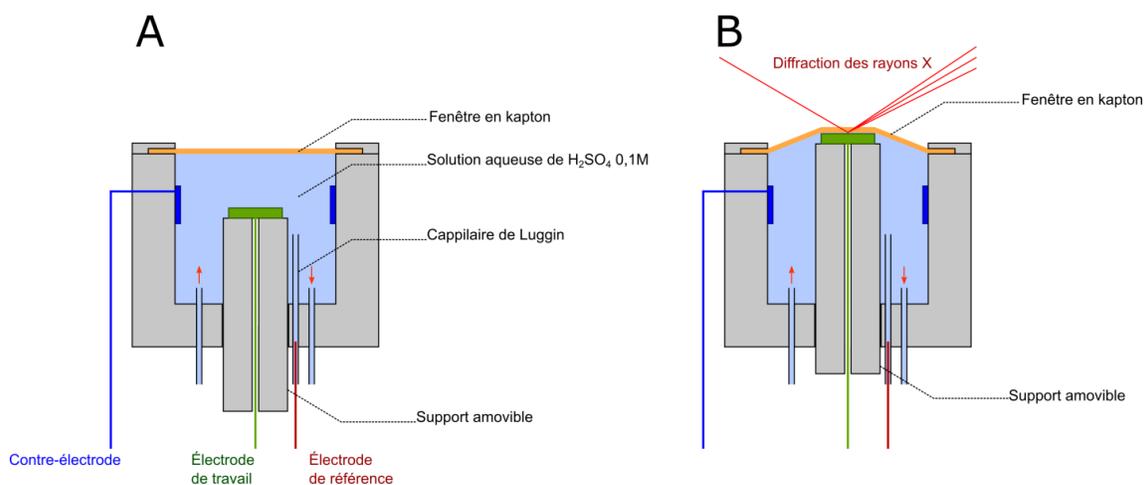


Figure 54 : Schéma de la cellule à trois électrodes utilisée pour des expériences de XRD *in situ* présentée en fonctionnement lors d'expériences d'électrochimie (A) et lors de mesure de diffraction X (B).

Pour les mesures de solubilité, un premier cycle de charge est effectué en appliquant un potentiel allant de 200 à -200 mV *vs* RHE durant trois minutes. On peut observer la formation de bulles d'hydrogène à la surface de l'échantillon. Tout en maintenant le potentiel à l'électrode de travail, l'échantillon est remonté jusqu'à faire contact avec la fenêtre en Kapton®. À ce moment-là, le courant chute jusqu'à quelques microampères à cause du faible transfert de masse. Comme le potentiel est maintenu, il n'y a pas de décharge de l'hydrogène absorbé dans le film.

Dans cette configuration, des analyses de diffraction sont faites en mesurant des spectres de diffraction entre 38 et 43° correspondants au pic (111) de l'alliage étudié ainsi qu'aux pics (002) et (101) du substrat en titane. Ceux-ci sont utilisés dans la suite comme références internes pour la mesure de la position du pic de diffraction. Lorsque la mesure XRD est terminée, l'échantillon est à nouveau abaissé et un saut de potentiel est effectué vers des potentiels positifs à 400mV *vs* RHE pour décharger l'hydrogène. Une fois le courant stabilisé le système est laissé à l'OCP et une seconde mesure XRD est effectuée.

4.1.2 Mesures de résistance *in situ*

Deux montages expérimentaux sont utilisés pour ce type de mesures. Dans le premier, on s'intéresse à la mesure de la résistance électrique d'un fil de palladium soumis à des sauts de potentiel dans une cellule à trois électrodes.

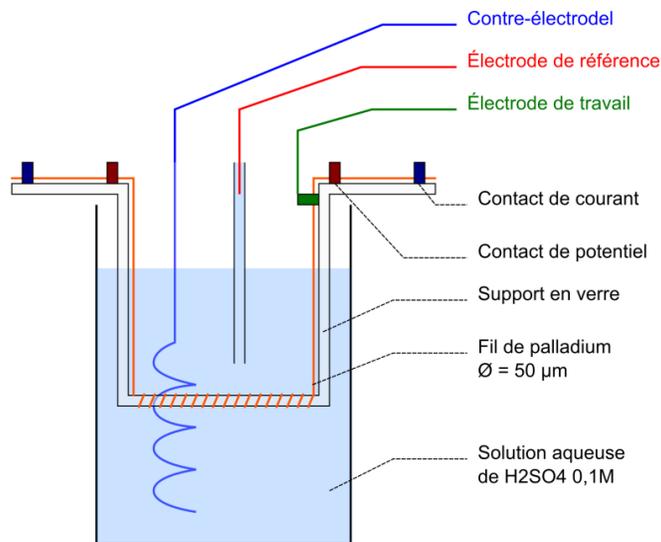


Figure 55 : Schéma de montage pour la mesure de la résistance d'un fil de palladium au cours d'expériences électrochimiques.

Le schéma du montage est présenté dans la Figure 55. Un fil de palladium est enroulé autour d'un support en verre formant un « U ». À chaque extrémité du fil, deux contacts sont formés pour la mesure de la différence de potentiel (contact intérieur) et pour l'application d'un courant (contact extérieur), à la manière d'une mesure de résistance quatre points. De plus, un dernier contact est utilisé pour le circuit électrochimique (électrode de travail). La zone du fil entre les contacts est immergée dans une solution de H_2SO_4 0,1M. Pour compléter le circuit électrochimique, une contre-électrode de platine est positionnée dans la cellule ainsi qu'une électrode de référence à l'aide d'un capillaire de Luggin. Enfin, un bullage constant à l'argon assure une faible concentration en O_2 et H_2 dans la solution. Plusieurs types de mesures ont été effectuées dans ce système. Dans le circuit électrique, un potentiel alternatif est appliqué aux bornes du fil. En comparant celui-ci au courant alternatif de sortie, il est possible de déduire le module ainsi que la phase de l'impédance du fil. Cette mesure peut être prise à fréquence constante au cours du temps, ou bien sur un spectre de fréquence. Indépendamment, des mesures électrochimiques de saut de potentiel sont effectuées. Le potentiel du fil est d'abord fixé dans la double couche électrochimique entre 0,45 et 0,65 V vs RHE. Lorsque le courant est stabilisé, un potentiel cathodique est appliqué pour une durée choisie afin d'absorber de l'hydrogène. Enfin, l'hydrogène absorbé est désorbé et réoxydé à la surface en réappliquant le potentiel initial.

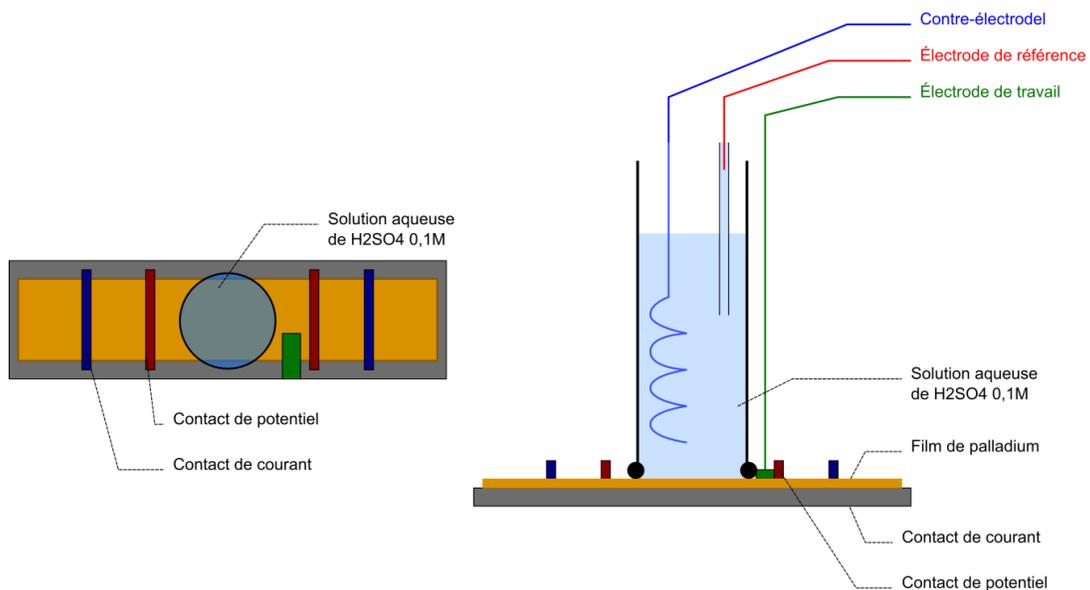


Figure 56 : Schéma de montage pour la mesure de la résistance d'un film de PdCu durant des expériences électrochimiques.

Le second montage est conçu pour permettre des mesures de résistance d'un film, tout en effectuant des expériences électrochimiques. Un schéma en coupe et vue de dessus est proposé dans la Figure 56.

Dans ce montage, 4 fils de platine, appliqués contre la surface du film, font office de contacts pour les mesures électriques. Ils sont disposés de manière à mesurer une différence de potentiel par les contacts intérieurs et à appliquer un courant par les contacts extérieurs. Entre ces fils est disposée une cellule électrochimique formée d'un tube en verre plaqué contre la surface à étudier. Un joint torique et une pince assurent l'étanchéité du dispositif. La surface du film en contact avec la solution est d'environ 0,4 cm² et correspond à environ 20 % de la surface du film entre les deux contacts intérieurs. Seule cette portion du film est a priori sujette à une modification de résistance suite à l'insertion d'hydrogène. Dans la cellule électrochimique ainsi formée, une solution de H₂SO₄ 0,1M est utilisée ainsi qu'une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. Les expériences électrochimiques sont les mêmes que dans le premier montage.

4.1.3 Perméation électrochimique

Pour l'étude de la perméation directe de l'hydrogène par électrochimie, un appareillage de type Devanathan-Stachurski est utilisé.

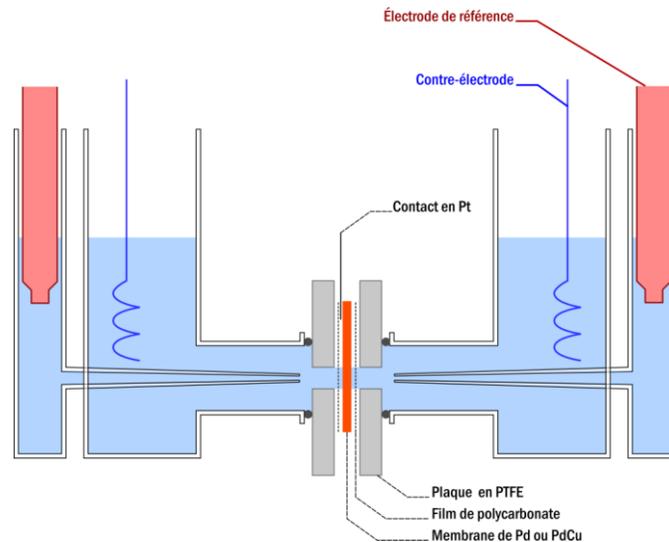


Figure 57 : Schéma d'une cellule de perméation de type Devanathan-Stachurski. Deux cellules électrochimiques sont séparées par la membrane à étudier.

Un schéma et des photographies du montage sont présentés dans la Figure 57 et la Figure 58.

Deux cellules électrochimiques sont séparées par la membrane à étudier. Pour maintenir une bonne résistance mécanique, celle-ci est renforcée des deux côtés par deux membranes poreuses en polycarbonate (Whatman nuclepore, $0,05\mu\text{m}$) puis pressée entre deux plaques de PTFE percées à un diamètre de 0,4 cm.



Figure 58 : Photographies montrant la cellule de perméation montée ainsi qu'une vue éclatée des différents éléments la constituant.

Dans chacune des deux cellules, une électrode de référence munie d'un capillaire de Luggin placé à 0,5 cm de la membrane, ainsi qu'une contre-électrode en platine viennent compléter le circuit. La membrane à l'étude forme l'électrode de travail pour les deux circuits. Un potentiostat ayant une masse flottante est utilisé dans ces expériences. Un bullage constant à l'argon dans chaque cellule assure la faible concentration en dioxygène et dihydrogène dans les compartiments. Des membranes de plusieurs épaisseurs sont étudiées dans ce montage. Des membranes en palladium commerciales (Alfa Aesar, 99,9 %) de $25\mu\text{m}$ sont utilisées pour des tests préliminaires. Les membranes qui ont été étudiées avaient une épaisseur d'environ 500 nm. Elles ont été préparées par PLD selon le protocole suivant :

Des films de Pd et PdCu sont produits par PLD suivant la méthode décrite au chapitre 3.2.3. Une pression d'hélium de 200mTorr est maintenue dans l'enceinte. Le laser vient frapper la cible à une fluence d'environ $8\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une fréquence de 40Hz durant 125 minutes. Les films ainsi formés ont une épaisseur variant entre 400 et 600 nm. Les substrats utilisés dans ces expériences sont des lamelles de verre (Fisherbrand, microscope slides, 75x50x1 mm), rincées sous acétone et isopropanol avant usage.

L'absorption et la désorption d'hydrogène dans le palladium et ses alliages crée une augmentation conséquente de volume de la maille cristalline. Le volume du film augmente en conséquence, et, lorsqu'il est peu lié au substrat sur lequel il est déposé, il peut se délaminer. En utilisant cette propriété, il est possible de fabriquer des films minces de Pd et PdCu non supportés. Les films produits par PLD (1 cm) sont insérés dans une cellule à trois électrodes comportant une solution de H_2SO_4 0,1M de manière à ce que le film métallique soit parallèle à la surface de la solution et proche de l'interface air/solution. Le film agit comme électrode de travail. Un grillage de platine ainsi qu'une électrode de référence Hg/HgSO₄ viennent compléter le circuit. Un potentiel négatif est ensuite appliqué à l'électrode de travail (-0,5V vs RHE) de manière à provoquer l'absorption d'hydrogène et l'évolution de bulles de H₂. Le film ayant peu d'accroche sur le substrat de verre commence à se délaminer sous l'effet de l'augmentation de son volume et des bulles créées entre le film et le substrat. Au bout de quelques minutes, le film se détache partiellement ou complètement et vient flotter à la surface de la cellule électrochimique. Il est ensuite supporté des deux côtés par un film de polycarbonate poreux et inséré entre deux plaques rigides de PTFE percées.

Plusieurs techniques permettent d'accéder au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des membranes métalliques. Elles sont très bien décrites par Züchner *et al.*^[77]. Dans l'étude menée ici une concentration en hydrogène est fixée à l'entrée de la membrane par un potentiel cathodique. En sortie, la concentration en hydrogène est maintenue à 0 par un potentiel anodique. On mesure le courant en sortie de la membrane.

4.2 Étude de l'absorption de l'hydrogène par XRD *in situ*

Comme décrit dans la partie expérimentale, une méthode de diffraction des rayons X *in situ* a été utilisée afin de mesurer la solubilité de l'hydrogène dans des alliages de PdCu et de PdCuAu sous forme de couches minces déposées par PLD.

Il a été montré dans la littérature que la mesure de la solubilité de l'hydrogène par électrochimie dans des films minces comprend un certain nombre de défis non rencontrés pour des électrodes ayant plus de matière. Les principaux problèmes rencontrés sont :

— les réactions parasites, notamment l'évolution d'hydrogène H_2 durant la charge, puis l'oxydation de l'hydrogène gazeux dissout dans la solution lors de la décharge, qui viennent fausser les résultats^[143, 177].

— la mesure de très faibles quantités d'hydrogène inséré dû à la très faible quantité d'alliage étudié.

4.2.1 L'effet de l'absorption d'hydrogène sur la structure de PdCu

L'utilisation de la XRD *in situ* pour la mesure de la solubilité de H dans ces alliages est une tentative de faire disparaître ces problématiques. En effet, dans ce système, la mesure de la quantité d'hydrogène absorbé repose sur l'augmentation du paramètre de réseau engendré par l'insertion de l'hydrogène. La précision de la mesure ne dépend donc ni de la quantité absolue d'hydrogène absorbé, ni de la quantité totale d'alliage étudié, seulement de la qualité du signal de diffraction.

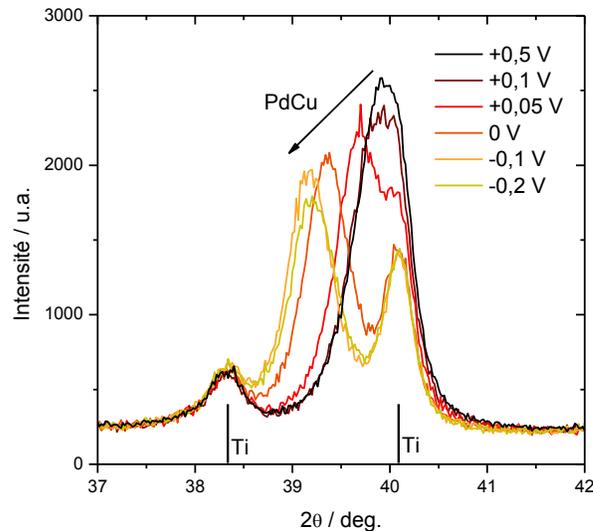


Figure 59 : Patrons de diffraction des rayons X d'une électrode de PdCu pris à différents potentiels électrochimiques appliqués.

De plus dans cette technique on bénéficie, grâce au substrat de titane, d'une référence interne à la mesure qui permet d'atteindre une très bonne précision. Finalement, ici, seul l'hydrogène

absorbé dans la maille cristalline vient affecter le paramètre de réseau du cristal étudié, l'hydrogène contenu en solution n'est donc pas comptabilisé lors de l'estimation de la solubilité.

La Figure 59 présente les diffractogrammes obtenus par la méthode décrite dans le paragraphe 4.1.1 à différents potentiels électrochimiques. Dans l'étude qui suit, nous avons uniquement considéré le pic (111) de l'alliage étant donné qu'il s'agit du plus intense et qu'il est proche du pic (101) du Ti qui nous sert de référence interne. Les spectres sont donc enregistrés dans une gamme restreinte de 37 à 42°. Dans ces diffractogrammes, on peut relever deux pics situés à environ 38,4 et 40,1° caractéristiques des diffractions (002) et (101) du substrat de titane^[178]. Un autre pic dont la position varie entre environ 39 et 40° peut être associé aux plans (111) de l'alliage étudié, ici PdCu. On peut nettement voir ici que le pic (101) du titane n'est pas affecté par le potentiel appliqué et qu'il reste à la même position quelle que soit la mesure. Il est très intéressant dans ces expériences d'avoir une référence interne. En effet, comme expliqué dans la méthodologie, entre chaque mesure, l'échantillon est déplacé puis replacé dans le plan de diffraction de l'appareil. Ainsi, des décalages pourraient apparaître engendrant une incertitude sur la position réelle des pics. La distance interplan déterminée par la position du pic (101) du Ti a été évaluée sur 10 diffractogrammes donnant une valeur de $2,2475 \pm 0,0001$ Å. On note la faible variation de cette valeur, inférieure à 0,008 %. Ceci nous permet d'utiliser le pic (101) Ti comme calibration interne des diffractogrammes.

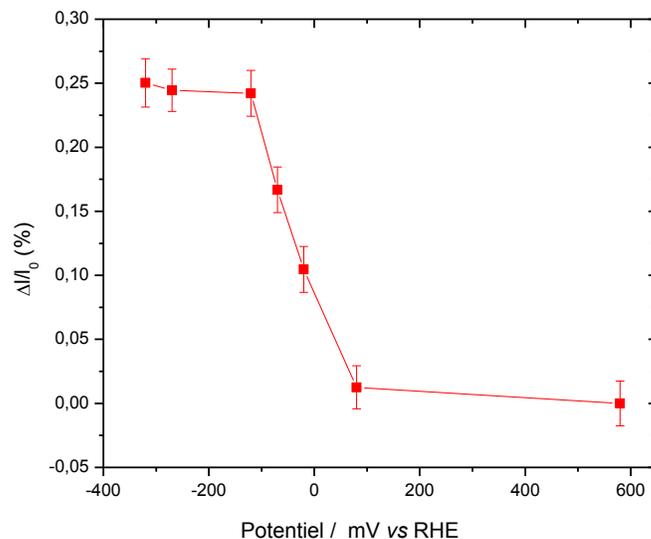


Figure 60 : Déplacement de la distance entre les plans (111) du PdCu en fonction du potentiel appliqué.

Dans la Figure 60 est recensée la variation de la distance interplan l par rapport à la distance interplan initiale l_0 , extraites des diffractogrammes pour les plans (111) en fonction du potentiel électrochimique appliqué dans un échantillon de Pd₆₀Cu₄₀. La distance interplan est extraite de la position des pics XRD par la formule :

$$l = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (18)$$

où θ est l'angle de diffraction mesuré du pic étudié et λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (ici Cu K_{α1} et K_{α2} pondérés = 1,5418). l_0 correspond à la distance interplan mesurée lorsque le système ne contient pas d'hydrogène et est à l'OCP.

On peut observer, dans la Figure 60, que la distance interplan varie significativement avec le potentiel appliqué. À faible surpotentiel (0,1 V et plus) il y a peu de variation de la distance interplan, puis à potentiel intermédiaire (0,1V à -0,1V) on observe une forte augmentation de la distance interplan (dans cet exemple une augmentation totale de 0,25 %), enfin à plus haut potentiel encore, on observe une stabilisation de la distance interplan. Cette courbe rappelle évidemment les courbes d'isothermes d'absorption électrochimiques^[143, 179]. On peut donc supposer que l'hydrogène inséré dans la maille cristalline est à l'origine de la variation de la distance interplan.

On peut ainsi, par cette technique, connaître le paramètre de réseau du cristal lorsque les conditions de solubilité maximum de l'hydrogène dans cet alliage sont atteintes. Pour aller plus loin dans l'étude de l'effet de l'insertion de l'hydrogène sur ces films, des cycles d'absorption (-0,3V)/désorption(+0,4 V) de l'hydrogène ont été répétés et quatre paramètres importants du cristal ont été enregistrés : la variation de la distance interplan ($\Delta l/l_0$) comme présenté dans la Figure 60, la variation de la largeur à mi-hauteur par rapport à la largeur initiale ($\Delta FWHM/FWHM_0$), la distance interplan initiale au début du cycle en cours (l_0) et la largeur à mi-hauteur au début du cycle en cours ($FWHM_0$). Si l'on s'intéresse tout d'abord à la Figure 61A présentant les variations de la distance interplan et de la largeur à mi-hauteur, on peut voir que l'absorption d'hydrogène cause une augmentation de ces deux paramètres. Néanmoins, le $\Delta l/l_0$ varie d'un cycle à l'autre, et en particulier affiche une valeur plus faible au premier cycle (0,13 %) pour se stabiliser autour de 0,25 % à partir du deuxième cycle. Ce phénomène sera discuté en détail dans un prochain paragraphe.

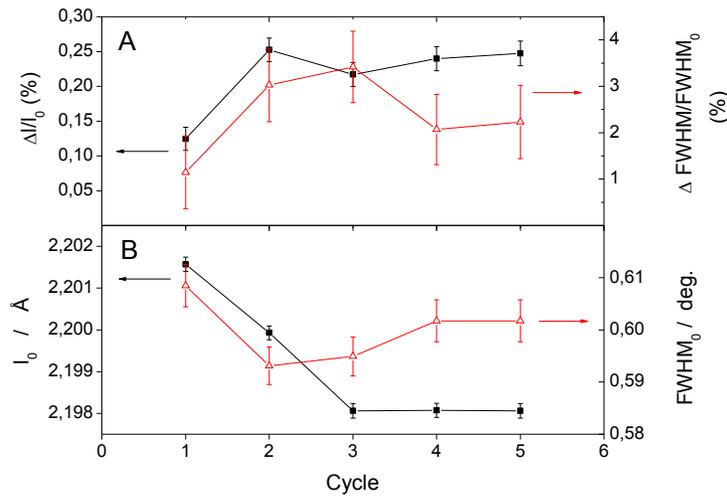


Figure 61 : Mesure à différents cycles d'absorption/désorption d'hydrogène des paramètres d'intérêt du système : la distance interplan au début du cycle, la largeur à mi-hauteur au début du cycle, la variation de la distance interplan, ainsi que la variation de la largeur à mi-hauteur.

La largeur à mi-hauteur du pic XRD semble aussi augmenter à chaque fois que l'hydrogène est absorbé dans la maille cristalline. Il est bien connu que trois phénomènes viennent provoquer l'élargissement de pics de diffraction : l'erreur instrumentale, la taille des cristallites et les microdéformations dans le cristal. L'erreur instrumentale ne change pas d'une mesure à l'autre. De plus, cette augmentation de la largeur à mi-hauteur de 2 à 4 % est réversible, il est donc assez peu probable qu'il s'agisse d'un effet de taille des cristallites. Il reste donc un effet de microdéformations. Ces déformations peuvent avoir plusieurs sources :

— lorsqu'il y a présence simultanée dans l'alliage des phases α et β , cela induit des contraintes très fortes sur le cristal de PdCu qui pourraient ainsi déformer localement la maille cristalline. Néanmoins, il a été montré qu'une phase β n'apparaissait dans PdCu à température ambiante qu'à partir d'un taux de palladium de 67 %. En effet, les données sur des alliages ayant une teneur supérieure à 67 % montrent des augmentations du FWHM allant jusqu'à 40 %. Par contre, dans des alliages à plus faible teneur en Pd, même si elle est plus faible, une déformation du cristal est tout de même observée. D'autres possibilités doivent être envisagées.

— Lors de l'absorption d'hydrogène dans des films minces, il a été montré que l'effet d'ancrage du film sur le substrat prévient une partie de l'expansion en volume de se produire librement,

causant des contraintes fortes dans le film^[180]. Ceci pourrait aussi être à l'origine des déformations observées et dans ce cas serait proportionnel à la quantité d'hydrogène absorbé.

Finalement, l'absorption de l'hydrogène peut aussi se produire dans des zones amorphes du film. Si l'hydrogène vient se loger dans des joints de grains, il pourrait causer des contraintes fortes sur les cristallites et ainsi les déformer. Cette possibilité est supportée par le fait que dans des alliages de Pd₄₀Cu₆₀ où la variation de la distance interplan est nulle, on observe tout de même une augmentation de la largeur à mi-hauteur témoignant d'un effet sur le cristal, sans que l'hydrogène pénètre dans les sites interstitiels du cristal.

La présence de microdéformations lors de l'insertion d'hydrogène peut donc être due à plusieurs phénomènes propres aux films minces (effet d'ancrage), ou bien au caractère nanocristallin des dépôts formés (absorption aux joints de grains).

Si l'on s'intéresse à la Figure 61B représentant les distances interplans et les largeurs à mi-hauteur mesurées lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène dans le film au début de chaque cycle, on peut voir que, là aussi, il y a des variations au fur et à mesure des cycles. A priori, on ne s'attend pas à ce que la distance interplan initiale change significativement au fur et à mesure des cycles. Or, il y a clairement une diminution de la distance interplan initiale sur les deux premiers cycles pour ensuite se stabiliser. On peut voir que cela correspond dans la Figure 61A aux premiers cycles nécessaires à la stabilisation de la variation de la distance interplan. Logiquement, si la valeur de l_0 change de cycle en cycle, alors la valeur de $\Delta l/l_0$ doit aussi varier.

Il est intéressant de noter qu'au fur et à mesure des cycles, la valeur de l_0 se rapproche de la valeur attendue par la loi de Vegard considérant la composition de l'alliage. Ici, la distance interplan passe de 2,201 environ au premier cycle à 2,198 à partir du troisième cycle pour une valeur attendue de 2,187. Une tendance similaire a été observée pour les autres films quelle que soit leur composition. En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur, elle diminue aussi lors du premier cycle d'absorption/désorption.

Ces deux indices semblent montrer qu'au premier ou aux deux premiers cycles d'absorption/désorption de l'hydrogène, il y a relaxation des contraintes provenant de la technique de déposition du film. Le paramètre de réseau se rapproche de la valeur attendue par la théorie et la largeur à mi-hauteur diminue indiquant que la longueur de cohérence dans le cristal

augmente. Tout semble pointer vers un effet de relaxation dû à l'insertion d'hydrogène dans les premiers cycles.

La Figure 62 représente des mesures de contraintes dans un film de PdCuAu avant toute hydrogénation et après plusieurs cycles d'absorption/désorption d'hydrogène. Les résultats sont présentés pour le pic (111) (Figure 62A) et pour le pic (200) (Figure 62B). Les données sont présentées sous la forme d'un taux de déformation, décrit comme le pourcentage d'écart à la valeur de distance interplan attendue pour le pic considéré, en fonction de $\sin^2\psi$, l'angle d'inclinaison du substrat. Plus la variation de la position du pic est grande entre les conditions hors du plan et dans le plan, plus les contraintes macroscopiques sont grandes sur le cristal.

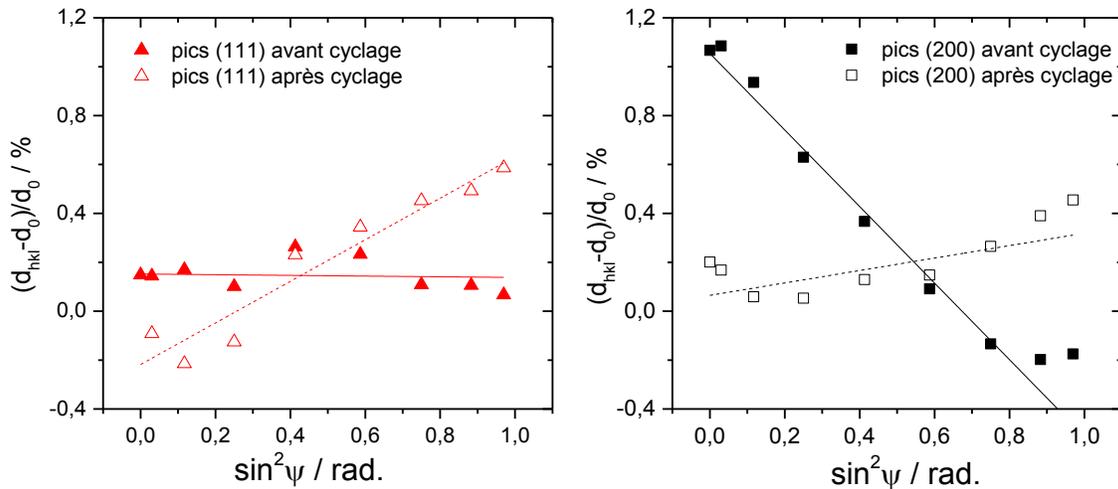


Figure 62 : Mesures de contraintes par détermination de la position des pics de diffraction en fonction de l'angle d'incidence ψ , dans les directions (111) et (200) avant et après plusieurs cycles d'absorption/désorption de l'hydrogène.

Ainsi, on peut observer dans les échantillons non cyclés une contrainte presque nulle dans les plans (111) et une contrainte très importante dans les plans (200) comme discuté dans la section 3.3.2. Après cyclage, la situation est tout autre puisque des contraintes apparaissent dans les plans (111) tandis que les contraintes dans les plans (200) s'estompent. Il y a bien eu relaxation des contraintes dans les plans (200) et probablement transfert d'une certaine quantité de celles-ci dans les plans (111) par absorption/désorption d'hydrogène. Cela a pour résultat de déplacer significativement les pics de diffraction dans les mesures XRD *in situ* comme présenté dans la Figure 63.

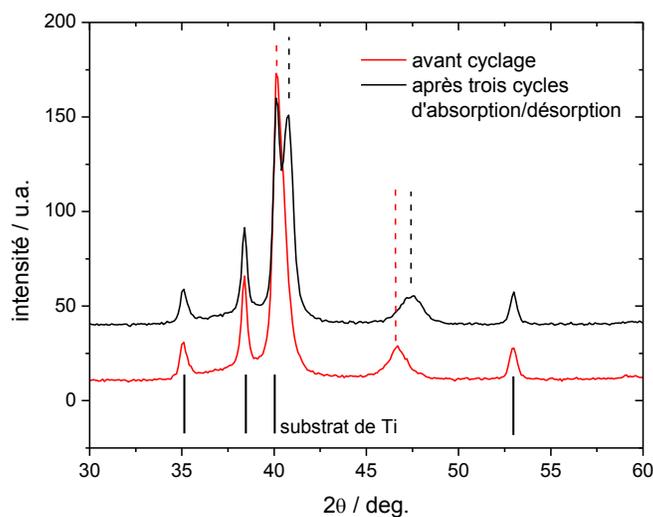


Figure 63 : Patron de diffraction des rayons X présentant la structure cristalline d'un échantillon de PdCuAu avant et après plusieurs cycles d'absorption/désorption d'hydrogène.

4.2.2 Détermination de la solubilité maximale de l'hydrogène dans PdCu

L'étude des cycles d'absorption/désorption de l'hydrogène par XRD *in situ* révèle la possibilité de mesurer l'expansion maximale de la distance interplan due à l'insertion d'hydrogène dans la maille cristalline des alliages formés. Cependant, certaines conditions doivent être respectées :

— le potentiel doit être suffisamment négatif ($< -0,1V$ vs RHE) pour atteindre le palier de solubilité maximale de l'hydrogène.

— plusieurs cycles de conditionnement sont nécessaires afin d'obtenir une mesure stable.

Afin de connaître la solubilité maximale de H dans ces alliages, il faut maintenant relier l'augmentation de la distance interplan à une quantité d'hydrogène. L'hydrogène a la particularité de s'insérer dans une grande quantité de métaux. Dû au fait qu'il ne possède qu'un électron, l'atome d'hydrogène est très peu compressible et, quel que soit son environnement, il tend à occuper un volume constant. Ce volume est d'environ $2,9\text{\AA}^3$ /atome d'hydrogène^[133]. Cette valeur, comme le montrent Baranowski et Griessen, varie très peu d'un métal à l'autre et est donc valable dans PdCu^[132, 181].

Dans les mesures effectuées par XRD *in situ*, seule une configuration Bragg-Brentano a pu être utilisée. Les plans [111] sondés sont donc uniquement ceux des cristaux dont la normale pointe hors du plan formé par la surface du substrat. Or, il a été montré que dans des films minces, le substrat peut avoir un effet drastique sur l'expansion volumique du cristal lors de l'insertion d'hydrogène. En effet, le substrat peut empêcher en partie l'expansion volumique dans le plan en retenant, d'une certaine manière, les atomes du film qui lui sont liés. Pivak *et al.* rapportent ainsi un effet d'anisotropie dans l'expansion du volume allant jusqu'à 44 %, ce qui signifie que le cristal se déforme 40 % en moins dans le plan que hors du plan^[180]. Afin d'estimer cet effet dans les films minces étudiés, un échantillon de palladium pur est utilisé. Il est bien admis dans la littérature que dans le palladium, à température ambiante, dans la phase β pure atteinte à environ PdH_{0,6}, le paramètre de réseau de l'hydrure est de 4,040 Å^[182]. En comparant les mesures XRD *in situ* avec cette valeur, il est possible d'estimer l'anisotropie d'expansion dans le cristal. Il a été montré que l'expansion volumique dans des films minces est la même que dans des phases massives. On sait donc que :

$$V_{H, \text{film mince}} = V_{H, \text{bulk}} = 4.040^3 \quad (19)$$

avec :

$$V_{H, \text{film mince}} = a_{\text{hors du plan}} \cdot a_{\text{dans le plan}}^2 \quad (20)$$

Les mesures de XRD *in situ* donnent 4,046 Å pour le paramètre de réseau hors du plan. On peut donc déterminer le paramètre de réseau dans le plan correspondant :

$$a_{\text{dans le plan}} = \sqrt{\frac{4.040^3}{a_{\text{hors du plan}}}} \quad (21)$$

ce qui donne environ 4,037 Å, soit un facteur d'anisotropie de 6 % seulement. On peut donc considérer que les films étudiés ne présentent que peu d'anisotropie.

Considérant l'augmentation de 2,9Å³ dans le volume due à l'insertion d'un atome d'hydrogène et le fait que cette augmentation est quasi isotrope, il est possible de convertir l'augmentation de la distance interplan dans les plans (111) des cristaux étudiés en un ratio atomique X_H :

$$X_H(\text{molaire}) = \frac{\Delta V}{V_H \cdot N_M^{FCC}} \quad (22)$$

où ΔV est l'augmentation du volume de la maille cristalline calculée à partir des distances interplans mesurées, V_H est le volume occupé par un atome d'hydrogène, et N_M^{FCC} est le nombre d'atomes de métal dans la maille cristalline.

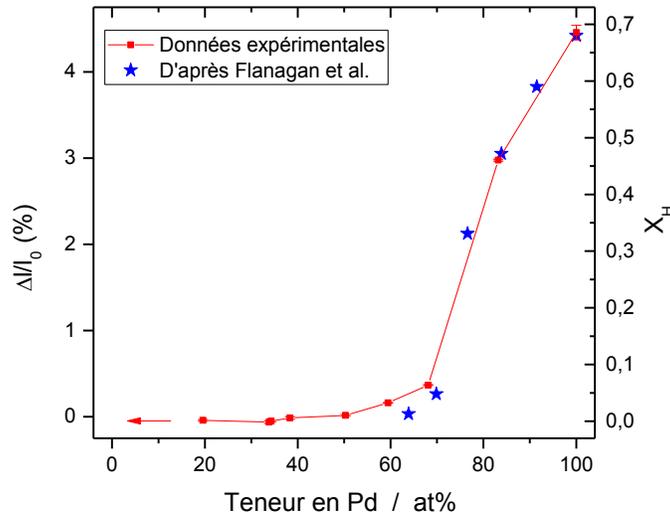


Figure 64 : Solubilité maximale de l'hydrogène dans PdCu en fonction de la teneur en Pd obtenue par XRD *in situ*, comparé à des mesures en phase gaz d'après [23].

La Figure 64 représente les résultats obtenus en terme de ratio X_H (en % atomique) pour des films de Pd_xCu_{100-x} (x allant de 20 à 100). Sont aussi présentés sous la forme de points discontinus des résultats obtenus par Flanagan *et al.* dans des membranes de PdCu testées en phase gaz à température ambiante^[23].

On remarque premièrement que la quantité maximale d'hydrogène absorbée varie largement avec la composition du film. En deçà de 50 % Pd, une quantité très faible d'hydrogène est absorbée, alors que l'absorption est très forte au dessus de 70 % Pd. Pour des échantillons de Pd pur, le ratio X_H est de 68 %, en très bon accord avec la littérature autant pour des expériences en phase gaz qu'en milieu électrochimique^[23, 183-185]. À haute teneur en Palladium (>65 %) les données sont aussi en accord avec les mesures en phase gaz sur des membranes de PdCu^[23, 131]. À plus basse teneur en Pd, aucune donnée n'a pu être trouvée pour des alliages désordonnés de PdCu FCC à température ambiante. Ces données seront traitées en détail au paragraphe suivant.

Dans le but de comparer et de discuter les résultats obtenus par XRD *in situ*, des mesures de solubilité ont été effectuées sur des échantillons de Pd_xCu_{100-x} (x= 30 à 70) déposés par PLD en mesurant la charge de désorption lors d'un saut de potentiel anodique (voir ^[143] pour la méthode). La comparaison est présentée dans la Figure 65, où les solubilités de l'hydrogène mesurées par électrochimie et par XRD *in situ* sont présentées en fonction de la teneur en Pd dans des alliages PdCu.

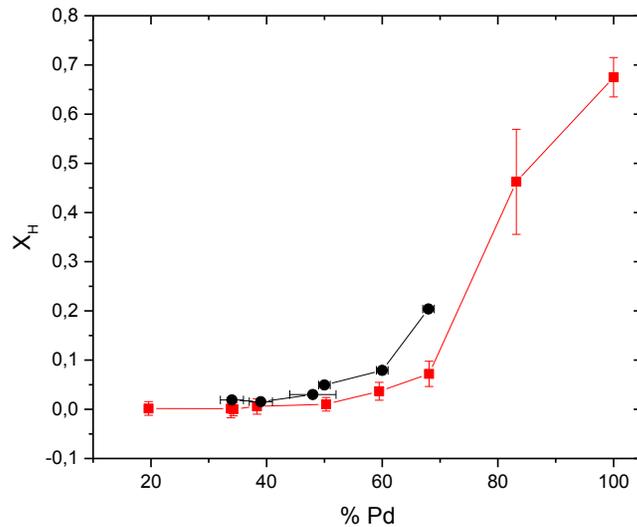


Figure 65 : Comparaison de la solubilité de l'hydrogène dans des alliages PdCu mesurée par XRD *in situ* (carrés rouges) et par mesure de la charge anodique (ronds noirs).

Entre 30 % et 70%Pd, la solubilité de l'hydrogène mesurée par électrochimie est systématiquement supérieure à la solubilité mesurée par XRD *in situ*. La différence est relativement faible à basse teneur en palladium (1 % de différence à 30%Pd), mais elle est plus grande à plus haute teneur (13 % à 70%Pd). Deux effets peuvent venir expliquer cette différence. Premièrement, il a été noté que l'évolution d'hydrogène en milieu électrochimique vient surévaluer la quantité d'hydrogène absorbé. Cette surévaluation est d'autant plus forte que la réaction d'évolution est efficace. Or, l'activité pour l'évolution d'hydrogène à une surface de palladium est beaucoup plus élevée qu'à une surface de cuivre^[186]. Plus il y a de palladium dans l'alliage plus la réaction d'évolution d'hydrogène est importante. La surévaluation de la solubilité affecterait donc plus fortement les alliages riches en palladium. Néanmoins, des précautions ont été prises pour limiter cet effet dans les mesures électrochimiques en renouvelant

la solution comme décrit par Martin *et al.* [143]. De plus dans des alliages où l'absorption d'hydrogène est forte, la charge relative à l'oxydation de l'hydrogène gazeux dissout est plus faible comparée à celle relative à l'hydrogène absorbé. L'effet de l'hydrogène dissout devrait être de plus en plus faible.

Une autre possibilité pourrait venir du fait que dans ces deux techniques la quantité d'hydrogène n'est pas mesurée de la même manière. En effet, par électrochimie, la totalité de l'hydrogène absorbé par un saut de potentiel est oxydée. Tout l'hydrogène qui pénètre initialement l'échantillon en ressort et est comptabilisé. En XRD *in situ*, seul l'hydrogène affectant la maille cristalline du film est comptabilisé. Cela signifie que les atomes d'hydrogène qui sont absorbés dans le film, mais qui ne se logent pas dans un site octaédrique de la maille cristalline, comme aux joints de grain par exemple, ne sont pas comptabilisés. Il pourrait donc y avoir une sous-évaluation de la solubilité de l'hydrogène par XRD *in situ*. Cette hypothèse est renforcée par le fait que des contraintes dans le film sont enregistrées sans déplacement du pic de diffraction dans certains échantillons, témoignant d'un effet sur le cristal, sans pour autant qu'il y ait absorption de H dans la maille cristalline.

4.2.3 Modèle d'absorption de H dans un alliage désordonné de PdCu

Dans les alliages binaires de PdCu, les atomes de cuivre et de palladium sont disposés aléatoirement dans les sites d'une maille cubique à face centrée. Il a été montré par Sholl *et al.* que deux principaux facteurs viennent influencer la solubilité de l'hydrogène dans la maille cristalline : la taille des sites octaédriques, et l'énergie d'interaction entre l'hydrogène et ses premiers voisins et seconds voisins dans le site [187-189].

Dans leur étude théorique, la solubilité de l'hydrogène dans un cristal peut s'écrire :

$$\Theta = K_s \sqrt{P_{H_2}} \quad (23)$$

avec :

$$K_s = e^{\beta \left(-\frac{D_E}{2} + \frac{h\nu_{H_2}}{4} - E_b - \frac{3}{2}h\nu_H \right)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \cdot \frac{\sqrt{1 - e^{(\beta h\nu_{H_2}/2)}}}{(1 - e^{(\beta h\nu_H)})^3} \quad (24)$$

où :

$$\alpha = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^3 \cdot \frac{4\pi^2 I (kT)^2}{h^2} \quad (25)$$

Ici, Θ est la solubilité de l'hydrogène, P_{H_2} est la pression d'hydrogène appliquée et K_s est la constante de Sievert. Comme on peut le voir, le calcul de cette dernière est complexe et dépend d'un grand nombre de paramètres détaillés dans les travaux de Kamakoti et al^[187-189]. D_E représente l'énergie de dissociation de la molécule H_2 , ν_{H_2} et ν_H sont les fréquences vibrationnelles de H_2 et H , E_b est l'énergie de liaison de H dans le site d'absorption, $\beta = 1/k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin, I symbolyse le moment d'inertie de H_2 , tandis que m est la masse de la molécule et enfin h représente la constant de Planck. Néanmoins, dans notre étude, la plupart d'entre eux sont constants, à part E_b l'énergie de liaison dans un site donné, et ν_H , l'énergie vibrationnelle de H dans un site particulier. La nature et la proportion de sites octaédriques c'est-à-dire la nature des premiers et seconds voisins d'un site octaédrique dépend de la teneur relative en Pd et Cu dans l'alliage. Dans leurs travaux, Kamakoti *et al.* ont déduit une formule simple permettant de déterminer l'énergie de liaison d'un site octaédrique dans PdCu si l'on connaît la nature des premiers et seconds voisins dans ce site :

$$E_o = -0.020n_{NN} + 0.024n_{NNN} - 1.42a_0 + 5.45 \quad (26)$$

où E_o est l'énergie de liaison dans le site octaédrique, a_0 est le paramètre de réseau de l'alliage considéré et n_{NN} et n_{NNN} sont le nombre d'atomes de palladium premiers voisins (n_{NN} , « nearest neighbours ») et seconds voisins (n_{NNN} , « next nearest neighbours »). Malheureusement, aucune formulation simple de l'énergie vibrationnelle de H dans un site particulier n'est accessible. Pour garder ce modèle simple, nous ferons l'hypothèse que celle-ci est constante dans la gamme de composition étudiée.

On peut ainsi déterminer la constante de sievert pour un site octaédrique particulier. Pour atteindre la constante de sievert globale, il suffit de faire la somme sur tous les sites des constantes de Sievert locales :

$$K_s = \sum_{\text{tous les sites}} K_{s, \text{site individuel}} \quad (27)$$

La distribution des sites octaédriques peut aisément être déterminée en fonction de la composition de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ grâce à une simple loi binomiale (voir Annexe B). On obtient alors :

$$K_s^x = \sum_{n_{NN}=0}^6 \sum_{n_{NNN}=0}^8 P(n_{NN})^x P(n_{NNN})^x K_s(n_{NN}, n_{NNN})^x \quad (28)$$

Où $P(n_{NN})^x$ et $P(n_{NNN})^x$ sont les probabilités d'existence d'un site ayant n_{NN} atome de Pd premiers voisins et n_{NNN} atomes de Pd seconds voisins dans un alliage ayant une teneur en palladium x . Le modèle présenté ci-dessus n'est valide que pour une solution solide de H dans un alliage désordonné de PdCu. Ainsi, il ne s'applique que pour des compositions en palladium de 65 % et moins. Pour un alliage $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_{35}$, correspondant à la plus forte concentration de Pd où seule une phase α est présente, le ratio X_H déterminé par Sakamoto *et al.* est de 7 %^[61]. En prenant cette valeur comme référence, il est possible de calculer le ratio d'absorption entre un alliage de composition $\text{Pd}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($x < 65$) et un alliage de composition $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_{35}$:

$$\frac{\Theta^x}{\Theta^{65}} = \frac{K_s^x}{K_s^{65}} = \sum_{n_{NN}=0}^6 \sum_{n_{NNN}=0}^8 \frac{P(n_{NN})^x P(n_{NNN})^x K_s(n_{NN}, n_{NNN})^x}{K_s^{65}} \quad (29)$$

Qui se simplifie en :

$$\frac{\Theta^x}{\Theta^{65}} = \frac{\sum_{n_{NN}=0}^6 \sum_{n_{NNN}=0}^8 P(n_{NN})^x P(n_{NNN})^x e^{-\beta E_O^x}}{\sum_{n_{NN}=0}^6 \sum_{n_{NNN}=0}^8 P(n_{NN})^{65} P(n_{NNN})^{65} e^{-\beta E_O^{65}}} \quad (30)$$

La Figure 66 compare le modèle et les valeurs expérimentales obtenues dans la région de composition allant de 0 à 65 % Pd. On peut voir que ces résultats sont en très bon accord et rendent bien compte de l'augmentation drastique de la solubilité à partir de 50 % Pd.

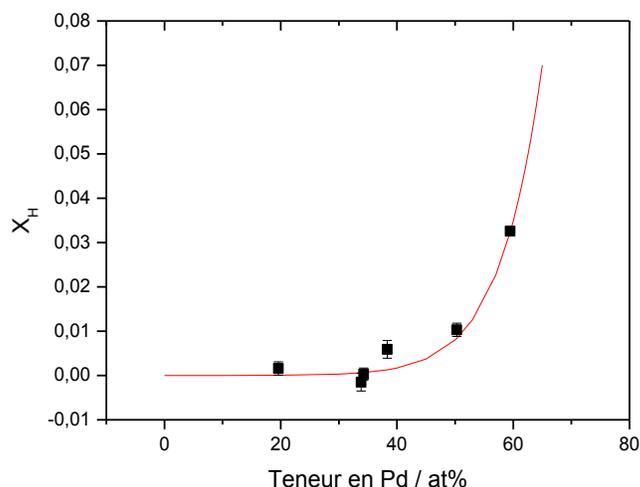


Figure 66 : Comparaison du modèle de solubilité dans des alliages de PdCu désordonnés avec les données recueillies par XRD *in situ*.

D'après le modèle utilisé, deux facteurs principaux viennent influencer la solubilité dans cet alliage. Tout d'abord, l'énergie de liaison dans un site octaédrique contenant un grand nombre d'atomes de palladium en premier et second voisins est plus favorable à l'insertion d'hydrogène. À plus grande teneur en palladium dans l'alliage, la probabilité d'obtenir ce type de sites augmente, donc la solubilité est accrue. Deuxièmement, la taille d'un site octaédrique influence positivement la solubilité de l'hydrogène. Autrement dit, plus le paramètre de réseau du cristal est grand, plus l'absorption de l'hydrogène est facilitée. Dans PdCu, ces deux effets sont plus importants lorsque la teneur en palladium augmente, ce qui crée cette forte augmentation de l'absorption de l'hydrogène autour de 50%Pd. À noter que ce n'est pas toujours le cas, par exemple dans PdAu, c'est l'ajout d'or qui accroît le paramètre de maille.

4.2.4 Effet de l'or sur la solubilité maximale de PdCu dans PdCuAu

Des mesures en XRD *in situ* ont aussi été effectuées sur des alliages de PdCuAu afin d'étudier l'influence de l'ajout d'or sur la solubilité de l'hydrogène. Dans les Figure 67 et Figure 68 sont représentés les ratios X_H obtenus pour des échantillons de PdCuAu en comparaison avec les résultats obtenus pour PdCu. Deux modes de représentation sont choisis, dans la Figure 67, on compare des échantillons ayant la même teneur en palladium, par exemple un échantillon Pd₆₀Cu₄₀ et un échantillon Pd₆₀Cu₂₀Au₂₀ se retrouvent sur la même abscisse. La teneur en Au des échantillons présentés varie entre 10 et 30 %. On remarque que toutes les solubilités des

échantillons PdCuAu égalent ou surpassent les solubilités mesurées pour PdCu. Cette affirmation n'est pas vérifiée pour les échantillons contenant 80%Pd de Pd. Dans ce cas, on suppose que l'erreur dans la détermination de la composition de l'échantillon (environ 4 %) alors que la variation de la solubilité avec la composition est très forte vient expliquer cet écart.

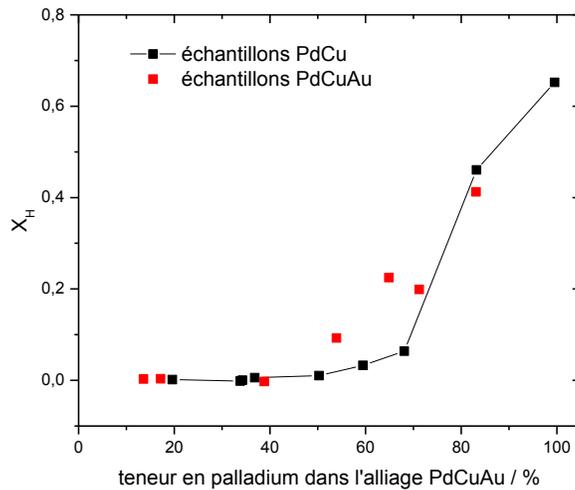


Figure 67 : Comparaison de la solubilité de l'hydrogène dans PdCuAu et dans PdCu en fonction de la teneur en palladium dans l'alliage.

Cela signifie que dans la majorité des cas, remplacer Cu par Au affecte positivement la solubilité de l'hydrogène. On voit néanmoins qu'à faible quantité de palladium l'absorption est similaire. L'effet d'un plus grand paramètre de réseau est avancé ici, en effet l'or ne présente pas d'effet positif notable sur l'énergie d'absorption (la solubilité est nulle à 40 % même avec ajout d'or), par contre, l'absorption est améliorée dans des sites déjà favorables à l'insertion d'hydrogène (zone qui s'étend de 50 à 70%Pd).

Dans la Figure 68, ces données sont observées sous un autre angle. Ici, on compare des échantillons ayant le même ratio Pd/Cu, par exemple des échantillons Pd₆₀Cu₄₀ et Pd₄₈Cu₃₂Au₂₀ partagent la même abscisse (dans les deux cas Pd/Cu = 1,5). On remarque dans ce cas que tous les échantillons de PdCuAu absorbent moins d'hydrogène que leur contrepartie PdCu et ceci d'autant plus qu'il y a de palladium dans l'alliage. Cela montre bien que l'effet d'augmentation du paramètre de maille dans le cristal, ne compense pas l'effet positif d'énergie de liaison de l'hydrogène dans les sites octaédriques apporté par le Pd.

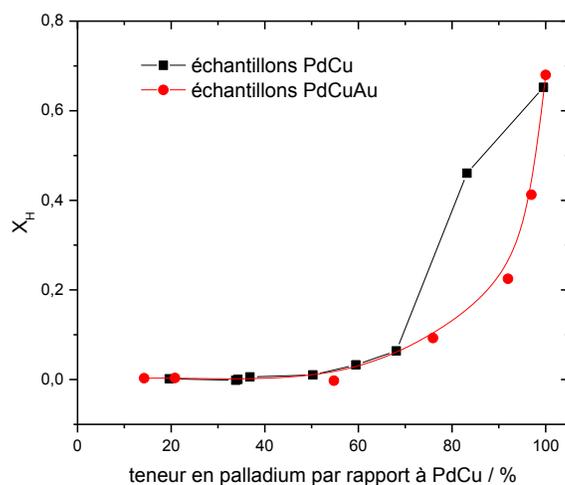


Figure 68 : Comparaison de la solubilité de l'hydrogène dans PdCuAu et dans PdCu en fonction de la teneur en palladium dans PdCu.

4.3 Étude de la diffusivité de l'hydrogène par mesures de résistance *in situ*

Il a été montré par divers groupes de recherche qu'il est possible de suivre l'insertion de l'hydrogène dans un métal, par la mesure de sa résistance électrique. En effet, l'absorption d'hydrogène dans la maille élémentaire du métal, provoque un changement dans la distance intermétallique et l'hybridation des orbitales de l'hydrogène et du métal. Ces deux phénomènes viennent affecter les propriétés électriques de l'hôte. Dans la plupart des métaux testés, l'absorption d'hydrogène provoque l'augmentation de la résistivité du métal.

Des expériences ont été menées par Sakamoto *et al.* en phase gaz grâce à un dispositif simple de mesure de la résistance d'un fil de palladium dans une enceinte à pression déterminée d'hydrogène. Elles ont pu montrer que, dans le palladium, l'augmentation de résistance est pratiquement proportionnelle à la quantité d'hydrogène dans la maille pour $X_H < 0,65$ ^[190]. Néanmoins à notre connaissance aucune mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les métaux n'a été obtenue par cette méthode. Or, a priori, en mesurant à des temps suffisamment rapprochés la résistance de l'échantillon à l'étude, il doit être possible d'observer le régime transitoire d'augmentation de la résistance et ainsi calculer un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal considéré.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la mise en place d'une technique pour la mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium tout d'abord puis dans des alliages PdCu, basée sur l'observation des changements dans la résistance électrique des échantillons lors de l'absorption électrochimique de l'hydrogène.

4.3.1 Étude du montage expérimental

Deux types d'échantillons vont être étudiés dans ce chapitre, un fil de palladium de 25 μm de rayon, et des films de Pd et PdCu d'une épaisseur d'environ 150 nm. Même si la géométrie de ces échantillons est différente, le principe de l'expérience reste le même. En effectuant l'expérience sur un fil de palladium assez épais, nous pourrions ainsi sélectionner les conditions expérimentales optimales pour la mesure sur des films plus fins. Le montage développé doit montrer plusieurs capacités : il doit tout d'abord permettre d'effectuer des expériences électrochimiques sur l'échantillon étudié. L'échantillon doit être inséré dans une cellule à trois électrodes et baigner dans un électrolyte. De plus, le montage doit permettre la mesure de la résistance électrique de l'échantillon. Finalement, ces deux mesures ne doivent pas interférer entre elles.

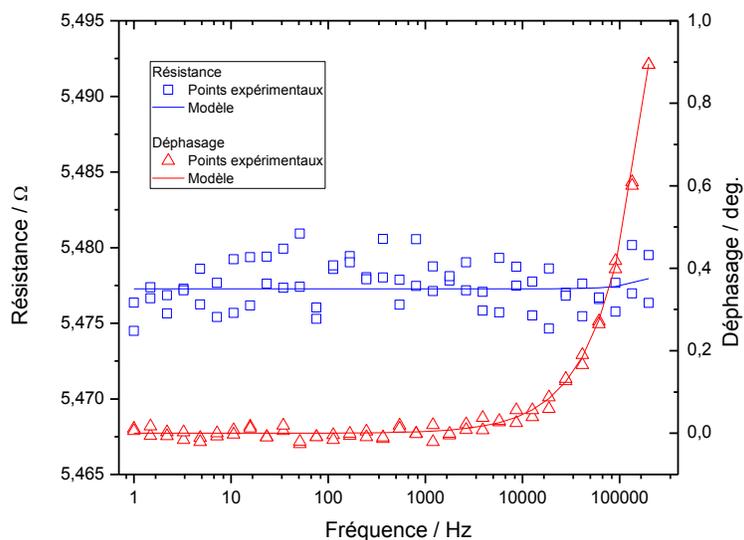


Figure 69 : Diagramme de Bode montrant le module de l'impédance d'un fil de palladium enroulé sur un support en verre et le déphasage en fonction de la fréquence.

On met donc en place un montage de mesure de la résistance en courant alternatif à haute fréquence afin de perturber le moins possible les expériences électrochimiques. Plus de détails à propos du montage expérimental sont fournis dans le chapitre 4.1.2. Afin de déterminer les conditions optimales pour la mesure de la résistance du fil de palladium, on effectue des mesures sur une gamme de fréquences. La Figure 69 représente une série de mesures effectuées entre 200 kHz et 1 Hz, sous la forme d'un diagramme de Bode, montrant la résistance et le déphasage mesuré.

Tandis que la résistance semble rester stable quelle que soit la fréquence choisie, le déphasage subit une faible augmentation à des fréquences supérieures à 10 kHz. Ce comportement est typique d'un effet d'inductance qui, après modélisation du circuit par une résistance et une inductance en série, donne une valeur d'environ 6×10^{-8} H. Étant donné que, dans le montage expérimental, le fil de palladium est enroulé autour d'un support, il se pourrait que cela crée un phénomène d'auto-inductance, de la même manière que dans un solénoïde. Ce phénomène est néanmoins très limité puisqu'il crée un déphasage d'uniquement 1° à 200 kHz.

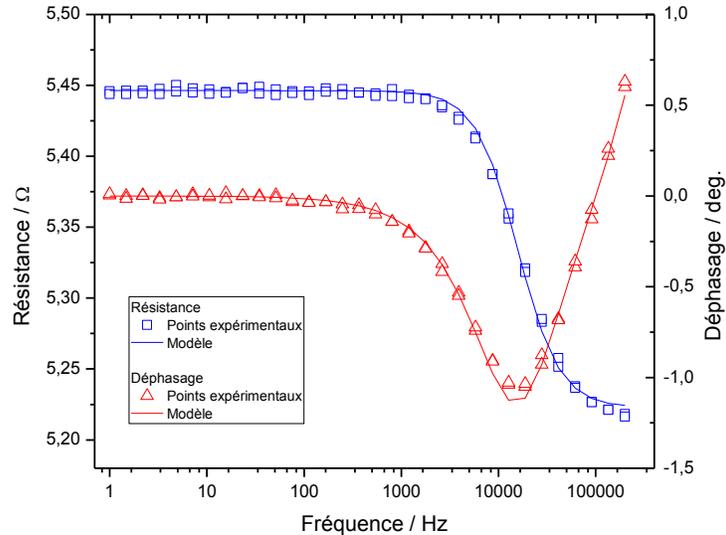


Figure 70 : Diagramme de Bode mesurant le module de l'impédance et le déphasage d'un fil de palladium enroulé sur un support en verre et plongé dans une solution de H_2SO_4 0,1M en fonction de la fréquence.

La même expérience est répétée alors que le fil est plongé dans une solution de H_2SO_4 0,1M. Le diagramme de Bode observé est présenté dans la Figure 70. Le fait de plonger le fil dans une

solution altère son comportement sous un potentiel sinusoïdal. En effet, à haute fréquence, la résistance mesurée diminue alors que le déphasage forme une vague autour de 15kHz. La solution comporte aussi des espèces chargées, et à proximité du fil, il se peut que ces espèces interagissent avec le potentiel appliqué. Il s'en suivrait un phénomène capacitif de charge et décharge avec la variation du potentiel. Harvey a montré qu'une partie du courant voyage par l'électrolyte ce qui pourrait être à l'origine des phénomènes observés^[191]. Ainsi, à faible fréquence le système se comporte comme à la Figure 69. Le fait de plonger le fil dans un électrolyte vient donc affecter légèrement les mesures de résistance au-delà de 1 kHz.

Au vu des expériences précédentes, la fréquence de mesure affecte la valeur de résistance obtenue. L'amplitude du signal sinusoïdal est aussi un paramètre clé de la technique. En effet, il faut qu'elle soit suffisamment grande pour obtenir une bonne précision, mais suffisamment faible pour ne pas affecter le système électrochimique.

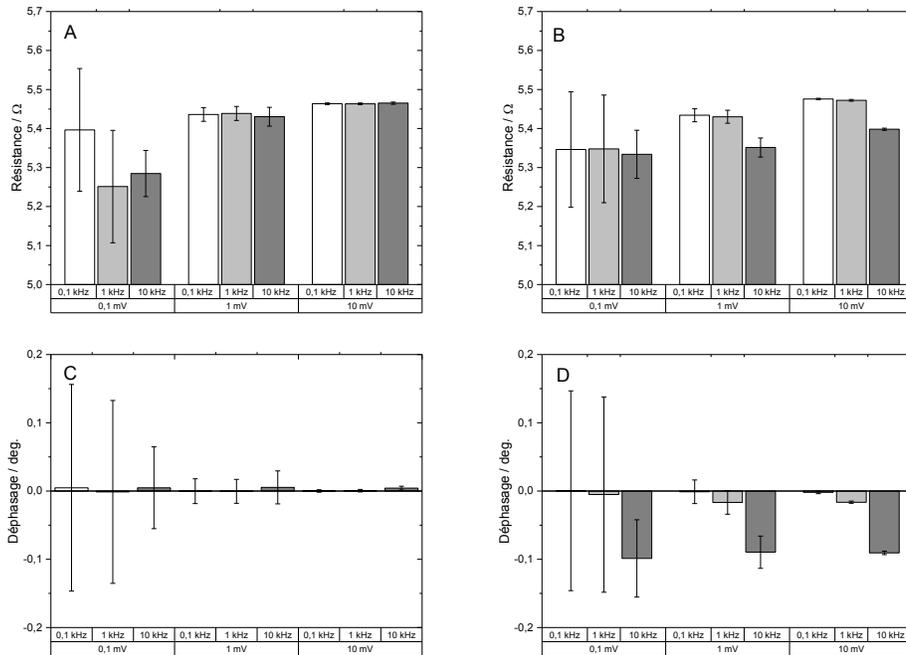


Figure 71 : Statistiques sur les mesures d'impédance effectuées sur un fil de palladium sans (A et C) et avec (B et D) solution électrolytique.

Une série de mesures de la résistance a été effectuée à différentes fréquences et à différentes amplitudes dans les deux conditions précédentes : avec le fil seul et avec le fil trempant dans l'électrolyte. Les moyennes et écarts type de la résistance et du déphasage mesurés sont

rassemblés dans la Figure 71. Les Figure 71A et B présentent les moyennes et écarts-types des résistances évaluées à 100 Hz, 1 kHz et 10 kHz pour des amplitudes de 0,1 mV, 1 mV et 10 mV. Les Figure 71C et D présentent les mêmes résultats pour le déphasage.

Premièrement, on peut retrouver sous une autre forme les résultats présentés dans les Figure 69 et Figure 70. On voit clairement que sans solution le déphasage est quasi nul, alors qu'un déphasage faible à 1 kHz et plus important à 10 kHz apparaît dans le cas d'un fil en solution. De plus, le fait d'avoir un déphasage crée un décalage dans la résistance mesurée comme on peut le voir dans les Figure 71B et D à une amplitude de 10mV par exemple.

L'amplitude de mesure ne semble pas affecter les valeurs obtenues, par contre il est très clair que la précision augmente avec l'amplitude de mesure. Alors que l'écart type est de l'ordre du dixième d'Ohms pour une amplitude de mesure de 0,1 mV, il diminue à environ 0,05 Ω avec une amplitude de 10 mV. D'après la Figure 71, les conditions optimales de mesures semblent se situer entre 100 Hz et 1 kHz avec une amplitude de 10 mV pour une mesure d'une grande précision.

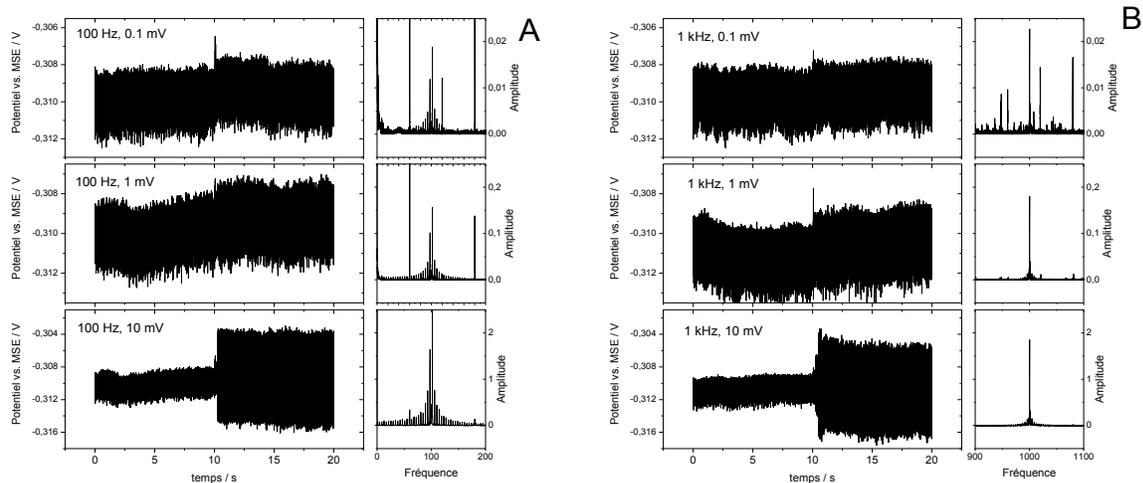


Figure 72 : Mesures d'OCP dans le système électrochimique sans (0 à 10 s) et avec mesure de la résistance (10 à 20 s) par mesure 4 points en courant alternatif dans différentes conditions. À droite de chaque mesure est présentée une transformée de Fourier des résultats.

Néanmoins, plus l'amplitude du potentiel appliqué est grande plus il y a de chance que le signal sinusoïdal affecte les mesures électrochimiques. Pour évaluer cette influence, des mesures de résistance dans différentes conditions de fréquence et amplitude ont été effectuées en mesurant simultanément le potentiel de circuit ouvert du système électrochimique et la résistance. L'OCP

est mesuré pendant 10 secondes avec un pas de mesure de 2×10^{-4} s, puis la mesure de résistance est mise en route pendant 10 autres secondes. Les résultats sont rassemblés dans les Figure 72A et B, montrant les courbes d'OCP obtenues à des fréquences de 100Hz et 1kHz. De plus, des transformées de Fourier rapides du signal OCP sont montrées autour de la fréquence d'intérêt. Aucune mesure n'est montrée pour une fréquence de 10 kHz, car le pas de mesure (un point au 0,0002 s) ne permet pas de détecter une influence du signal sinusoïdal à cette fréquence. Aux deux fréquences étudiées, les résultats semblent similaires. Sur le signal OCP, seule une amplitude de 10 mV semble affecter le signal. On ne note pas de changement de la valeur moyenne de l'OCP mesurée. Par contre, le signal électrique sinusoïdal semble rendre la mesure OCP plus bruyante. Pour détecter une possible influence temporelle du signal électrique, des transformées de Fourier ont été effectuées. Des pics sont visibles à la fréquence du signal sinusoïdal pour toutes les amplitudes étudiées. Néanmoins, l'intensité du pic varie avec l'amplitude du signal sinusoïdal et est plus faible que la variation du signal OCP seul pour des amplitudes de mesure de 1mV et 0,1 mV. Au regard de l'influence du signal électrique sur les mesures électrochimiques, il semble qu'une amplitude inférieure ou égale à 1 mV est recommandée. Dans ces conditions, il n'y a que peu d'effet sur les mesures électrochimiques.

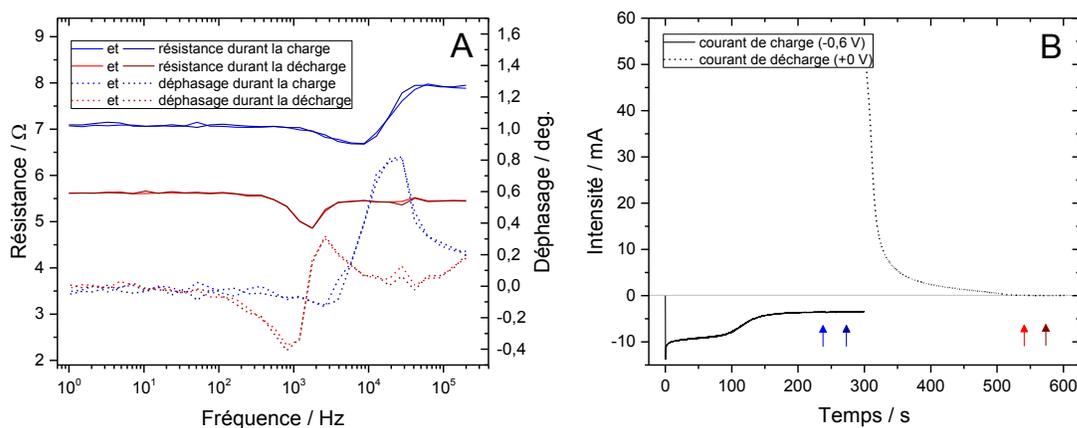


Figure 73 : Mesures en spectre de fréquence du module et de la phase de l'impédance d'un fil de palladium soumis à des étapes d'absorption et désorption de l'hydrogène (A) et courants de charge et décharge d'hydrogène correspondant (B). Les flèches colorées notent les temps auxquels les différentes mesures en spectre de fréquence ont été prises.

Enfin, pour s'assurer de la possibilité de mesurer la résistance en continu durant une expérience électrochimique dans des conditions optimales, des mesures sur un spectre de fréquence sont effectuées lors d'une expérience de charge et décharge d'hydrogène. La Figure 73A représente la résistance ainsi que le déphasage mesurés en fonction de la fréquence d'oscillation, tandis que la Figure 73B montre l'intensité du courant électrique dans le système électrochimique en fonction du temps, lors de la charge en hydrogène (-0,05V) et lors de la décharge (+0,55V). Les flèches indiquent les temps auxquels ont été effectuées les mesures de résistance électrique.

On peut voir, premièrement, une bonne reproductibilité des mesures à l'état stationnaire. Les deux mesures en charge et les deux mesures en décharge sont très semblables.

Deuxièmement, des effets à haute fréquence, similairement à ce qui a été observé à la Figure 70, viennent altérer les mesures de résistance. Visiblement, le fait que des courants électriques circulent dans le système électrochimique vient influencer la phase au-delà de 1 kHz en charge et au-delà de 100 Hz en décharge. En dessous de ces fréquences, les mesures sont stables.

Enfin, la résistance mesurée à 100 Hz et moins est significativement différente à la fin de la charge et à la fin de la décharge. En fin de charge, la résistance est d'environ 7 Ω alors qu'en fin de décharge la résistance est proche de la valeur au repos de 5,5 Ω .

En conclusion, les phénomènes provoqués dans un tel montage semblent fonctionner indépendamment, et le système de mesure électrique, dans les conditions choisies, semble influencer minimalement le système électrochimique. De plus, les réactions faradiques en électrochimie n'affectent pas significativement le signal électrique alternatif et permettent la mesure d'une résistance.

Il est donc possible, dans un tel système, d'étudier l'influence de l'absorption d'hydrogène sur la résistance électrique dans un fil de palladium.

4.3.2 Essais sur fil de palladium

Afin d'étudier l'effet de l'absorption d'hydrogène sur la résistance électrique, on effectue une première série d'expériences sur un fil de palladium de 50 μm de diamètre. Pour cela, des séries de saut de potentiel sont effectuées.

La Figure 74 présente des mesures de la résistance en continu lors de sauts de potentiel. Les Figure 74A et B présentent les deux cas de figure rencontrés lorsqu'une faible quantité d'hydrogène est absorbé où le potentiel appliqué est d'environ +40 mV vs RHE, ce qui correspond à une quantité d'hydrogène absorbée d'environ $X_H = 8\%$ (Figure 74A) et lorsqu'une grande quantité est absorbée à un potentiel d'environ -10 mV vs RHE, correspondant à une concentration d'hydrogène d'environ $X_H = 45\%$ (Figure 74B). Les deux figures rapportent la résistance normalisée par la résistance initiale R_0 (courbe noire) et le déphasage observé (courbe rouge). Les courbes de courant en fonction du temps lors des sauts de potentiel sont aussi représentées. Les deux courbes de résistance présentent des formes similaires. Tout d'abord, avant l'application d'un potentiel cathodique au temps 0, la résistance est stable, puis lorsqu'un potentiel est appliqué, on observe une forte augmentation de la résistance. À temps plus longs, la résistance tend à se stabiliser. Lorsqu'un potentiel anodique est appliqué, la résistance chute brutalement et retrouve une valeur proche de la résistance initiale.

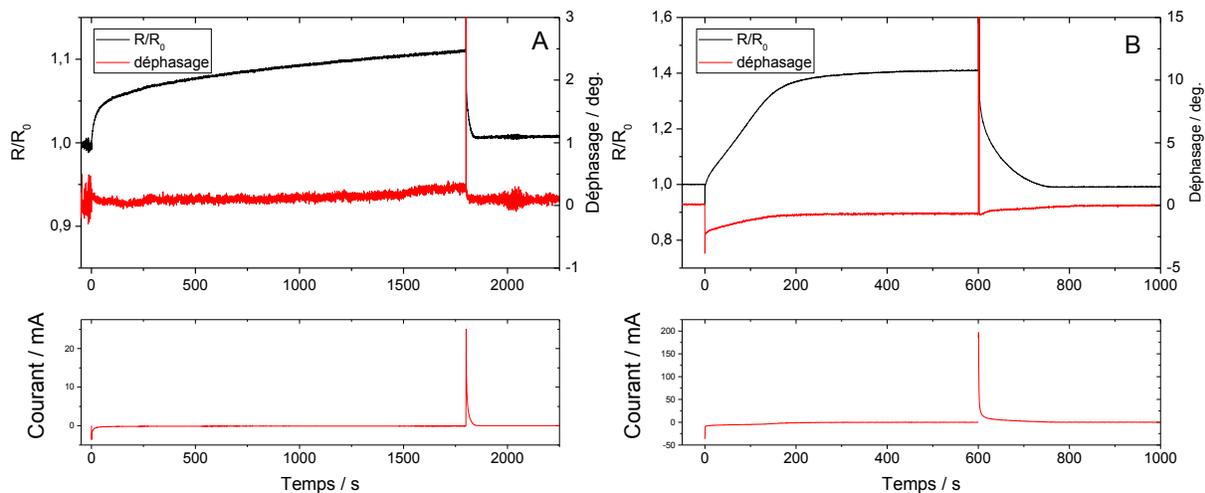


Figure 74 : Variation de la résistance et du déphasage lors d'une expérience d'absorption/désorption d'hydrogène à faible concentration d'hydrogène (A), et forte concentration d'hydrogène (B).

On peut observer que dans le cas de la Figure 74B, malgré une sélection scrupuleuse des conditions de l'expérience, la phase change durant l'expérience, notamment dans les zones où il y a une forte variation du courant dans le système électrochimique. Cet effet est aussi observé, mais dans une moindre mesure dans le cas de faibles concentrations d'hydrogène. Il faut noter néanmoins qu'au saut de potentiel, le déphasage devient très fort sur une courte période de temps

(< 1 s) dans toutes les expériences ayant pour conséquence l'affichage de valeurs de la résistance très élevées.

En répétant ces expériences à différents potentiels cathodiques, il est possible d'obtenir une correspondance entre la quantité d'hydrogène absorbé et l'augmentation de résistance. Une telle relation est présentée dans la Figure 75. Le ratio R/R_0 présenté est obtenu lorsque la résistance est stable après charge en hydrogène, tandis que le ratio X_H est calculé à partir de la charge d'oxydation enregistrée lors de l'application d'un potentiel anodique pour désorber l'hydrogène. On peut voir qu'une relation quasi linéaire existe entre la résistance et la concentration en hydrogène dans la région étudiée. Cette relation a été étudiée à de nombreuses reprises et montre des tendances similaires. Kibria et Sakamoto ainsi que Wagner et Pundt rapportent néanmoins des pentes d'environ 1,1-1,2 à comparer avec 0,8 dans les expériences présentées ici ^[192].

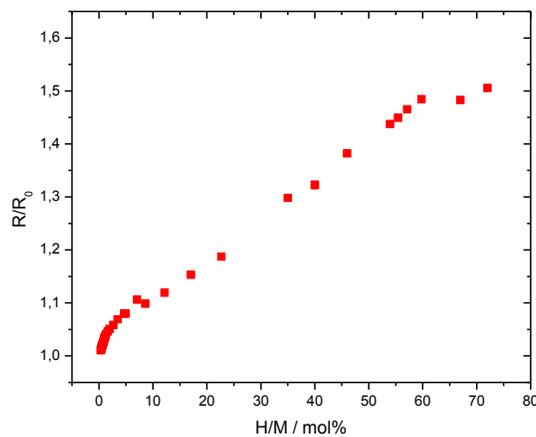


Figure 75 : Évolution de l'augmentation de la résistance avec la concentration en hydrogène.

Deux phénomènes peuvent venir expliquer ces résultats. Premièrement, dans le montage expérimental utilisé, il existe un volume de palladium qui ne subit pas d'absorption de l'hydrogène, car il est situé entre les contacts électriques et la solution. Ce volume participe donc à la mesure de la résistance sans qu'il soit sujet à absorption d'hydrogène. Compenser ce phénomène serait trop hasardeux compte tenu de la précision de mesure de la longueur du fil, mais on peut estimer qu'il y a une sous-évaluation de R/R_0 d'environ 10 %. De plus, dans l'expérience, rien n'est fait pour éviter l'oxydation d'hydrogène gaz dissout dans la solution lors

de l'évaluation de la charge d'hydrogène absorbé. Il y a donc une tendance à la surévaluation de X_H par rapport à la résistance mesurée.

À faible concentration en hydrogène, on observe une non-linéarité de la relation R/R_0-X_H qui devient stable autour de 6 % X_H . D'après Wagner et Pundt ceci est relié aux contraintes présentes dans l'échantillon étudié [192]. Une forme convexe ou bien concave peut être observée dépendamment de l'historique de l'échantillon à l'étude. Dans ces conditions, on peut réaliser que la relation entre R/R_0 et X_H donnée dans la Figure 75 est dépendant de l'échantillon et du montage. Ainsi pour chaque série de mesure, une nouvelle relation doit être enregistrée.

Dans le cas de la diffusion dans un cylindre où la diffusion longitudinale est négligeable, la géométrie fait que la concentration ne varie qu'avec le rayon du cylindre. Lorsque l'on charge le cylindre en hydrogène, la concentration à une distance r du centre du cylindre et au temps t s'écrit :

$$C(r,t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\alpha_n) e^{-D\alpha_n^2 t}}{\alpha_n J_1(R\alpha_n)} \right] \quad (31)$$

en prenant en compte que la concentration en hydrogène initiale dans le cylindre est nulle et qu'elle vaut C_0 à $t > 0$. Dans l'équation (31), R représente le rayon total du cylindre, J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel du premier et deuxième ordre, α_n la n -ième solution de la fonction de Bessel du premier ordre, et D le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le cylindre. En décharge, l'équation s'écrit :

$$C(r,t) = \frac{2C_0}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\alpha_n) e^{-D\alpha_n^2 t}}{\alpha_n J_1(R\alpha_n)} \quad (32)$$

Avec les conditions aux limites : $C(r,0) = C_0$ et $C(R,t) = 0$ pour $t > 0$.

Connaissant la concentration en hydrogène dans le cylindre en tout temps, et connaissant la relation entre la résistivité et la concentration en H dans le montage il est possible de tracer la variation de la résistivité à l'intérieur du cylindre à différents temps. La Figure 76 rassemble plusieurs profils de concentration à des temps donnés (Figure 76A) et leurs équivalents de résistivité (Figure 76B) après conversion de la concentration en résistivité en utilisant la courbe montrée à la figure précédente

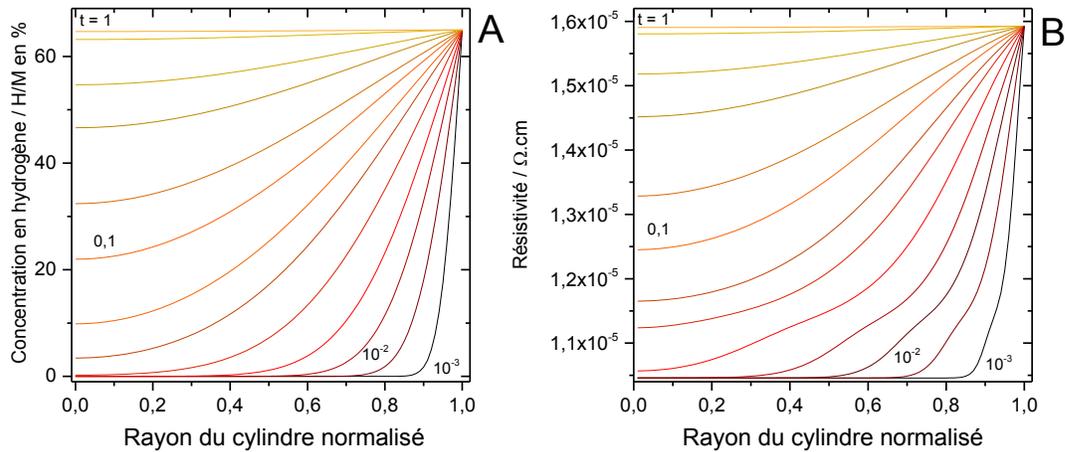


Figure 76 : Modélisation des profils de concentration en hydrogène dans un cylindre (A) et profils de résistivité correspondants (B) déterminés d'après la relation de la Figure 75.

On peut voir que les gradients possèdent des formes légèrement différentes dues à la non-linéarité de la relation $R/R_0 - X_H$ à faible concentration.

Pour revenir à une variation globale de la résistance dans le temps on utilise le modèle illustré dans la Figure 77. Le cylindre est découpé en portions concentriques d'épaisseurs constantes pour lesquelles on suppose la résistivité constante à un temps donné. Évidemment, la finesse du découpage influence la précision du calcul. Dans les expériences suivantes, le découpage a été fixé à 100 portions. Chaque portion concentrique agit alors comme un résistor en parallèle dans le circuit électrique et l'on peut retrouver la résistance globale du circuit par :

$$R_{tot} = \frac{1}{L} \sum_{n=1}^m \frac{S_i}{\rho_i} \quad (33)$$

Avec L la longueur du fil, S_i la section de la portion de cylindre i , et ρ_i la résistivité moyenne sur cette section. À noter que le choix de découpage est arbitraire. La forte variation de la résistivité avec le rayon à temps court induit probablement des imprécisions dans le calcul à faible temps. Deux hypothèses ont été formulées pour arriver à ce résultat : il n'y a pas de diffusion longitudinale de l'hydrogène et le courant voyage longitudinalement uniquement à l'intérieur du fil de palladium. On a vu que cette dernière hypothèse n'est pas tout à fait respectée, car une partie du courant voyage dans la solution conductrice.

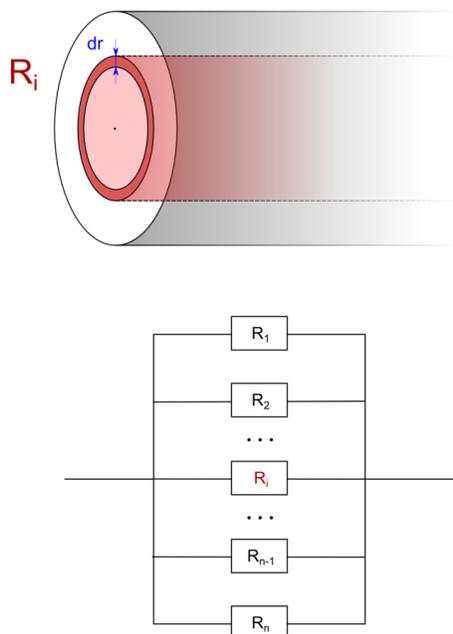


Figure 77 : Schéma explicatif du mode de calcul de la résistance à partir des profils de résistivité.

Avec ce modèle, on peut donc tracer la variation de la résistance électrique dans le fil en fonction du temps lors de la charge et décharge de l'hydrogène. Ceci est illustré dans la Figure 78.

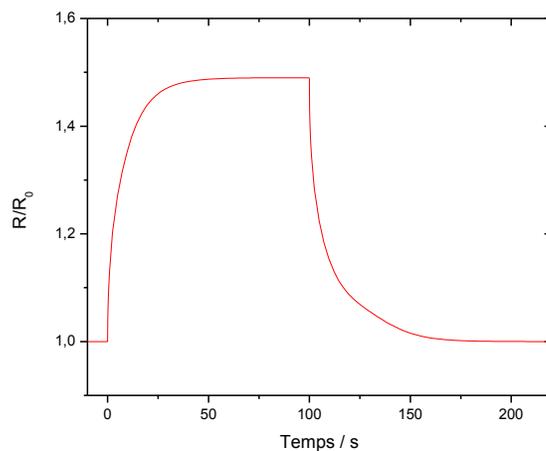


Figure 78 : Modélisation de la variation de la résistance au cours du temps lors de l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans le palladium.

Le modèle proposé est ajusté aux courbes expérimentales en décharge dans les Figure 79A et B couvrant respectivement les cas d'une faible concentration et d'une forte concentration en hydrogène.

Dans ces figures, deux modèles extrêmes sont présentés pour encadrer les données expérimentales. Dans la Figure 79A, on peut voir un bon accord entre données expérimentales et modèle pour des valeurs de coefficient de diffusion de l'ordre de $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On remarque cependant un meilleur accord à temps court avec une valeur d'environ $1,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et à temps longs avec une valeur d'environ $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion obtenu est proche des valeurs rapportées dans la littérature pour le palladium, qui se situe entre 1 et $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas d'une quantité plus élevée d'hydrogène absorbé (Figure 79B), l'accord entre expérience et modèle est moins bon.

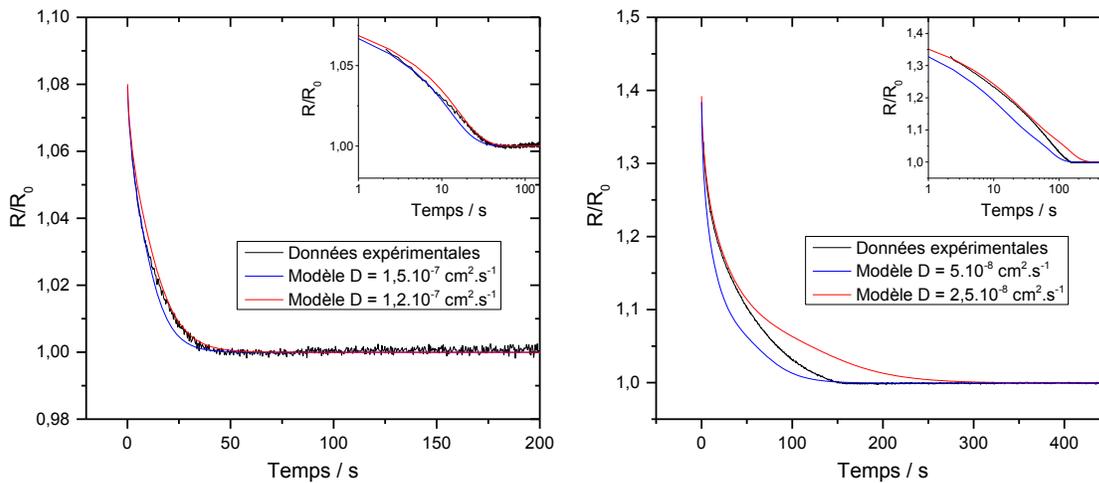


Figure 79 : Ajustement du modèle aux données expérimentales dans le cas d'une faible concentration d'hydrogène (A) et dans le cas d'une forte concentration (B). les encarts représentent les courbes dans des graphiques en semi logarithme pour une meilleure visualisation à temps court.

Il faut un coefficient de diffusion d'environ $2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour rendre compte des données expérimentales à temps court tandis qu'un coefficient de diffusion d'environ $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ explique les tendances à temps plus long. Il faut noter qu'un coefficient de diffusion intermédiaire ne rend pas compte des variations observées expérimentalement. Les valeurs obtenues, si elles sont valides, sont environ un ordre de grandeur en dessous de ce qui est attendu pour la diffusion de l'hydrogène dans le palladium.

Plusieurs remarques peuvent être développées concernant ces résultats. Comme il a été noté dans la Figure 74, on observe dans les expériences à forte concentration d'hydrogène, un déphasage dans les zones de forte variation de courant. Cela pourrait affecter la valeur de la résistance, déformant la courbe expérimentale. De plus, il a été mentionné à la Figure 75 que la relation R/R_0 souffrait de plusieurs sources d'imprécision (oxydation de H_2 dissout, « volume mort » de palladium) qui pourraient affecter le modèle à haute teneur en hydrogène. Finalement, il est important de mentionner que, dans le modèle étudié, on considère que la concentration en hydrogène dans le fil de palladium varie continument en fonction du rayon. Or, il a été montré que le palladium atteignant un système biphasé autour de 2 % X_H . En effet, le profil de concentration présente une cassure dans la zone de changement de phase, passant de 2 % dans la zone PdH α à 48 % dans la zone PdH β . Il est évident que ceci affecte la résistivité dans le système et donc la variation de résistance au cours du temps. Il se pourrait donc que le modèle ne soit pas valide dans les conditions où une phase PdH β apparaît.

Dans la Figure 80 sont représentées les valeurs de coefficient de diffusion estimées grâce au modèle proposé pour différentes concentrations en hydrogène. On observe une claire diminution de celui-ci à mesure que la concentration en hydrogène augmente.

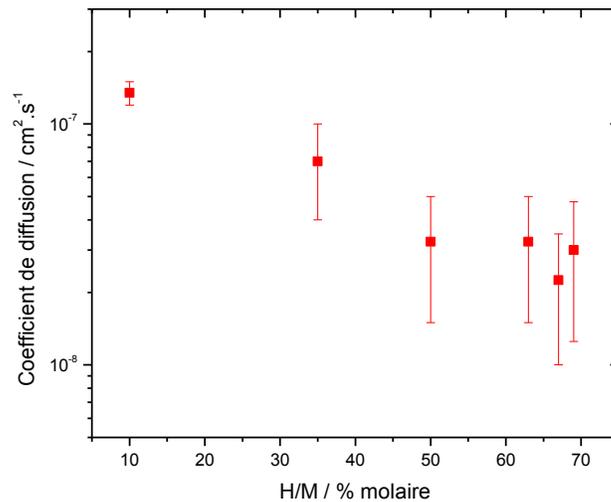


Figure 80 : Coefficient de diffusion estimé dans un fil de palladium de diamètre 50 μm grâce au modèle présenté et aux données recueillies par la mesure de la résistance au cours de l'absorption et la désorption de l'hydrogène.

À faible concentration, celui-ci est en bon accord avec les données de la littérature, bien que dans la tranche inférieure. En effet, certains groupes rapportent des valeurs allant jusqu'à $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. À plus forte concentration en hydrogène, le coefficient estimé diminue de près d'un ordre de grandeur. Comme il a été discuté dans le paragraphe précédent, cette diminution pourrait être attribuable au modèle. Néanmoins, certains groupes, utilisant des techniques de mesure différentes, observent une diminution du coefficient de diffusion à plus forte concentration et l'attribuent à une couche de blocage provoquée par l'hydrogène sous surfacique qui ralentirait la diffusion^[193].

4.3.3 Essais sur films de palladium et palladium-cuivre

À la suite des essais menés sur un fil de palladium, des tests ont été effectués pour adapter cette technique à des films minces déposés par PLD. Plusieurs problématiques voient le jour pour cette adaptation. Premièrement, le film étant sur un substrat, la mesure de la résistance inclut la résistance de celui-ci. De plus, étant bien plus épais que le film mince, la résistivité du substrat doit être bien inférieure à celle du film mince pour espérer détecter la résistance de ce dernier.

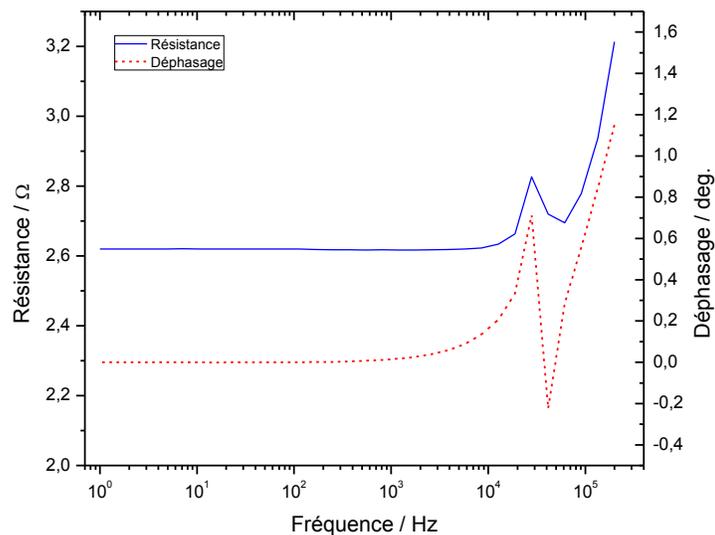


Figure 81 : Diagramme de Bode figurant le module et la phase de l'impédance du film de palladium à diverses fréquences.

Pour pallier ce problème, on choisit des gaufres de silicium intrinsèque ($560\text{-}840\ \Omega\cdot\text{cm}$) de $525\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. De cette façon, il existe un facteur d'environ 10^4 entre la résistance du substrat et celle du film. Deuxièmement, le montage expérimental est tel que seule une partie du film étudié est en contact avec l'électrolyte. Cela signifie que seule une partie du film subira une augmentation de la résistance. Le signal s'en trouvera diminué. De plus, un modèle plus complexe permettant le calcul de la solubilité et du coefficient de diffusion sera nécessaire. Finalement, dans ce montage, la diffusion de l'hydrogène a lieu dans l'épaisseur du film. Considérant un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-7}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et une épaisseur de l'ordre de $100\ \text{nm}$, on s'attend à un temps caractéristique de l'ordre de $10^{-3}\ \text{s}$. La technique utilisée doit avoir un pas de mesure de cet ordre de grandeur. Afin d'étudier ce nouveau système, on effectue des mesures sur un film de palladium pur dont l'épaisseur est estimée à $60\ \text{nm}$. La Figure 81 montre une série de mesure de la résistance et du déphasage à différentes fréquences. Le montage agit de la même manière que dans le cas du fil. À basse fréquence ($<1\ \text{kHz}$), le déphasage et la résistance sont stables et peuvent être mesurés.

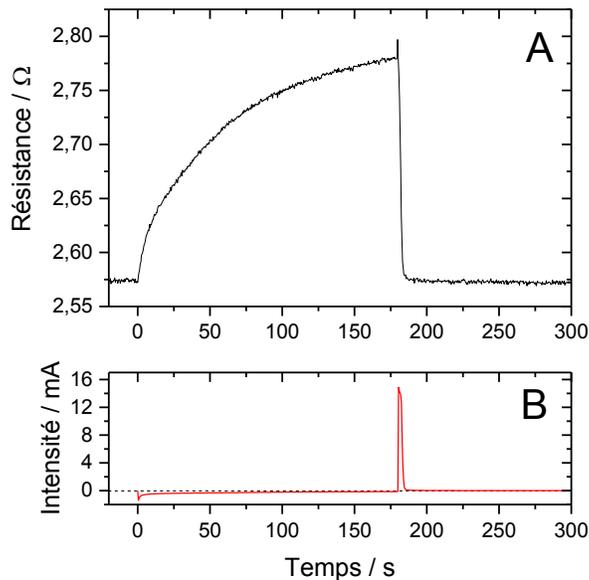


Figure 82 : Variation de la résistance dans le temps lors d'une expérience d'absorption et désorption de l'hydrogène.

Dans la Figure 82 est représentée une expérience typique dans le montage considéré. La Figure 82A montre la variation de la résistance dans le temps, tandis que la Figure 82B présente les

courbes de charge et décharge électrochimique. On voit que le résultat est similaire à ce qui a été obtenu lors d'expériences avec un fil de palladium. En effet, dès qu'un potentiel négatif est appliqué, la résistance électrique augmente, rapidement d'abord puis tend à se stabiliser. Lors de la décharge, la résistance diminue rapidement pour retrouver sa valeur initiale. Dans la Figure 82B la courbe du courant en fonction du temps montre clairement une charge d'oxydation reliée à la désorption de l'hydrogène. Néanmoins, quelques différences se font voir avec les expériences sur le fil. Tout d'abord, l'augmentation de la résistance est assez faible. Le potentiel utilisé devrait amener le système électrochimique à saturation en hydrogène, mais la résistance n'augmente pas de plus de 10 %. Cela vient du fait qu'il y a un « volume mort » de film qui ne subit pas de changement de résistance. Dans le montage présenté, on estime ce volume à environ 80 % du volume total. On s'attend donc à des variations de résistance beaucoup plus faibles.

Étant donné l'épaisseur du dépôt étudié et le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium, on s'attend à un régime transitoire très court, de l'ordre de la milliseconde. Or dans les mesures présentées, la résistance ne semble pas être stable, même après 150 secondes. L'augmentation de la résistance n'est probablement pas due à la diffusion de l'hydrogène dans l'épaisseur du film.

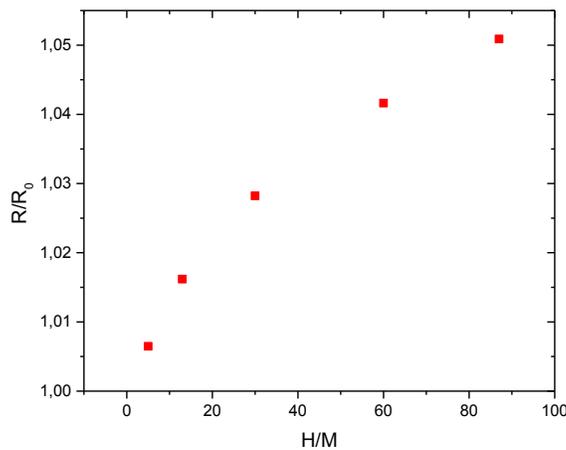


Figure 83 : Variation de la résistance en fonction de la concentration en hydrogène dans un film de 60 nm de palladium.

Malgré ces incohérences, une correspondance entre la variation de résistance et la quantité d'hydrogène absorbé est présentée dans la Figure 83. De la même manière que dans le cas du fil,

on peut déterminer une corrélation entre ces deux paramètres. Dans le film, on constate néanmoins que les valeurs de X_H dépassent la valeur limite de solubilité de l'hydrogène dans le palladium d'environ 70 %. Deux possibilités peuvent expliquer ces résultats. Dans le cas des expériences sur des films, malgré un bullage constant à l'argon, de l'hydrogène gazeux peut s'accumuler dans la solution, faussant les résultats en contribuant en excès à la charge d'oxydation de l'hydrogène désorbé, comme décrit par Martin *et al.* [143]. Dans ce cas, la contribution de l'hydrogène dissout est bien plus grande relativement à la quantité d'hydrogène absorbé. Une autre possibilité viendrait d'une mauvaise détermination de la quantité de palladium exposée à l'hydrogène. En effet, pour le calcul de X_H , on ne considère que la partie du film directement sous l'électrolyte, formant un cylindre dont le diamètre est celui de la cellule électrochimique et la longueur est l'épaisseur du film. Mais rien n'empêche l'hydrogène de diffuser latéralement dans le film, créant une surévaluation de la quantité d'hydrogène absorbé en sous évaluant la quantité de métal impliqué. Cela corrobore d'ailleurs les observations de la Figure 82, montrant une résistance en augmentation constante. L'hydrogène ayant diffusé dans l'épaisseur du film se répand alors latéralement, provoquant l'augmentation lente de la résistance sur un temps très long et empêchant une mesure correcte de la quantité d'hydrogène absorbé et du coefficient de diffusion.

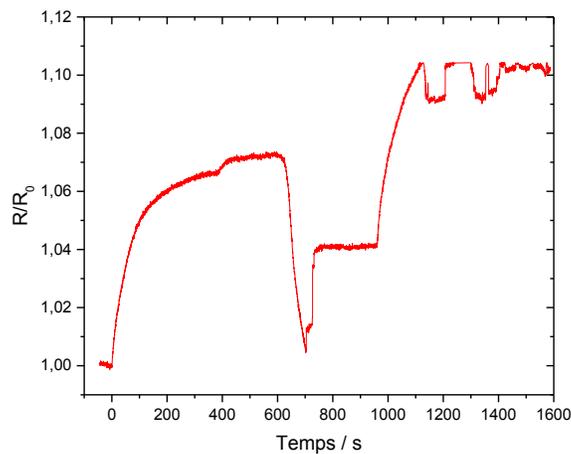


Figure 84 : Variation de la résistance au cours d'expériences d'absorption et désorption d'hydrogène présentant des phénomènes de délamination des films.

Finalement, une dernière problématique complexifie les mesures. En effet, comme le montre la Figure 84, seul un petit nombre de mesures est possible sur chaque film. Au bout d'un ou

quelques cycles de charge et décharge en hydrogène, la résistance augmente et varie aléatoirement. L'examen visuel des films montre une délamination partielle ou totale de la zone exposée à l'électrolyte, le film craque et les mesures de résistance deviennent impossibles. Ce phénomène est bien connu, car l'absorption d'hydrogène a tendance à augmenter significativement le volume du film. Si celui-ci est peu lié au substrat, il peut y avoir délamination.

4.4 Étude de la diffusivité de l'hydrogène par perméation électrochimique

Dans ce chapitre, on tire profit de la délamination des films produits par PLD et on les utilise comme membranes de perméation pour étudier la diffusion de l'hydrogène dans PdCu.

4.4.1 Fabrication de membranes de perméation ultraminces

Des membranes de perméation en PdCu sont synthétisées suivant le protocole présenté au chapitre 4.1.3. La possibilité de désolidariser le film mince produit par PLD de son substrat est particulière aux alliages formés et aux conditions de dépôt. Il nous semble important de revenir brièvement sur les conditions permettant d'obtenir ces membranes. Trois effets viennent permettre le décrochement du film. Tout d'abord, le choix du substrat est majeur. En effet, il faut que l'interaction du substrat et du film soit assez faible pour qu'à l'interface une séparation puisse se faire sans déchirer le film. Ceci est obtenu en utilisant des plaques de verre. De plus, la rugosité du substrat doit être faible afin de garantir une épaisseur homogène du film, mais aussi limiter les possibilités d'adhésion. Par exemple, l'utilisation de substrats en titane n'a pas permis de former des films non supportés. Ensuite, le fait que le film contienne une portion non négligeable de palladium est essentiel au décrochage du film. C'est lors du phénomène d'absorption d'hydrogène que le film est désolidarisé du substrat. On suppose qu'il s'agit d'une action conjointe entre l'expansion volumique et l'apparition de bulles d'hydrogène à l'interface film substrat qui permet la séparation. Si la quantité de palladium est trop faible, il n'y a pas séparation du film et du substrat. Les expériences menées montrent qu'en dessous de 40 % de palladium environ, il n'est pas possible de séparer le film du substrat. Finalement, l'épaisseur du film est importante. Il est nécessaire que le film ait une tenue mécanique suffisante afin de garder

son intégrité sans le substrat. Les tests effectués ont permis de décrocher des films d'une épaisseur supérieure à 250 nm. En dessous de cette valeur, les films formés sont trop peu résistants mécaniquement. Il est fort probable que la composition intervienne aussi dans la tenue mécanique et un ajustement de l'épaisseur peut être nécessaire afin d'obtenir des membranes assez solides.

Dans ces conditions, des films de PdCu allant de 400 à 550 nm ayant des compositions allant de 43 % à 100 % Pd ont été utilisés comme membranes de perméation dans un montage de Devanathan-Stachurski.

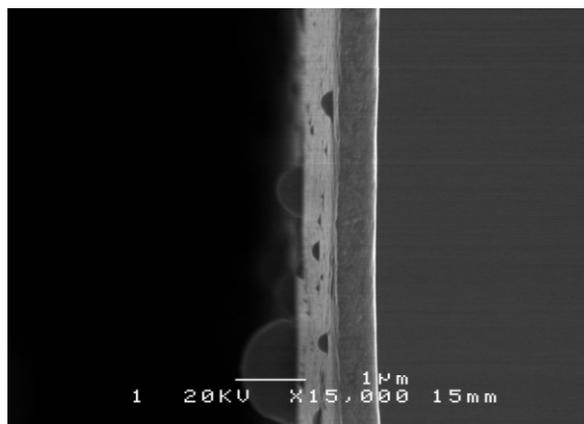


Figure 85 : Image prise par MEB de la tranche d'un film de PdCu décroché de son substrat, il mesure environ 500 nm.

Une image MEB de la tranche d'une telle membrane est présentée dans la Figure 85. On peut observer que la membrane semble dense, son épaisseur est relativement régulière (les mesures donnent un écart type d'environ 20 nm). On peut voir la présence de gouttelettes à la surface de la membrane. On peut noter que, quelle que soit la composition, les observations sont les mêmes. Une discussion sur l'influence des gouttelettes est accessible au chapitre 3.3.1. Des profils de voltamétrie cyclique pour les films étudiés lors des expériences de perméation sont représentés dans la Figure 86. Alors que le profil d'un film commercial et d'un film de palladium déposé par PLD montrent un comportement caractéristique du palladium (voir Figure 4), les profils obtenus pour des alliages de PdCu montrent bien la plus grande irréversibilité pour le processus d'absorption et désorption de l'hydrogène en particulier pour un échantillon Pd₄₃Cu₅₇. De plus un pic caractéristique de l'oxydation du cuivre apparaît autour de 0,55 V vs RHE. Il semble que

l'oxydation du cuivre a lieu à plus haut potentiel par rapport aux valeurs rapportées pour le cuivre pur. Le palladium présent rend probablement l'oxydation du cuivre plus difficile.

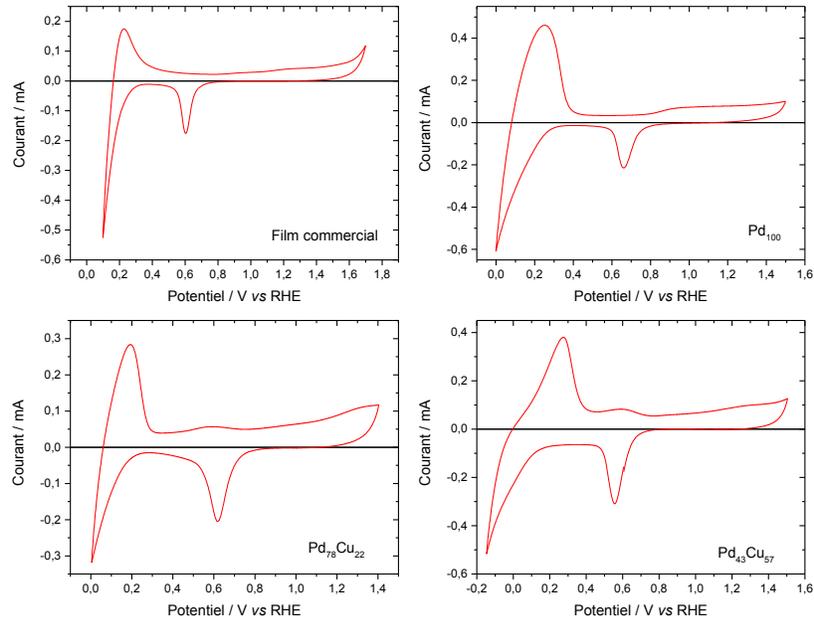


Figure 86 : Profils de voltamétrie cyclique pour des échantillons de Pd et PdCu étudiés par perméation électrochimique.

4.4.2 Mesures du coefficient de diffusion dans une cellule de Devanathan-Stachurski

Dans le système développé par Devanathan et Stachurski, un potentiel cathodique est appliqué en entrée tandis qu'un potentiel anodique est maintenu en sortie. En entrée, on considère donc la concentration d'hydrogène constante, et dépendante du surpotentiel appliqué, et en sortie, la concentration est considérée comme nulle en tout temps. Le courant d'oxydation de l'hydrogène est alors mesuré en sortie. Une mesure du courant est présentée dans la Figure 87 pour une membrane de palladium d'une épaisseur de 25 μm . On y distingue trois zones. Une première zone relativement petite où le courant est nul, qui correspond au temps nécessaire aux premiers atomes d'hydrogène pour traverser la membrane et atteindre la sortie. Une seconde zone, transitoire, où le courant augmente rapidement. Dans cette zone, il s'établit un gradient de concentration dans la membrane étudiée. Finalement, une troisième zone existe à des temps plus

longs, où le courant est stationnaire. Le gradient a atteint une forme stable et le flux d'hydrogène oxydé en sortie de la membrane est constant. Dans ces conditions, le courant en sortie de la membrane suit l'équation :

$$i(t) = i_{\infty} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{s^2}\right) \right) \quad (34)$$

Avec, i_{∞} le courant à temps infini, D le coefficient de diffusion, s l'épaisseur de la membrane. Le coefficient de diffusion peut alors être déterminé de différentes manières. Premièrement, il est possible de modéliser l'équation (34), et d'utiliser un algorithme pour ajuster le modèle aux points expérimentaux. Néanmoins, on peut noter plusieurs temps remarquables sur la Figure 87.

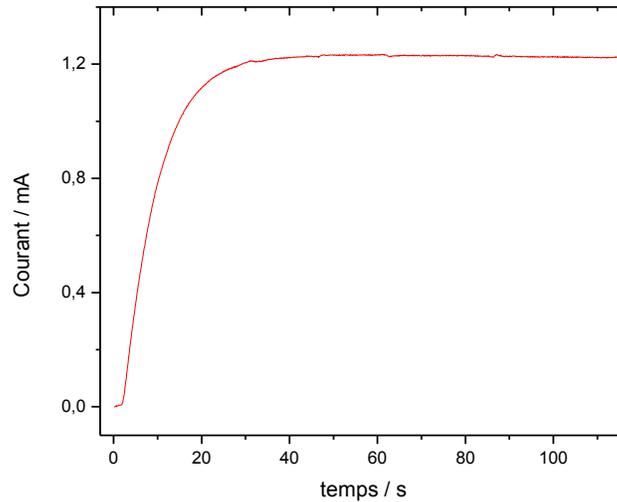


Figure 87 : Courbe caractéristique du courant en sortie d'une membrane de palladium de 25 μm , lors d'une expérience à potentiel d'entrée de -0,05 V vs RHE et potentiel de sortie de 0,45 V vs RHE.

Par exemple, le temps auquel la courbe présente un point d'inflexion peut être relié à D par la relation :

$$\tau_i = \frac{\ln 16}{3} \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (35)$$

ou bien le temps auquel la tangente au point d'inflexion croise l'axe des x est relié à D par :

$$\tau_b = 0.5 \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (36)$$

Finalement, si l'on s'intéresse à l'intégrale du courant lors de l'expérience, c'est à dire à la charge d'hydrogène oxydé au court du temps, on observe qu'elle devient linéaire à temps long (le courant devient stationnaire), le temps auquel cette droite coupe l'axe des x est lié à D par :

$$\tau_L = \frac{s^2}{6D} \quad (37)$$

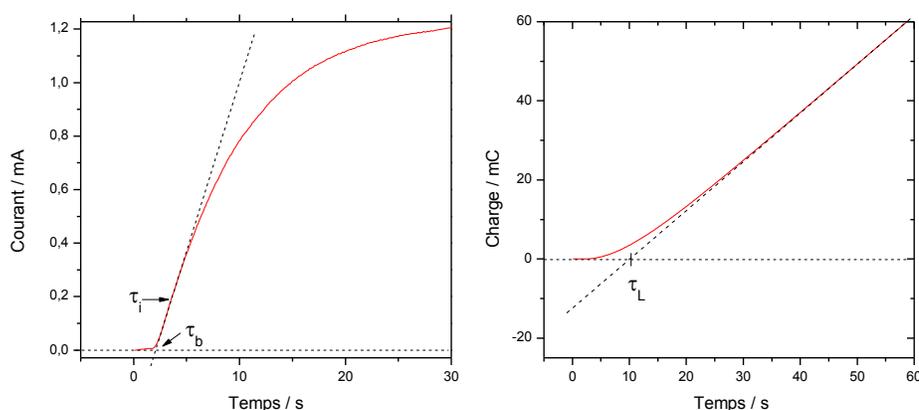


Figure 88 : Représentation des trois temps caractéristiques τ_i , τ_b et τ_L d'une courbe transitoire de courant.

Ces différentes techniques sont résumées dans la Figure 88. On peut rapidement remarquer que la détermination précise de τ_i et τ_b demande une bonne précision à temps court, alors que la détermination de τ_L nécessite une bonne stabilité du courant à temps long.

Les coefficients de diffusion déterminés sur une membrane de 25 μm d'épaisseur par ces trois techniques sont exposés dans la Figure 89. On peut voir premièrement que toutes les mesures présentent des valeurs de coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en bon accord avec la littérature. Breger déduit des valeurs de diffusion de l'hydrogène dans le palladium entre 1,3 et $3,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [184], Tong évoque un ordre de grandeur de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [194], Bucur donne $3,8 \times 10^{-7}$ [185], tandis que Grand propose $4,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une membrane de 100 μm d'épaisseur [195]. Il faut noter que la disparité de valeurs dans la littérature traduit la complexité des phénomènes de surface et de volume impliqués dans la diffusion de l'hydrogène. La méthode

de fabrication, l'épaisseur, la méthode de mesure sont autant de paramètres qui font varier la valeur de coefficient de diffusion apparent déterminée.

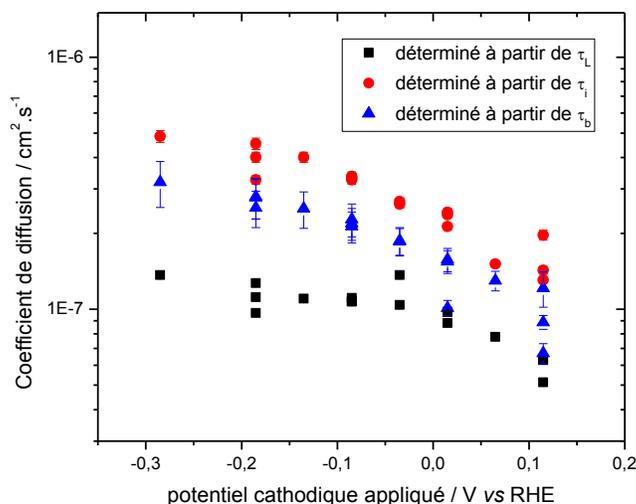


Figure 89 : Coefficient de diffusion dans une membrane de palladium de 25 µm déterminé suivant les trois méthodes présentées.

On peut observer par exemple dans la Figure 89 que suivant la technique de détermination, on observe des différences entre ces valeurs. Notamment, on peut voir que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est systématiquement plus faible lorsqu'il est déterminé à travers τ_L . En moyenne, la différence avec la détermination par τ_b est d'environ $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit presque un facteur 2. Boes et Züchner interprètent cette différence par l'influence de couches ralentissant la diffusion [77]. S'il existe en surface ou bien dans la membrane des zones inhibant la diffusion de l'hydrogène, alors leur influence sera plus grande sur la détermination de τ_L , qui mesure le temps à partir duquel un régime stationnaire est atteint, par rapport à τ_b qui mesure le temps nécessaire aux premiers atomes d'hydrogène pour atteindre la face de sortie. On peut remarquer de plus dans la Figure 89 que le coefficient de diffusion semble plus grand à des potentiels plus cathodiques. Cette augmentation est expliquée dans des membranes d'acier par le remplissage progressif, au fur et à mesure que la concentration en hydrogène dans la membrane augmente, des pièges qui viennent ralentir la progression de l'hydrogène. À potentiel fortement cathodique, les pièges sont comblés et ne ralentissent plus la diffusion [196-197]. Néanmoins, la tendance inverse a aussi été observée à plusieurs reprises dans le palladium et est discutée par Han *et al.* et

Grand ^[193]. Ils évoquent dans le palladium l'effet du changement de phase α/β à potentiel plus cathodique qui crée des sites de piégeage pour l'hydrogène, ralentissant de fait la diffusion.

4.4.3 Essais sur des membranes de palladium et palladium-cuivre ultraminesces

Dans les expériences envisagées, on cherche à déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des membranes d'environ 500 nm d'épaisseur. À cette épaisseur et pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on peut estimer les valeurs de τ_i , τ_b et τ_L attendus : $\tau_i = 2,34 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\tau_b = 1,27 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\tau_L = 4,17 \times 10^{-3} \text{ s}$. La résolution de la mesure en temps doit donc être plus petite que la milliseconde pour envisager la mesure de ces paramètres avec une précision respectable.

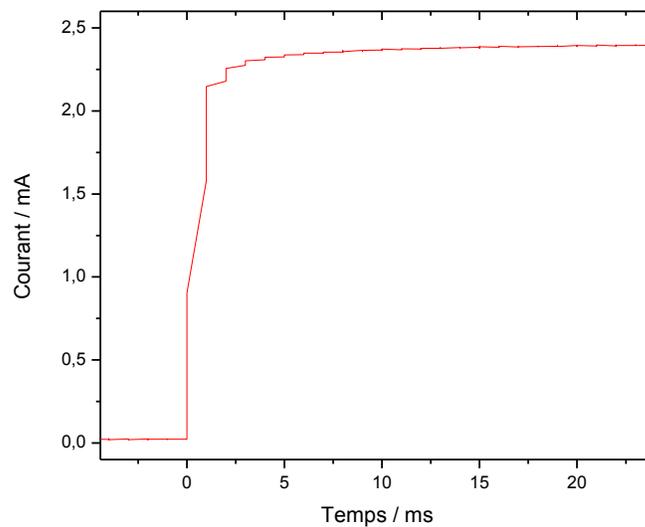


Figure 90 : Courbe caractéristique du courant en sortie d'une membrane de palladium de 550 nm, lors d'une expérience à potentiel d'entrée de -0,05 V vs RHE et potentiel de sortie de 0,45 V vs RHE.

La Figure 90 présente une mesure du courant en sortie de la membrane pour un film de palladium pur de 550 nm environ. La résolution temporelle utilisée est de 0,2 ms, résolution maximale atteignable avec l'appareillage utilisé. Il transparaît dans la Figure 90 que le régime transitoire est très rapide pour des membranes de cette épaisseur. La mesure du coefficient de diffusion à travers τ_i et τ_b paraît difficile. En revanche, le courant stationnaire à temps plus long est très bien mesuré et une évaluation à travers τ_L semble possible.

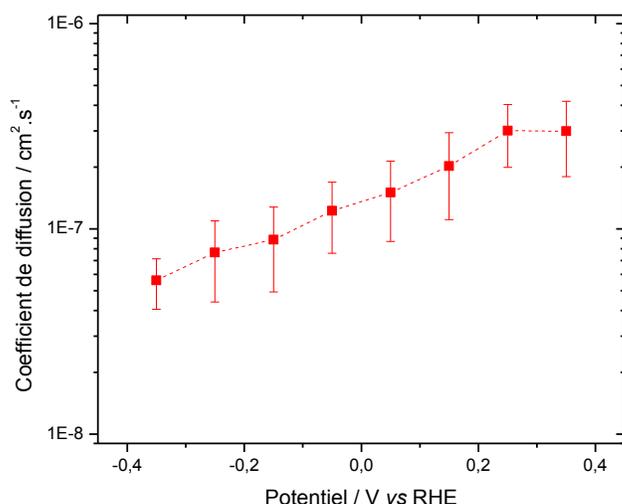


Figure 91 : Coefficient de diffusion mesuré dans une membrane de Pd pur à travers τ_L par des expériences de perméation en fonction du potentiel cathodique appliqué en entrée.

Dans la Figure 91 est rassemblée une moyenne des coefficients de diffusion de l'hydrogène obtenus par cette méthode en fonction du potentiel appliqué en entrée. Il faut noter que, parmi ces données, certaines séries de mesures enregistrant des valeurs de coefficient de diffusion de plus de dix fois inférieures à ceux présentés ici ont été écartées. Il a été considéré qu'un contaminant venait altérer la détermination du coefficient. Tout d'abord, on peut voir que le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en accord avec la littérature pour le palladium. De plus, la précision atteinte dans ces conditions de mesure est d'environ 40 % ce qui est plutôt bon considérant l'épaisseur des films et les faibles temps caractéristiques en jeu. On peut noter ici que le coefficient de diffusion diminue avec des potentiels plus cathodiques. Cette série de données est ici en accord avec Han *et al.* et Grand ^[193, 195]. En comparant ces données avec les mesures de la Figure 89 effectuées sur un film commercial de 25 μm d'épaisseur on peut observer la difficulté de comparer des mesures de coefficient de diffusion sur des échantillons de nature différente. L'épaisseur, le mode de fabrication, les contraintes, la taille des domaines cristallins, la quantité de pièges, le mode de mesure sont autant de paramètres qui influencent les valeurs de coefficient de diffusion apparent obtenues.

Des résultats préliminaires ont été obtenus sur des membranes de PdCu avec des compositions allant de 43 % Pd à 79%Pd. Ces résultats sont comparés au palladium pur dans la Figure 92. Les coefficients de diffusion dans PdCu semblent similaires à Pd quelle que soit la composition.

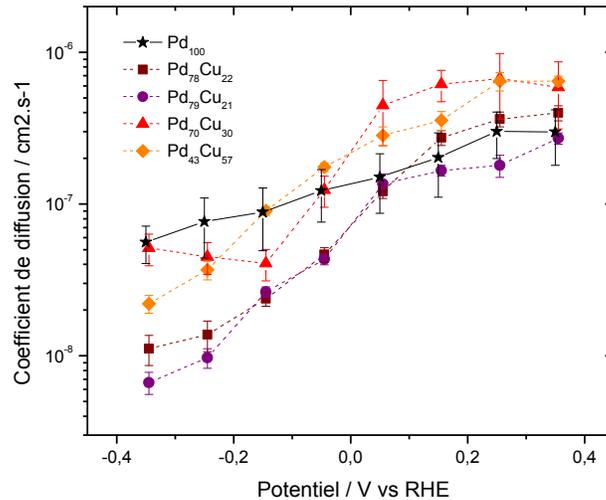


Figure 92 : Coefficient de diffusion mesuré dans des membranes de PdCu à travers τ_L par des expériences de perméation en fonction du potentiel cathodique appliqué en entrée.

La précision des mesures ne semble pas permettre de déduire une tendance dans la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la composition en cuivre. Dans la littérature, Kircheim rapporte un facteur proche de 2 entre les coefficients de diffusion du palladium pur et d'un alliage Pd_{87,5}Cu_{12,5}. En supposant que cette décroissance se maintient, on s'attendrait à un facteur d'environ 4 pour un alliage Pd₇₈Cu₂₂ et un facteur 9 pour un alliage Pd₄₃Cu₅₇ [198]. Une telle tendance devrait être visible avec la précision obtenue. Il semblerait donc que d'autres facteurs affectent le coefficient de diffusion. L'épaisseur des membranes étudiées varie entre 400 et 550 nm environ, ceci pourrait créer des variations dans le coefficient mesuré. De plus, il a été montré dans le chapitre 3.3.3 que les microcontraintes variaient sensiblement avec la composition ce qui pourrait aussi influencer le coefficient de diffusion.

En conclusion, il a été montré qu'il est possible de mesurer le coefficient de diffusion apparent de couches minces de PdCu d'une épaisseur d'environ 500 nm par perméation électrochimique dans une cellule de type Devanathan-Stachurski en utilisant des films fabriqués par PLD et délaminés de leur substrat. Des valeurs de coefficient de diffusion de l'ordre de $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

sont obtenues avec une tendance à la décroissance du coefficient de diffusion avec un potentiel plus cathodique. Entre les différentes compositions, aucune tendance n'est visible. Des études plus approfondies sont nécessaires pour préciser les résultats.

L'utilisation d'autres techniques de mesure dans ce même montage permettrait d'aller plus loin dans l'étude de ces membranes. Par exemple, Boes, Westerboer et Züchner évoquent une technique d'oscillations auto-induites du potentiel. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est mesuré grâce à la période d'oscillation du potentiel en sortie, dû à une surcompensation de celui-ci causé par le délai nécessaire à la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane^[183].

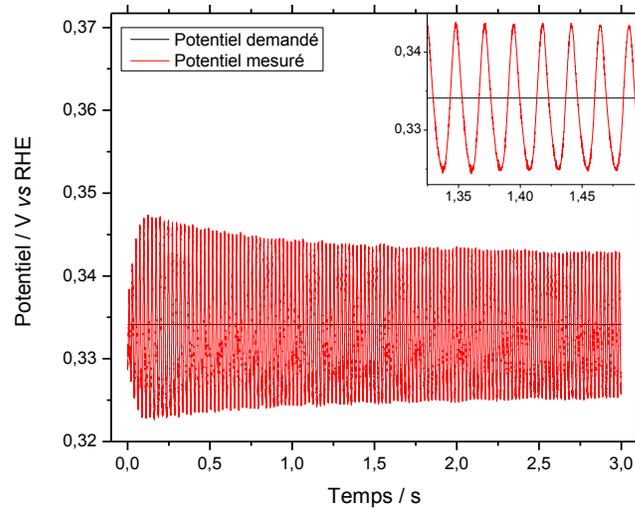


Figure 93 : Mesure du potentiel de circuit ouvert oscillant induit par l'application d'un potentiel de 0,334 V vs RHE.

Un exemple de cette technique est présenté à la Figure 93. Les mesures ont été effectuées sur une membrane de palladium pur d'une épaisseur de 1060 nm. Le potentiel en sortie de la membrane y est représenté. Celui-ci varie de manière sinusoidale représentant la concentration à la surface de l'électrode. La période des oscillations peut être reliée au coefficient de diffusion par :

$$T = 0.56 \frac{s^2}{D} \quad (38)$$

avec, T la période des oscillations, s l'épaisseur de la membrane et D le coefficient de diffusion. Cette technique présente deux avantages conséquents sur les techniques employées

précédemment : le temps caractéristique est dix fois supérieur à τ_b , ce qui rend la technique idéale pour des membranes très minces ou lorsque les coefficients de diffusion sont très grands. De plus, chaque mesure comprend un grand nombre d'oscillations ce qui permet une grande précision pour la détermination du coefficient de diffusion. D'autres techniques seraient envisageables et permettraient une meilleure compréhension et décorrélation des phénomènes ayant lieu lors de la diffusion de l'hydrogène dans des films minces comme l'étude sous perturbations de faible amplitude à l'aide de fonctions de transfert.

5 CONCLUSION

Cette thèse s'est donnée comme objectif de développer et étudier des méthodes rapides et simples de production et de diagnostic de membranes métalliques denses à base d'alliages de palladium pour la perméation de l'hydrogène.

La PLD a été utilisée comme méthode de production de films minces d'alliages PdCu et PdCuM. Par PLD simple faisceau, il est possible de fabriquer des alliages sur toute la gamme de composition, leur structure et leur morphologie est indépendante de la composition. Il a été montré que, dans les conditions choisies, les films formés sont denses, lisses, exempts de trous ou craquelures, homogènes dans l'épaisseur. De plus, il est possible de modifier à loisir leur épaisseur et leur morphologie par l'ajout d'un gaz ambiant.

Ces films possèdent des propriétés particulières. Par exemple, leur structure est métastable et n'est pas en accord avec les diagrammes binaires et ternaires publiés dans la littérature. Les films formés possèdent une texturation dans la direction (111) et sont sujets à des contraintes macroscopiques et microscopiques. Finalement, la PLD provoque la présence de gouttelettes sous la forme de métal pur en faible quantité, qui affectent peu l'étude de ces films.

En utilisant la PLD, il est aussi possible de déposer des films ayant une composition variable dans la longueur. La mise au point d'un modèle permet d'expliquer et de prévoir ces changements de composition. Les expériences présentées permettent la fabrication d'une gamme de composition variant d'environ 30 %. Néanmoins, en explorant d'autres géométries mises en évidence par le modèle il semble envisageable d'atteindre des gammes plus étendues.

Finalement, un exemple d'étude d'alliages grâce à la PLD a été détaillé. L'étude de la présence de phases BCC a été menée sur des alliages PdCuAl et PdCuTi contenant jusqu'à 20 % d'Al ou Ti. Un recuit des films fabriqués montre que la présence d'aluminium prévient la formation d'une phase BCC pure tout en diminuant la plage d'existence d'un système biphasé. L'ajout de Ti, quant à lui, conserve les zones d'existence des phases FCC et BCC du PdCu. Le titane ayant une grande capacité d'absorption de l'hydrogène il serait intéressant d'étudier l'apport de Ti sur la solubilité et diffusivité de l'hydrogène. De plus, l'étude de la présence des phases BCC et FCC à plus haute température viendrait parachever ces travaux.

Plusieurs techniques de mesure de la solubilité et diffusivité ont été développées et étudiées dans ce travail. Par XRD *in situ* il a été montré que l'absorption d'hydrogène augmente le paramètre de réseau de l'alliage hôte. Cette augmentation a pu être reliée à la quantité d'hydrogène absorbé faisant de la XRD *in situ* une bonne technique de mesure de la solubilité en hydrogène dans des films minces. On a pu observer que l'absorption de H affecte le cristal en relaxant les contraintes présentes initialement. La XRD *in situ* ne rendant compte que de l'absorption de H dans les zones cristallines du film, il a été possible de modéliser le comportement en absorption dans des alliages de PdCu dans la phase α , montrant qu'elle est reliée à la nature des sites octaédriques dans le cristal (taille et composition des atomes voisins). La comparaison entre des alliages PdCu et PdCuAu a pu être menée, montrant l'effet bénéfique du remplacement de Cu par Au mais la prédominance de Pd sur les propriétés de l'alliage.

La variation de la résistance suite à l'absorption électrochimique d'hydrogène a été étudiée. Un montage permettant la mesure de la résistance au cours d'une expérience électrochimique a été mise en place. Une relation quasi linéaire entre l'augmentation de résistance électrique et la concentration d'hydrogène a été observée. De plus, le régime transitoire d'augmentation de la résistance lors de l'absorption de l'hydrogène a pu être mesurée dans un fil de palladium. Un modèle a permis d'en déduire un coefficient de diffusion. Néanmoins, la pertinence du modèle est mise en doute dans la zone d'existence α/β . Un modèle tenant compte du changement de phase pourrait être développé. Cette même technique a été adaptée à des films minces de Pd et PdCu. Néanmoins, des défis de taille ont empêché une étude des propriétés de ces films. La mesure de résistance *in situ* semble être une technique d'investigation intéressante, bien que la géométrie du montage ait un effet important sur les mesures effectuées.

Finalement, la possibilité de former des membranes d'une épaisseur de l'ordre de 500 nm a permis des mesures de perméation sur des films produits par PLD. Malgré leur faible épaisseur, il est possible de déterminer avec une précision raisonnable le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans Pd et PdCu. Aucune tendance n'a malheureusement pu être dégagée en fonction de la composition. La baisse rapide du coefficient de diffusion à potentiel plus cathodique pointe dans la direction d'une limitation de la diffusion par les réactions de surface à plus forte concentration d'hydrogène. D'autres méthodes de détermination du coefficient de

diffusion sont néanmoins envisageables. L'effet de l'épaisseur, de la structure cristalline, du taux de contraintes, sont autant d'avenues d'étude par cette technique.

6 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Demirel, *Energy Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling*, Springer London, **2012**.
- [2] V. Alekseenko, A. Alekseenko, *Journal of Geochemical Exploration* **2014**, *147, Part B*, 245-249.
- [3] J. A. Trefil, *The Moment of Creation: Big Bang Physics from Before the First Millisecond to the Present Universe*, Dover Publications, **2004**.
- [4] P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 206-211.
- [5] M. A. Delucchi, M. Z. Jacobson, *Energy Policy* **2011**, *39*, 1170-1190.
- [6] M. Sandhu, T. Thakur, *International Journal of Engineering Research and Applications* **2014**, *4*, 636-643.
- [7] K. Schoots, R. Rivera-Tinoco, G. Verbong, B. van der Zwaan, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1614-1623.
- [8] F. Barbir, T. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy* **1997**, *22*, 1027-1037.
- [9] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catalysis Today* **2009**, *139*, 244-260.
- [10] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 401-425.
- [11] A. Steinfeld, *Solar Energy* **2005**, *78*, 603-615.
- [12] S. Yalçın, *International Journal of Hydrogen Energy* **1989**, *14*, 551-561.
- [13] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8799-8817.
- [14] J. Wang, W. Wan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 799-811.
- [15] X. M. Guo, E. Trably, E. Latrille, H. Carrère, J.-P. Steyer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10660-10673.
- [16] I. K. Kapdan, F. Kargi, *Enzyme and Microbial Technology* **2006**, *38*, 569-582.
- [17] G. Nahar, V. Dupont, *Recent Patents on Chemical Engineering* **2013**, *6*, 8-42.
- [18] A. Pereira, F. Laplante, M. Chaker, D. Guay, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 443-450.
- [19] D. B. Myers, G. D. Ariff, B. D. James, J. S. Lettow, C.E. Thomas, R. C. Kuhn, (Ed.: D. T. Inc.), U.S Department of Energy, **2002**.
- [20] A. Sievert, *Zeitschrift für Metallkunde* **1929**, *21*, 37-46.
- [21] N. D. Deveau, Y. H. Ma, R. Datta, *Journal of Membrane Science* **2013**, *437*, 298-311.
- [22] D. Fisher, D. M. Chisdes, T. B. Flanagan, *Journal of Solid State Chemistry*, **1977**, *20*, 149-158.
- [23] T. B. Flanagan, D. M. Chisdes, *Solid State Communications* **1975**, *16*, 529-532.

- [24] G. L. Holleck, *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 503-511.
- [25] W. Huang, S. M. Opalka, D. Wang, T. B. Flanagan, *Calphad* **2007**, *31*, 315-329.
- [26] D. Khatamian, F. D. Manchester, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1988**, *9*, 252-260.
- [27] S. Luo, D. Wang, T. B. Flanagan, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 6117-6125.
- [28] T. Maeda, S. Naito, M. Yamamoto, M. Mabuchi, T. Hashino, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*, 4375-4379.
- [29] S. M. Opalka, W. Huang, D. Wang, T. B. Flanagan, O. M. Løvvik, S. C. Emerson, Y. She, T. H. Vanderspurt, *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *446-447*, 583-587.
- [30] B. Predel, in *Ga-Gd – Hf-Zr, Vol. 5f* (Ed.: O. Madelung), Springer Berlin Heidelberg, **1996**, pp. 1-6.
- [31] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 1678-1682.
- [32] A. San-Martin, F. D. Manchester, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1987**, *8*, 30-42.
- [33] H. Wipf, *Physica Scripta*, **2001**, *T94*, 43-51.
- [34] R. A. Oriani, in *Fourth International Conference on Cold Fusion*, Palo Alto, CA, **1993**.
- [35] D. L. Johnson, H. G. Nelson, *Metallurgical Transactions* **1973**, *4*, 569-573.
- [36] D. J. Edlund, W. A. Pledger, *Journal of Membrane Science* **1994**, *94*, 111-119.
- [37] S. Y. Qian, B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *International Journal of Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 539-550.
- [38] A. Basile, A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, M. De Falco, in *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes* (Eds.: M. De De Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello), Springer London, **2011**, pp. 21-55.
- [39] G. J. Grashoff, C. E. Pilkington, C. W. Corti, *Platinum Metals Review* **1983**, *27*, 157.
- [40] S. Adhikari, S. Fernando, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 875-881.
- [41] N. A. Al-Mufachi, N. V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *47*, 540-551.
- [42] M. D. Dolan, *Journal of Membrane Science* **2010**, *362*, 12-28.
- [43] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, *Chemical Engineering Science* **2013**, *92*, 40-66.
- [44] D. S. Sholl, Y. H. Ma, *MRS Bulletin* **2006**, *31*, 770-773.
- [45] R. E. Buxbaum, T. L. Marker, *Journal of Membrane Science* **1993**, *85*, 29-38.
- [46] T. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow, R. C. Dye, *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 99-106.
- [47] A. G. Knapton, *Platinum Metals Review* **1977**, *21*, 44-50.
- [48] C.-H. Chen, Y. H. Ma, *Journal of Membrane Science* **2010**, *362*, 535-544.

- [49] C. Ling, D. S. Sholl, *Journal of Membrane Science* **2009**, 329, 153-159.
- [50] S.-E. Nam, Y.-K. Seong, J. W. Lee, K.-H. Lee, *Desalination* **2009**, 236, 51-55.
- [51] C. Decaux, R. Ngameni, D. Solas, S. Grigoriev, P. Millet, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 4883-4892.
- [52] L. Yuan, A. Goldbach, H. Xu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 10952-10958.
- [53] F. Braun, A. M. Tarditi, J. B. Miller, L. M. Cornaglia, *Journal of Membrane Science* **2014**, 450, 299-307.
- [54] S. Nayebossadri, J. Speight, D. Book, *Journal of Membrane Science* **2014**, 451, 216-225.
- [55] T. A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, *Journal of Membrane Science* **2011**, 383, 124-134.
- [56] K. E. Coulter, J. D. Way, S. K. Gade, S. Chaudhari, D. S. Sholl, L. Semidey-Flecha, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 17173-17180.
- [57] S. Uemiya, *Separation & Purification Reviews* **1999**, 28, 51-85.
- [58] H.-U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Süske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Störmer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, *Advances in Solid State Physics* **2003**, 43, 508-518.
- [59] N. Watanabe, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, K. S. T. Nambu, S. Sato, K. Morisako, Y. Matsumoto, I. Yasuda, *Advanced Materials Research* **2007**, 26-28, 873-876.
- [60] D. Fort, J. P. G. Farr, I. R. Harris, *Journal of the Less Common Metals* **1975**, 39, 293-308.
- [61] Y. Sakamoto, K. Yuwasa, K. Hirayama, *Journal of the Less Common Metals* **1982**, 88, 115-124.
- [62] M. D. Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, K. G. McLennan, *Journal of Membrane Science* **2006**, 285, 30-55.
- [63] A. F. Y. Al-Shammary, I. T. Caga, J. M. Winterbottom, A. Y. Tata, I. R. Harris, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1991**, 52, 571-585.
- [64] I. T. Caga, J. M. Winterbottom, I. R. Harris, *Catalysis Letters* **1989**, 3, 309-316.
- [65] J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, A. Giroir-Fendler, J.-A. Dalmon, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 2745-2751.
- [66] J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Thin Solid Films* **1996**, 286, 72-79.
- [67] T.-C. Huang, M.-C. Wei, H.-I. Chen, *Separation Science and Technology* **2001**, 36, 199-222.
- [68] Ø. Hatlevik, S. K. Gade, M. K. Keeling, P. M. Thoen, A. P. Davidson, J. D. Way, *Separation and Purification Technology* **2010**, 73, 59-64.
- [69] V. Jayaraman, Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* **1995**, 104, 251-262.

- [70] B. McCool, G. Xomeritakis, Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* **1999**, *161*, 67-76.
- [71] S. Morooka, S. Yan, S. Yokoyama, K. Kusakabe, *Separation Science and Technology* **1995**, *30*, 2877-2889.
- [72] M. Allemand, M. H. Martin, D. Reyter, L. Roué, D. Guay, C. Andrei, G. A. Botton, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 7397-7403.
- [73] S. de Man, M. Gonzalez-Silveira, D. Visser, R. Bakker, H. Schreuders, A. Baldi, B. Dam, R. Griessen, *Journal of Membrane Science* **2013**, *444*, 70-76.
- [74] R. J. Westerwaal, E. A. Bouman, W. G. Haije, H. Schreuders, S. Dutta, M. Y. Wu, C. Boelsma, P. Ngene, S. Basak, B. Dam, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3932-3943.
- [75] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *Journal of The Electrochemical Society* **1964**, *111*, 619-623.
- [76] M. Łukaszewski, M. Grden, A. Czerwinski, *J. New Material and Electrochemical Systems* **2006**, *9*, 409-417.
- [77] H. Züchner, N. Boes, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1972**, *76*.
- [78] G. Hass, J. B. Ramsey, *Applied Optics* **1969**, *8*, 1115-1118.
- [79] H. M. Smith, A. F. Turner, *Applied Optics* **1965**, *4*, 147-148.
- [80] V. M. Boyakov, V. M. Epikhin, B. A. Kalin, M. K. Makhatov, I. N. Nikolaev, G. N. Shishkin, *Soviet Journal of Quantum Electronics* **1978**, *8*, 902-904.
- [81] H. Schwarz, *Journal of Vacuum Science and Technology* **1969**, *6*, 373.
- [82] A. Inam, M. S. Hegde, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascon, J. B. Wachtman, *Applied Physics Letters* **1988**, *53*, 908.
- [83] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 619.
- [84] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, C. M. Rouleau, *Science* **1996**, *273*, 898-903.
- [85] P. R. Willmott, J. R. Huber, *Reviews of Modern Physics* **2000**, *72*, 315-328.
- [86] D. O'Mahony, J. G. Lunney, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 291-312.
- [87] D.-D. McAlevy Bubb, R. F. Haglund, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 33-61.
- [88] A. Piqué, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 63-83.
- [89] H.-U. Krebs, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 363-382.
- [90] J. Dieleman, E. v. d. Riet, J. C. S. Kools, *Japanese Journal of Applied Physics* **1992**, *31*, 1964-1971.

- [91] L. Peng, H. Zhang, Q. Yang, Y. Li, Y. Song, J. Shen, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 063915.
- [92] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Sputtering of Compound Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**.
- [93] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, D. Guay, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 1716.
- [94] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, D. Guay, *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 4796.
- [95] R. Chowdhury, R. D. Vispute, K. Jagannadham, J. Narayan, *Journal of Materials Research* **1996**, *11*, 1458-1469.
- [96] M. S. Donley, J. S. Zabinski, W. J. Sessler, V. J. Dyhouse, S. D. Walck, N. T. McDevitt, *MRS Proceedings* **1991**, 235.
- [97] R. Reitano, P. Baeri, *EPL (Europhysics Letters)* **1998**, *43*, 565.
- [98] A. A. Gorbunov, W. Pompe, A. Sewing, S. V. Gaponov, A. D. Akhsakhalyan, L. Zabrodin, I. A. Kas'kov, E. B. Klyenkov, A. P. Morozov, N. N. Salaschenko, R. Dietsch, H. Mai, S. Viillmar, *Applied Surface Science* **1996**, *96-98*, 649-655.
- [99] Q. Wang, K. Itaka, H. Minami, H. Kawaji, H. Koinuma, *Science and Technology of Advanced Materials* **2004**, *5*, 543-547.
- [100] D. H. A. Blank, G. Koster, G. A. J. H. M. Rijnders, S. Eelco van, P. Slycke, H. Rogalla, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *211*, 98-105.
- [101] G. Rijnders, G. Koster, V. Leca, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Applied Surface Science* **2000**, *168*, 223-226.
- [102] R. Dietsch, T. Holz, H. Mai, C.-F. Meyer, R. Scholz, B. Wehner, *Applied Surface Science* **1998**, *127-129*, 451-456.
- [103] J. A. Greer, M. D. Tabat, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1995**, *13*, 1175-1181.
- [104] L. Yijie, J. Reeves, X. Xiong, Y. Qiao, Y. Xie, P. Hou, A. Knoll, K. Lenseth, V. Selvamanickam, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **2005**, *15*, 2771-2774.
- [105] H.-U. Krebs, O. Brenert, M. Störmer, Y. Luo, *Applied Surface Science* **1995**, *86*, 90-94.
- [106] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, *Thin Solid Films* **1989**, *171*, 5-31.
- [107] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics* **1987**, *62*, 1800-1807.
- [108] E. Irissou, B. L. Drogoff, M. Chaker, *Journal of Material Research* **2003**, *19*, 950-958.
- [109] S. Kahl, H.-U. Krebs, *Physical Review B* **2001**, *63*, 172103.
- [110] H.-U. Krebs, M. Störmer, *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 3966-3966.
- [111] S. Sundar Manoharan, M. Klaua, J. Shen, J. Barthel, H. Jenniches, J. Kirschner, *Physical Review B* **1998**, *58*, 8549-8555.
- [112] S. Fähler, M. Weisheit, S. Kahl, K. Sturm, H. U. Krebs, *Applied Physics A* **1999**, *69*, S459-S462.

- [113] T. Scharf, J. Faupel, K. Sturm, H.-U. Krebs, *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 4273-4278.
- [114] T. Graham, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1866**, *156*, 399-439.
- [115] A. Michael, *La Chimica e l'Industria* **1939**, *41*, 632.
- [116] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1283-1316.
- [117] M. Fleischmann, S. Pons, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *261*, 301-308.
- [118] R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, Noyes Publications, **1985**.
- [119] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1943.
- [120] J. O. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Journal of the Electrochemical Society* **1965**, *112*, 1025.
- [121] A. N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3*, New York, **1963**.
- 6.1.1 [122] I. A. Bagotskaya, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1962**, *36*, 2667.
- [123] G. Jerkiewicz, *Progress in Surface Science* **1998**, *57*, 137-186.
- [124] G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1240-1248.
- [125] W. S. Zhang, X. W. Zhang, H. Q. Li, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *434*, 31-36.
- [126] L. Cser, G. Krexner, M. Prem, I. Sharkov, G. Török, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *404-406*, 122-125.
- [127] L. Semidey-Flecha, C. Ling, D. S. Sholl, *Journal of Membrane Science* **2010**, *362*, 384-392.
- [128] I. S. Anderson, D. K. Ross, C. J. Carlile, *Physics Letters A* **1978**, *68*, 249-251.
- [129] R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger, H. Glaiter, R. Birringer, T. D. Koble, *Materials Science and Engineering* **1988**, *99*, 457-462.
- [130] A. Pundt, R. Kirchheim, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 555-608.
- [131] R. Burch, R. G. Buss, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1975**, *71*, 913-921.
- [132] R. Griessen, *Physical Review B* **1988**, *36*, 3690-3698.
- [133] R. Griessen, R. Feenstra, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1985**, *15*, 1013.
- [134] S. Akamaru, M. Hara, M. Matsuyama, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *614*, 238-243.

- [135] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1925.
- [136] P. Millet, M. Srouf, R. Faure, R. Durand, *Electrochemistry Communications* **2001**, *3*, 478-482.
- [137] J. P. Hoare, S. Schuldiner, *Journal of The Electrochemical Society* **1956**, *108*, 237.
- [138] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, *International Journal of Energy Research* **2007**, *31*, 637-663.
- [139] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- [140] M. Glugla, I. R. Cristescu, I. Cristescu, D. Demange, *Journal of Nuclear Materials* **2006**, *355*, 47-53.
- [141] W. H. Johnson, *Proceedings of the Royal Society of London* **1874**, *23*, 168-179.
- [142] S. Bastide, C. Zlotea, M. Laurent, M. Latroche, C. Cachet-Vivier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *706*, 33-39.
- [143] M. H. Martin, J. Galipaud, A. Tranchot, L. Roué, D. Guay, *Electrochimica Acta* **2013**, *90*, 615-622.
- [144] G. Jerkiewicz, J. J. Borodzinski, W. Chrzanowska, B. E. Conway, *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 3755-3763.
- [145] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 2199-2207.
- [146] J. Tóth, L. Péter, I. Bakonyi, K. Tompa, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *387*, 172-178.
- [147] E. Batalla, E. G. Zwart, B. A. Judd, *Solid State Communications* **1989**, *71*, 805-807.
- [148] R. Jušknas, A. Selskis, V. Kadziauskien, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1903-1911.
- [149] R. A. Goffe, A. C. Tseung, *Medical and Biological Engineering and Computing* **1978**, *16*, 670-676.
- [150] A. Maeland, T. B. Flanagan, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 1419-1426.
- [151] J. Piper, *Journal of Applied Physics* **1966**, *37*, 715-721.
- [152] P. Zaumseil, in *Materials for Information Technology* (Eds.: E. Zschech, C. Whelan, T. Mikolajick), Springer London, **2005**, pp. 497-505.
- [153] J. Shen, Z. Gai, J. Kirschner, *Surface Science Reports* **2004**, *52*, 163-218.
- [154] S. Fähler, K. Sturm, H.-U. Krebs, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 3766-3768.
- [155] S. Fähler, M. Störmer, H.-U. Krebs, *Applied Surface Science* **1997**, *109*, 433-436.
- [156] T. Scharf, H. U. Krebs, *Applied Physics A* **2002**, *75*, 551-554.
- [157] E. van de Riet, C. J. C. M. Nillesen, J. Dieleman, *Journal of Applied Physics* **1993**, *74*, 2008.
- [158] K. H. Young, *Physica C: Superconductivity* **1993**, *211*, 1-12.
- [159] H.-U. Krebs, O. Bremert, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 2341.

- [160] J. F. Watts, J. Wolstenholme, in *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**, pp. 79-111.
- [161] N. Mårtensson, R. Nyholm, H. Calén, J. Hedman, B. Johansson, *Physical Review B* **1981**, *24*, 1725-1738.
- [162] J. R. Boes, P. Kondratyuk, C. Yin, J. B. Miller, A. J. Gellman, J. R. Kitchin, *Surface Science* **2015**, *XXX*, XX-XX.
- [163] B. Honrado Guerreiro, M. H. Martin, L. Roué, D. Guay, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3487-3497.
- [164] R. Oriani, W. K. Murphy, *Acta Metallurgica* **1962**, *10*, 879-885.
- [165] R. Yu, V. S. Machavariani, A. Voronel, S. Garber, A. Rubshtein, A. I. Frenkel, E. A. Stern, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *12*, 8081.
- [166] A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe, *Applied Surface Science* **1999**, *138–139*, 12–16.
- [167] R. Imbeault, D. Finkelstein, D. Reyter, S. Garbarino, L. Roué, D. Guay, *Electrochimica Acta* **2014**, *142*, 289-298.
- [168] R. Imbeault, D. Reyter, S. Garbarino, L. Roué, D. Guay, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5262-5269.
- [169] D. Bäuerle, *Applied Physics A* **1989**, *48*, 527-541.
- [170] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Wachtman, *Applied Physics Letters* **1988**, *52*, 1193-1195.
- [171] S. I. Anisimov, D. Bäuerle, B. S. Luk'yanchuk, *Physical Review B* **1993**, *48*, 12076-12081.
- [172] A. Perrone, A. Zocco, L. Cultrera, D. Guido, *Applied Surface Science* **2002**, *197–198*, 251-256.
- [173] Ö. N. Dögan, M. C. Gao, R. H. Young, D. N. Tafen, *Vol. US8608829 B1*, Google Patents, USA, **2013**.
- [174] M. C. Gao, L. Ouyang, Ö. N. Doğan, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *574*, 368-376.
- [175] Ö. N. Dögan, M. C. Gao, R. Hu, in *Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy II, Vol. 239* (Eds.: G. Wicks, J. Simon, R. Zidan, R. Brigmon, G. S. Fischman, S. Arepalli, A. Norris, M. McCluer), John Wiley & Sons, **2012**, pp. 169-180.
- [176] P. R. Subramanian, D. E. Laughlin, *Journal of Phase Equilibria* **1991**, *12*, 231-243.
- [177] L. Birry, A. Lasia, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3356-3364.
- [178] D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, D. Häusermann, *Physica B: Condensed Matter* **2005**, *355*, 116-125.
- [179] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6845-6850.
- [180] Y. Pivak, H. Schreuders, M. Slaman, R. Griessen, B. Dam, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 4056-4067.

- [181] B. Baranowski, S. Majchrzak, T. B. Flanagan, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1971**, *1*, 258-261.
- [182] P. C. Aben, W. G. Burgers, *Transactions of the Faraday Society* **1962**, *58*, 1989-1992.
- [183] N. Boes, U. Westerboer, H. Züchner, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1973**, *77*, 708-711.
- [184] V. Breger, E. Gileadi, *Electrochimica Acta.* **1971**, *16*, 177-190.
- [185] R. V. Bucur, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 146*, **1985**, p. 217.
- [186] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, J23-J26.
- [187] P. Kamakoti, B. D. Morreale, M. V. Ciocco, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, A. V. Cugini, D. S. Sholl, *Science* **2005**, *307*, 569-573.
- [188] P. Kamakoti, D. S. Sholl, *Journal of Membrane Science* **2003**, *225*, 145-154.
- [189] P. Kamakoti, D. S. Sholl, *Physical Review B* **2005**, *71*, 014301.
- [190] Y. Sakamoto, I. Takashima, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, *8*, 10511.
- [191] W. W. Harvey, *Journal of The Electrochemical Society* **1962**, *109*, 638-640.
- [192] S. Wagner, A. Pundt, *Acta Materialia* **2011**, *59*, 1862-1870.
- [193] J. N. Han, S. I. Pyun, D. J. Kim, *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 1797-1804.
- [194] X. Q. Tong, Y. Sakamoto, F. A. Lewis, R. V. Bucur, K. Kandasamy, *International Journal of Hydrogen Energy* **1997**, *22*, 141-144.
- [195] P. P. Grand, université de Sherbrooke (Sherbrooke), **2001**.
- [196] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71*, 1467-1479.
- [197] N. Parvathavarthini, S. saroja, R. K. Dayal, *J. Nucl. Mater.* **1999**, *264*, 35-47.
- [198] R. Kirchheim, R. B. McLellan, *Acta Metallurgica* **1980**, *28*, 1549-1554.

7 ANNEXE A : MÉTHODE D'OBTENTION DE L'ÉQUATION (8)

Dérivation de la position x sur un substrat perpendiculaire à la plume incidente par rapport à X sur un substrat incliné d'un angle α , dans une configuration double faisceau.

De par la géométrie du système on sait que :

$$\frac{x}{\sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right)} = \frac{X}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)} \text{ donc } X = \frac{x \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right)} \quad (39) \quad (40)$$

On sait de plus que :

$$x = z \tan(\theta) \quad (41)$$

On a donc

$$X = \frac{z \tan(\theta) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right)} \text{ ou bien } \frac{X}{z} = \frac{\tan(\theta) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right)} \quad (42) \quad (43)$$

Comme on sait par des équivalences trigonométriques que :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \cos(\theta) \quad (44)$$

$$\text{et } \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta - \alpha\right) = \sin(\theta)\sin(\alpha) + \cos(\theta)\cos(\alpha) \quad (45)$$

En posant $Y = \frac{X}{z}$ on transforme l'équation (43) en :

$$Y = \frac{\sin(\theta)}{\sin(\theta)\sin(\alpha) + \cos(\theta)\cos(\alpha)} \quad (46)$$

On opère alors le changement de variable de la demi-tangente $t = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$, on a de cette façon :

$$\sin(\theta) = \frac{2t}{1+t^2} \text{ et } \cos(\theta) = \frac{1-t^2}{1+t^2} \quad (47)(48)$$

L'équation (46) s'écrit alors :

$$Y = \frac{2t}{2t \sin(\alpha) + (1-t^2) \cos(\alpha)} \quad (49)$$

On veut maintenant exprimer t en fonction de Y. En rassemblant les deux membres de l'égalité, on obtient le polynôme suivant :

$$-Y \cos(\alpha) t^2 + 2Yt \sin(\alpha) + Y - 2t = 0 \quad (50)$$

Sous sa forme canonique :

$$-Y \cos(\alpha) \left[\left(t + \frac{Y \sin(\alpha) - 1}{Y \cos(\alpha)} \right)^2 - \frac{Y^2 - 2Y \sin(\alpha) + 1}{Y^2 \cos^2(\alpha)} \right] = 0 \quad (51)$$

Pour $Y \neq 0$, on a :

$$\left(t + \frac{Y \sin(\alpha) - 1}{Y \cos(\alpha)} \right)^2 - \frac{Y^2 - 2Y \sin(\alpha) + 1}{Y^2 \cos^2(\alpha)} = 0 \quad (52)$$

Soit

$$t = \frac{\sqrt{Y^2 - 2Y \sin(\alpha) + 1} - Y \sin(\alpha) - 1}{Y \cos(\alpha)} \quad (53)$$

Pour obtenir l'équation (53), on a fait les changements de variables suivants :

$$x = z \tan(\theta) \quad (41)$$

$$\text{Et } t = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{ soit } \theta = 2 \arctan(t) \quad (54)$$

On a donc

$$x = z \tan(2 \arctan(t)) \quad (55)$$

et comme

$$\tan(2u) = \frac{2 \tan(u)}{1 - \tan^2(u)} \quad (56)$$

On obtient

$$x = z \frac{2 \tan(\arctan(t))}{1 - \tan^2(\arctan(t))} = z \frac{2t}{1 - t^2} \quad (57)$$

On remplace t par sa valeur dans (53) et on a finalement :

$$x = z \frac{2 \frac{X}{z} \cos(\alpha) \left[\sqrt{\frac{X^2}{z^2} - 2 \frac{X}{z} \sin(\alpha) + 1} + \frac{X}{z} \sin(\alpha) - 1 \right]}{\frac{X^2}{z^2} \cos^2(\alpha) - \left[\sqrt{\frac{X^2}{z^2} - 2 \frac{X}{z} \sin(\alpha) + 1} + \frac{X}{z} \sin(\alpha) - 1 \right]^2} \quad (58)$$

8 ANNEXE B : OCCURRENCE DES SITES OCTAÉDRIQUES DANS UN ALLIAGE PDCU EN FONCTION DE LA COMPOSITION

Dans cette annexe, on explique les calculs permettant de connaître la probabilité d'existence d'un site octaédrique particulier en fonction de la composition en palladium dans un alliage PdCu. Ces calculs permettent d'obtenir la Figure 66.

Un site octaédrique contient 6 premiers voisins et 8 seconds voisins. Dans un alliage de PdCu désordonné, les atomes de cuivre et de palladium se répartissent aléatoirement dans les sites atomiques du cristal. La probabilité de trouver un certain nombre n d'atomes de palladium en premiers voisins d'un site octaédrique ne dépend donc que de la quantité de palladium dans le cristal. Cette probabilité suit une loi binomiale qui s'écrit dans un alliage Pd_xCu_{1-x} :

$$P(Pd_{NN} = n) = P(n_{NN}) = C_6^n \cdot x^n \cdot (1-x)^{6-n} \quad (59)$$

Avec $P(n_{NN})$ la probabilité d'existence d'un site octaédrique contenant n premiers voisins palladium et $6-n$ premiers voisins cuivre, C_6^n la combinaison de n parmi 6 (n allant de 0 à 6), et x la teneur en palladium dans l'alliage (x allant de 0 à 1). De la même manière, la probabilité d'existence d'un site octaédrique comportant m seconds voisins dans un alliage Pd_xCu_{1-x} :

$$P(Pd_{NNN} = m) = P(m_{NNN}) = C_8^m \cdot x^m \cdot (1-x)^{8-m} \quad (60)$$

On peut donc connaître la probabilité totale d'existence d'un site particulier ayant n premiers voisins et m seconds voisins :

$$P(n_{NN}, m_{NNN}) = C_6^n \cdot x^n \cdot (1-x)^{6-n} \times C_8^m \cdot x^m \cdot (1-x)^{8-m} \quad (61)$$

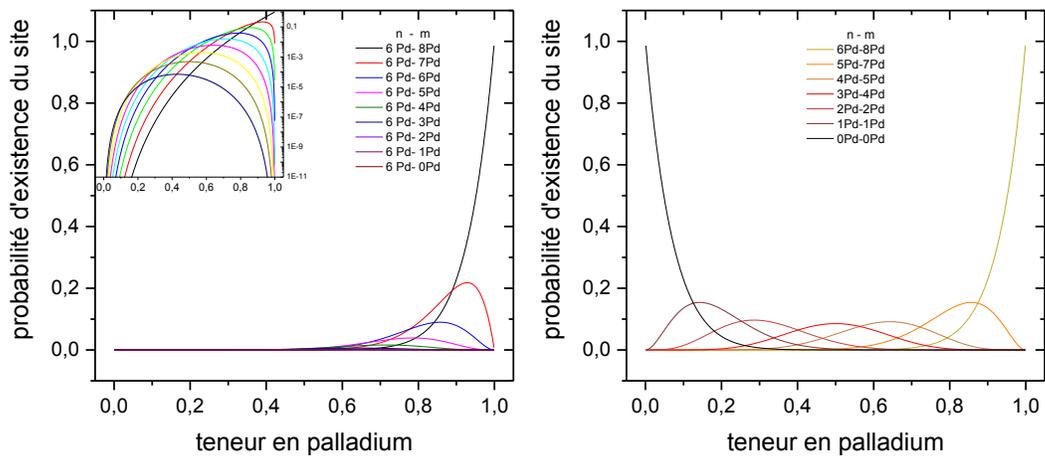


Figure 94 : Probabilité d'existence de sites octaédriques ayant le nombre n de premiers voisins palladium et m de seconds voisins palladium en fonction de la teneur en palladium dans l'alliage.

La Figure 94 représente la probabilité de présence de certains sites en fonction de la composition de l'alliage. Comme attendu, plus l'alliage est riche en palladium, plus la chance de rencontrer des sites octaédriques avec un grand nombre d'atomes de palladium est élevée et vice versa.