

Etude structurale, mécanique et tribologique de multicouches de Zr-N/TaN pour des applications biomédicales

Khaoula Rahmouni

▶ **To cite this version:**

Khaoula Rahmouni. Etude structurale, mécanique et tribologique de multicouches de Zr-N/TaN pour des applications biomédicales. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université; Université d'Oum El Bouaghi, 2022. Français. NNT : 2022HESAE048 . tel-03864172

HAL Id: tel-03864172
https://pastel.hal.science/tel-03864172

Submitted on 21 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Laboratoire des Matériaux et Procédés – Campus de Cluny]

THÈSE

En cotutelle internationale avec

Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi

présentée par : **Khaoula RAHMOUNI**

soutenue le : **26 septembre 2022**

Pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Matériaux-Mécanique**

Étude structurale, mécanique et tribologique de multicouches ZrN/TaN pour des applications biomédicales.

Structural, mechanical and tribological study of ZrN/TaN multilayers for biomedical applications.

THÈSE dirigée par :
[Mme. Corinne NOUVEAU/ M. Mourad ZAABAT]

et co-dirigée par :
[M. Aurélien BESNARD/ Mme. Linda AISSANI]

Jury

M. Mustapha BOUHENGUEL, Pr. des Universités, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie	Président
M. Nicolas MARTIN, Pr. des Universités, FEMTO-ST, UBFC, Besançon, France	Rapporteur
Mme. Zahira ZIARI, Pr. des Universités, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algérie	Examinatrice
M. Mohamed Abdou DJOUADI, Pr. des Universités, IMN de Nantes, France	Examinateur
M. Mourad ZAABAT, Pr. des Universités, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie	Examinateur
Mme Corinne NOUVEAU, MCF-HDR, LABOMAP, Arts et Métiers de Cluny, France	Examinatrice
M. Aurélien BESNARD, MCF, LABOMAP, Arts et Métiers de Cluny, France	Examinateur
Mme Linda AISSANI, Maître de conférences A, Université de Khenchela, Algérie	Examinatrice

T H È S E

Remerciements

Remerciements

Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'une cotutelle internationale entre l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi et l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny au sein de deux laboratoires : le Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) et le LaBoratoire des Matériaux et Procédés (LaBoMaP). Je remercie donc, les directeurs de ces deux laboratoires, le Professeur Cherifa AZIZI et le Professeur Gérard POULACHON pour m'avoir accueillie au sein du LCAM et du LaBoMaP dans les meilleures conditions. Également, j'adresse mes remerciements au directeur actuel du LCAM, monsieur Rabei GUEMINI.

Je tiens à remercier très sincèrement les responsables du ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur qui m'ont accordé une bourse durant mon séjour au LaBoratoire des Matériaux et Procédés, dans le cadre du programme PROFAS B+. Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux responsables de service relations extérieures de l'université Oum el Bouaghi, et à monsieur le recteur de l'université, Pr. Zohir DIBI, pour leurs prises en charge.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury, les Professeurs Mustapha BOUHENGUEL, Nicolas MARTIN, Zahira ZIARI et Mohamed-Abdou DJOUADI d'avoir accepté d'examiner, juger ce travail et d'honorer, par leur présence, la soutenance de ma thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Mourad ZAABAT, mon directeur de thèse côté LCAM, pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ce projet et pour l'encadrement de ce travail, son soutien et sa disponibilité durant ces années de thèse. Je remercie également ma directrice de thèse, Mme. Corinne NOUVEAU, maître de conférences-HDR et responsable de l'équipe IMS du LaBoMaP, pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ce projet et pour l'encadrement de ce travail.

Un très grand merci à mon co-encadrant Aurélien BESNARD, qui m'a dirigée, suivie et encadrée avec intérêt tout au long de ces trois années de thèse. Je le remercie pour sa confiance, sa grande disponibilité et son intérêt pour mon travail lors des nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues, je lui exprime ma plus grande reconnaissance. Je remercie également ma co-encadrante Linda AISSANI, d'avoir été parmi le groupe d'encadrement et pour ses efforts.

Je tenais vivement à reconnaître les précieux conseils et recommandations de l'équipe d'encadrement qui ont largement conduit à ce succès dont je vous suis largement redevable. Qu'elle trouve dans ce mémoire l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Je me dois de remercier aussi toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je nommerai : M. Grégory ABADIAS, M. Akram EL HUSSEIN, M. Elia ZGHZIB et M. Philippe JACQUET pour toutes les analyses DRX effectuées et M. Bruno GUELORGET pour avoir permis de réaliser des essais de dureté, Mme Kafia OULMI pour avoir effectué des essais de corrosion. Aussi, je tiens à remercier M. Denis LAGADRILLERE, M. Romaric MASSET, M. Noureddine BOUKHELFA, Mme. Nadia GHOURAF et Mme. Yamina ZAIDI pour leur aide respective et continue tout au long de ma thèse. Je tiens à remercier tou(te)s les doctorant(e)s des deux laboratoires, avec lesquels(elles) j'ai passé beaucoup de temps et partagé de très bons moments.

Avant de passer à la famille, je tiens à remercier tout particulièrement Jean-Marc AUGER, chercheur contractuel au LaBoMaP. Jean-Marc, tu es passionné par les sciences, et tu as su m'en faire profiter, mais également passionné par les gens ! Merci d'avoir été là dans les moments difficiles ! Merci pour ton attention journalière, ta gentillesse et ton sourire ! En un mot, merci de m'avoir offert ton amitié ! Elle m'est précieuse.

Une page de remerciements ne serait pas complète sans les remerciements à ma famille. Evidemment, je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour avoir été présents dans les moments de joie, comme dans les moments de doute. J'ai également une pensée toute particulière pour mes deux frères Abdelmounaim et Mohammed Raouf qui ne m'ont jamais quittée. J'espère qu'ils sont fiers de moi aujourd'hui !

Table des matières

Liste des abréviations 1

Introduction Générale 5

Introduction 7

Références 10

Chapitre 1 Etat de l'art 13

Introduction 15

1.1. Les prothèses totales 15

1.1.1. Prothèse totale de hanche (PTH) 15

1.1.2. Prothèse totale de genou (PTG) 16

1.2. Les biomatériaux utilisés dans les prothèses articulaires 17

1.3. Dégradation des prothèses 18

1.4. Les biomatériaux protectifs en couches minces 19

1.4.1. Les alliages de tantale 19

1.4.2. Les alliages de zirconium 22

1.4.3. Typologie de revêtements 24

1.5. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) 25

1.5.1. Le Plasma 25

1.5.2. Rendement de pulvérisation 27

1.5.3. Libre parcours moyen 27

1.5.4. Mode réactif 28

1.6. Croissance et microstructure des films élaborés par dépôt PVD 30

1.6.1. Modes de croissance 30

1.6.2. Modèle de Thornton 31

1.7. Couches minces réalisées par OAD 32

1.7.1. Principe de l'OAD 33
1.7.2. Microstructure des films 35
1.7.3. Propriétés mécaniques 36
1.7.4. Orientation cristallographique 36
1.7.5. Contraintes résiduelles 38
Conclusion 39
Références 40
Chapitre 2 Matériaux et méthodes 55
Introduction 57
2.1. Procédés d'élaboration des couches minces 57
2.1.1. Elaboration des films 58
2.1.2. Les substrats 59
2.2. Techniques de caractérisation 60
2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 60
2.2.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) 61
2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX) 61
2.2.4. Profilométrie optique 62
2.2.5. Contraintes résiduelles 63
2.2.6. Méthode quatre pointes de Van der Pauw 65
2.2.7. Méthode de la goutte posée 66
2.2.8. Tribologie 70
2.2.9. Dureté et module d'élasticité 71
2.2.10. Corrosion électrochimique 74
2.3. Caractérisations des substrats métalliques 75
2.3.1. Composition chimique 75
2.3.2. Analyse métallographique 76
2.3.3. Dureté 78

2.3.4. Etat de surface 79
Conclusion 80
Références 81
Chapitre 3 Méthodologie de la simulation 83
Introduction 85
3.1. Méthodes Monte Carlo 85
3.2. Logiciels de simulation de la pulvérisation cathodique 87
3.2.1. Simulation de l'éjection de matière de la cible 88
3.2.2. Simulation du transport des atomes jusqu'au substrat 89
3.2.3. Simulation de la croissance des couches minces 91
3.3. Optimisation des paramètres de dépôts par simulation 92
3.3.1. Influence de la pression 94
3.3.2. Influence de la distance cible/porte-substrat 97
3.3.3. Influence de la température du gaz 100
3.3.4. Choix des paramètres de dépôts 102
Conclusion 103
Références 104
Chapitre 4 Élaboration et caractérisation des monocouches et multicouches 107
Introduction 109
4.1. Élaboration et caractérisation des monocouches 109
4.1.1. Propriétés physico-chimiques et structurales 110
4.1.2. Propriétés mécaniques 126
4.1.3. Comportement à la corrosion 133
4.1.4. Propriétés électriques 135
4.1.5. Dépôt sur une tête fémorale 136
4.2. Élaboration et caractérisation des multicouches 138
4.2.1. Propriétés physico-chimiques et structurales 138

4.2.2. Propriétés mécaniques 143
Conclusion 147
Références 149
Chapitre 5 Simulation de croissance des dépôts 155
Introduction 157
5.1. Étude par kMC des monocouches de Zr et Ta. 157
5.1.1. Caractéristiques des flux de particules de Zr et Ta 157
5.1.2. Nombre de particules arrivant sur le substrat 162
5.2. Morphologie de croissance des films monocouches 164
5.2.1. Analyse en coupe transverse des monocouches 164
5.2.2. Densité et rugosité des dépôts 167
5.3. Morphologie de croissance des films multicouches 169
5.3.1. Analyse en coupe transverse des multicouches 169
5.3.2. Densité et rugosité des multicouches 170
Conclusion 171
Références 172
Conclusion générale et perspectives 173
Conclusion générale 175
Perspectives 177

Liste des abréviations

Liste des abréviations et symboles

NI	Nanoindentation
COF	Coefficient of friction (Coefficient de frottement)
CFC	Cubique à faces centrées
DRX	Diffraction des Rayons X
Ecorr	Potentiel de corrosion
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie à dispersion d'énergie)
GLAD	Glancing Angle Deposition
kMC	Kinetic Monte-Carlo (Monte-Carlo cinétique)
MC	Monte-Carlo
MD	Molecular Dynamics (Dynamique moléculaire)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
ML	Monocouche
NASCAM	NanoSCAle Modeling
OAD	Oblique Angle Deposition (Dépôt en incidence oblique)
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur (Physical Vapor Deposition)
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
SIMTRA	SImulation of Metal TRAnsport
TMN	Transition Metal Nitride (Nitrure de Métaux de Transition)
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde)
H	Hardness (Dureté)
E	Module d'élasticité (Elastic modulus)
σ	Contrainte résiduelle (Residual stress)
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylene (Polyéthylène de poids moléculaire ultra élevé)
Ti6Al4V ELI	Alliage de titane 6% Al et 4% V Extra low interstitial (extrêmement faible quantité d'interstitiels)
CoCrMo	Alliage de cobalt chrome molybdène
Fn	Charge normale appliquée

Introduction Générale

Introduction

Les remplacements articulaires totaux (Total joint replacements (TJR)) de la hanche et du genou, conçus pour préserver la mobilité et réduire la douleur, ont été largement utilisés dans les opérations chirurgicales [1,2]. Le nombre d'arthroplasties de la hanche et du genou a augmenté de 15 à 22 % dans le monde au cours de la dernière décennie [3]. Kurtz *et al.* [4] ont prédit que les arthroplasties primaires de la hanche et du genou augmenteraient de 174 % et 673 %, respectivement aux États-Unis entre 2005 et 2030. Les arthroplasties totales actuelles (hanche et genou) utilisent des matériaux et conceptions modernes et, suite à la sélection appropriée des patients et des techniques chirurgicales, les résultats sont plus que satisfaisants et durent quinze ans de plus pour la plupart des patients [5]. Cependant, le détachement de particules d'usure reste l'un des principaux problèmes. Par exemple, les particules d'UHMWPE (polyéthylène à poids moléculaire ultra élevé) provenant du frottement métal contre polymère (Metal on Polymer (MoP)), peuvent provoquer un descellement aseptique [6]. Afin de pallier ce problème, des liaisons alternatives, telles que les prothèses Métal-sur-Métal (Metal on Metal (MoM)) comprenant des composants en CoCrMo et Ti6Al4V, ont été développées. Parmi les biomatériaux métalliques, le titane (Ti) et ses alliages sont utilisés en préférence comme implants orthopédiques. En effet, ils affichent une bonne résistance mécanique, une bonne résistance au processus de corrosion dans un milieu agressif et sont biocompatibles [7–10]. Les alliages CoCrMo biomédicaux sont également largement utilisés dans les implants en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, leur bonne biocompatibilité et haute résistance à la corrosion [11,12]. Par conséquent, même si ces alliages sont parmi les plus résistants à l'usure et à la corrosion, des améliorations pour un meilleur contrôle des implants sont encore possibles. De ce fait, de nouveaux matériaux sous forme de couches minces ont été développés afin de faire face aux diverses contraintes technologiques et économiques imposées dans la société industrielle. Aujourd'hui, ces revêtements sont largement utilisés dans de nombreux domaines tels que la mécanique, l'électronique, l'optique, la chimie, l'aéronautique, le biomédical, etc. Un revêtement agit comme un film protecteur afin de protéger une pièce de son environnement. L'épaisseur de ces revêtements varie de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. De plus, ces couches minces peuvent être utilisées individuellement en monocouche ou en multicouches, selon les applications requises. Ces revêtements peuvent être réalisés par différentes techniques, parmi lesquelles peuvent être citées à titre d'exemples : les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD), les dépôts chimiques en phase vapeur (chemical vapor deposition, CVD) et la projection thermique.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement aux films minces produits par pulvérisation magnétron (une des techniques PVD). Les revêtements faits à partir de nitrures de métaux de transition, tels que le ZrN, TiN, ou TaN, ont depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs pour la fabrication de biomatériaux pour le biomédical. Dans le cadre du programme PROFAS B+ (2019/2020) (thèse en cotutelle), de nouveaux revêtements à base de nitrure de métaux de transition ont été étudiés afin d'améliorer les propriétés d'usage des prothèses, en particulier une approche prédictive par modélisation numérique multi-échelles a été mise en œuvre.

Cette thèse a pour but d'étudier les propriétés des couches minces déposées sur une tête fémorale. Dans ce sens, la technique PVD en incidence oblique (Oblique Angle Deposition (OAD)) a été utilisée, pour étudier les microstructures colonnaires des nitrures de métaux de transition. Cette technique permet en effet de modéliser la forme de la tête fémorale, de façonner l'architecture des films, de contrôler leurs propriétés et d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de croissance. Afin de mieux comprendre le développement des colonnes, une étude expérimentale a été faite pour établir une base de référence couplée à une étude numérique. Cette étude numérique est basée sur la méthode Monte-Carlo cinétique (kMC) qui permet une modélisation efficace et prédictive de la couche en croissance (comparable à l'expérimental) et en prenant en compte les conditions expérimentales.

Les chapitres 1, 2 et 3 constituent la première partie de ce mémoire, consacrée à l'état de l'art, une présentation des techniques expérimentales, des matériaux et des outils numériques utilisés. La deuxième partie concerne les résultats des différentes études réalisées au cours de ce travail de thèse et se subdivise en deux chapitres : le chapitre 4 qui est consacré aux résultats expérimentaux et le chapitre 5 qui est lui consacré aux résultats de simulation de croissance.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres décrits comme suit :

Le chapitre 1 présente un état de l'art sur les biomatériaux et les prothèses articulaires ainsi que sur les matériaux de revêtement et les processus de revêtement dans le domaine biomédical et la croissance des nitrures de métaux de transition. La deuxième partie traite des techniques de dépôt physique en phase vapeur, en particulier la technique de pulvérisation magnétron réactive. Ensuite, une description de la technique de dépôt en incidence oblique sera présentée, notamment la configuration géométrique utilisée lors de ce travail de thèse.

Le chapitre 2 est dédié aux descriptions des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des

rayons X (DRX), la tribologie, la mesure de résistivité électrique et la méthode de la goutte posée.

Le chapitre 3 présente une description détaillée de la méthodologie numérique que l'on a appliquée lors de cette étude. Trois logiciels ont été utilisés pour simuler les trois étapes du procédé de pulvérisation.

Le chapitre 4 est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et s'articule autour de deux grands points : dans un premier temps, une comparaison des propriétés morphologiques et microstructurales des films métalliques et de nitrures appartenant au groupe IV (Zr, ZrN et TaN) est présentée. Dans un second temps, les propriétés morphologiques, tribologiques et mécaniques des multicouches ZrN/TaN/ZrN/TaN seront étudiées et comparées à celles des monocouches.

Enfin, **le chapitre 5** présente les résultats des simulations numériques de la croissance. Les résultats de l'influence des paramètres de dépôt sur l'énergie moyenne des particules et le nombre de particules arrivant sur le substrat seront d'abord exposés et comparés aux résultats expérimentaux. Dans un second temps, les résultats d'une étude comparative de la prédiction morphologique des films simulés en OAD seront présentés et comparés également aux résultats expérimentaux.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale dressant un bilan global des résultats obtenus ainsi que des perspectives pour poursuivre ce travail.

Références

[1] G. Pezzotti, K. Yamamoto, Artificial hip joints: The biomaterials challenge, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 31 (2014) 3–20. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.06.001.

[2] G. Shen, J.-F. Zhang, F.-Z. Fang, In vitro evaluation of artificial joints: a comprehensive review, Adv. Manuf. 7 (2019) 1–14. https://doi.org/10.1007/s40436-018-00244-z.

[3] D. Choudhury, J.M. Lackner, L. Major, T. Morita, Y. Sawae, A. Bin Mamat, I. Stavness, C.K. Roy, I. Krupka, Improved wear resistance of functional diamond like carbon coated Ti–6Al–4V alloys in an edge loading conditions, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 59 (2016) 586–595. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.004.

[4] S. Kurtz, K. Ong, E. Lau, F. Mowat, M. Halpern, Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States from 2005 to 2030, JBJS. 89 (2007) 780–785. https://doi.org/10.2106/JBJS.F.00222.

[5] J. Gallo, E. Gibon, S.B. Goodman, Chapter 4 - Implants for Joint Replacement of the Hip and Knee, in: S. Bose, A. Bandyopadhyay (Eds.), Mater. Bone Disord., Academic Press, 2017: pp. 119–196. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00004-5.

[6] S.B. Goodman, E. Gómez Barrena, M. Takagi, Y.T. Konttinen, Biocompatibility of total joint replacements: A review, J. Biomed. Mater. Res. A. 90A (2009) 603–618. https://doi.org/10.1002/jbm.a.32063.

[7] J.P.L. do Nascimento, M.O.A. Ferreira, R.V. Gelamo, J. Scarmínio, T.T. Steffen, B.P. da Silva, I.V. Aoki, A.G. dos Santos Jr, V.V. de Castro, C. de Fraga Malfatti, J.A. Moreto, Enhancing the corrosion protection of Ti6Al4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films, Surf. Coat. Technol. 428 (2021) 127854. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127854.

[8] J.T. Philip, J. Mathew, B. Kuriachen, Tribology of Ti6Al4V: A review, Friction. 7 (2019) 497–536. https://doi.org/10.1007/s40544-019-0338-7.

[9] F. Gao, W. Li, B. Meng, M. Wan, X. Zhang, X. Han, Rheological law and constitutive model for superplastic deformation of Ti6Al4V, J. Alloys Compd. 701 (2017) 177–185. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.096.

[10] J.N. Oliver, Y. Su, X. Lu, P.-H. Kuo, J. Du, D. Zhu, Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications, Bioact. Mater. 4 (2019) 261–270. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.09.002.

[11] W.Q. Bai, L.L. Li, R.L. Li, C.D. Gu, X.L. Wang, G. Jin, D.G. Liu, J.P. Tu, Deposition and characterization of a ZrN/Zr/a-C multilayer: Implication on bio-tribological and corrosion behaviors, Surf. Coat. Technol. 324 (2017) 509–517. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.058.

[12] G. Rosas-Becerra, I. Mejía-Caballero, J. Martínez-Trinidad, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, R. Pérez-Pasten-Borja, I. Campos-Silva, Electrochemical Corrosion Behavior of Borided CoCrMo Alloy Immersed in Hanks' Solution, J. Mater. Eng. Perform. 26 (2017) 704–714. https://doi.org/10.1007/s11665-017-2513-1.

Chapitre 1

Etat de l'art

1. Etat de l'art

Introduction

Le but de cette partie est de réunir des données bibliographiques utiles concernant la problématique de ce travail. On s'intéressera d'abord aux prothèses de hanches et de genoux. Puis, on présentera les nitrures des métaux de transition tels que TaN, ZrN et multicouches ZrN/TaN, leur structure cristalline et leurs propriétés. On décrira ensuite les modes de croissance typique mis en jeu lors de l'élaboration de couches minces, puis les procédés de dépôts PVD avec une attention particulière portée sur la technique de pulvérisation magnétron. Enfin, la technique de dépôt en incidence oblique (OAD), qui est l'outil principal sur lequel repose cette thèse, sera détaillée.

1.1. Les prothèses totales

Les maladies articulaires invalidantes et douloureuses provoquées par la dégénérescence du cartilage entourant les os surtout au niveau des hanches et des genoux nécessitent la pose d'une prothèse (i.e. arthroplastie), qui vise à rétablir la mobilité de l'articulation concernée. Le choix du matériau pour chaque composant d'un tel implant dépend de la conception, de la taille et de la résistance requise du système [1].

1.1.1. Prothèse totale de hanche (PTH)

La prothèse totale de hanche existe depuis maintenant plusieurs décennies et représente certainement une des interventions chirurgicales ayant les meilleurs taux de succès. Il s'agit du seul traitement capable de supprimer les douleurs lorsque l'arthrose est évoluée (pincement articulaire complet). Cette intervention consiste à remplacer totalement l'articulation de la hanche par la prothèse reproduisant l'anatomie initiale de l'articulation, c'est-à-dire, une bille glissant dans une demi-sphère.

La prothèse totale de hanche est constituée de deux implants (Figure I.1) : l'implant cotyloïdien au niveau du bassin et l'implant fémoral (ou tige) au niveau du fémur qui recevra la tête fémorale.

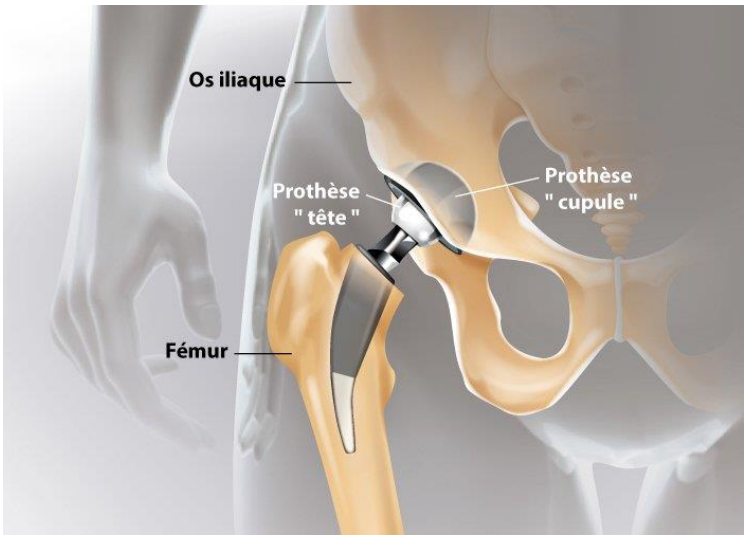


Figure I.1 : Éléments constituant une prothèse totale de hanche [3].

1.1.2. Prothèse totale de genou (PTG)

La pose d'une prothèse totale de genou (PTG ou arthroplastie totale de genou) consiste à remplacer les parties endommagées de l'articulation par des composants artificiels (Figure I.2).

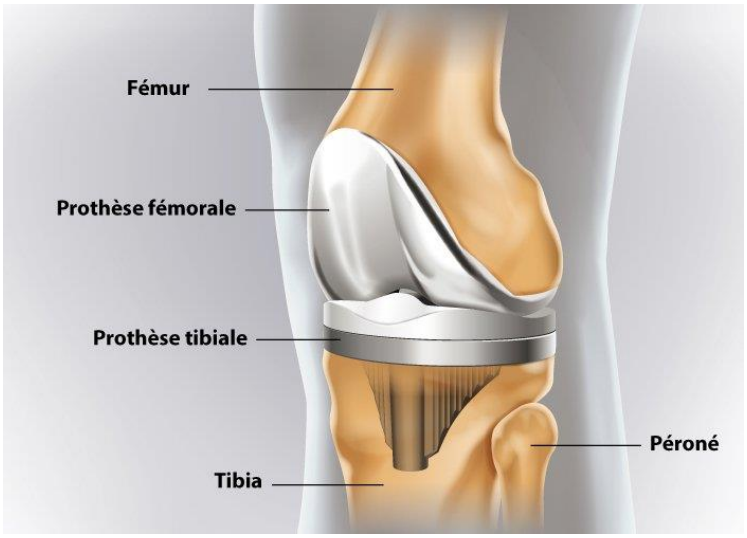


Figure I.2 : Éléments constituant une prothèse de genou [3].

Les éléments sont réalisés avec des matériaux particulièrement résistants aux contraintes mécaniques et abrasives.

1.2. Les biomatériaux utilisés dans les prothèses articulaires

Un biomatériau choisi pour une prothèse dépend de la fonction de celle-ci et de paramètres extérieurs tels que le prix de la prothèse ainsi que l'âge et l'état de santé du patient. Actuellement, les métaux et les alliages sont utilisés avec succès dans les applications biomédicales, et ils sont cruciaux pour nombre de divers dispositifs implantés, tels que les appareils orthopédiques, dentaires et cardiovasculaires [2]. L'acier inoxydable, le titane, le cobalt et leurs alliages sont largement utilisés dans la fabrication de dispositifs médicaux [2–4]. En particulier, les alliages à base de titane et cobalt–chrome sont très courants en pratique chirurgicale [5], d'où le choix de ceux-ci comme substrats. L'alliage CoCrMo présente une excellente combinaison de propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, de résistance à la corrosion et de biocompatibilité. Ces alliages ont un module d'élasticité élevé de 220 GPa, ce qui est assez similaire à celui de l'acier inoxydable (200 GPa) mais beaucoup plus élevé que celui de l'os cortical qui se situe dans la gamme de 10 à 40 GPa. En raison de ses propriétés, cet alliage est utilisé pour les implants orthopédiques, dentaires, neurologiques et cardiovasculaires [6–10]. Le titane pur et l'alliage Ti6Al4V sont largement utilisés dans les domaines biomédicaux, tels que les implants médicaux et dentaires, car ils présentent une faible densité, une excellente résistance à la corrosion et une résistance mécanique considérable. La résistance du Ti6Al4V est supérieure à celle des tissus durs et cet alliage est utilisé dans la réparation osseuse [11]. Cependant, la résistance du Ti pur n'est pas suffisante pour le remplacement osseux. Les avantages du Ti6Al4V par rapport aux alliages CoCrMo et aux aciers inoxydables sont un module d'élasticité plus faible (environ 100 GPa), mais encore trop élevé par rapport à celui de l'os (environ 30 GPa) et une biocompatibilité plus élevée [4], bien que la résistance à l'usure du Ti6Al4V soit inférieure à celle des aciers inoxydables. L'alliage Ti6Al4V est aussi utilisé pour les implants de hanche [12]. Par conséquent, la construction d'un dispositif bimétallique présente l'avantage d'une longue durée de vie. Cependant, la corrosion galvanique doit être prise en compte lors de l'utilisation de prothèses de hanche bimétalliques. Néanmoins, le test de corrosion galvanique pour les bimétalliques couplés Ti6Al4V et CoCrMo montre que cette corrosion est insignifiante. De plus, la résistance du CoCrMo à la corrosion caverneuse et par piqûres est encore améliorée par le couplage avec l'alliage Ti6Al4V [13,14].

1.3.Dégradation des prothèses

Les raisons d'une révision de prothèse sont très variables au sein d'une population de patients et évoluent dans le temps (variation de la durée et de la qualité de vie des patients). Les trois causes de révision les plus souvent rapportées sont le descellement, l'instabilité (luxation) et l'infection. Elles sont particulièrement liées à l'usure (débris polymère et métallique) et à la corrosion (ions métalliques). La libération de particules provoquées par l'usure des surfaces articulées dans les prothèses est un problème majeur. Les débris provoquent une inflammation chronique responsable de l'ostéolyse (descellement aseptique) de la prothèse. Cette complication principale est liée à l'usure du couple prothétique, en partie causée par le frottement de la tête contre la cupule. La libération de débris d'usure et leur migration dans les tissus environnants provoquent une réaction immunitaire symbolisée par l'activation des macrophages, cellules ostéoclastiques et cellules dendritiques, dont le rôle est d'ingérer (ou phagocyter) ces corps étrangers d'échelle micrométrique. Les plus volumineux (> 20 µm) entraînent la création de cellules géantes par fusion de macrophages. La bio-inertie des matériaux formant les débris d'usure met à mal les processus de phagocytose : une réaction inflammatoire apparaît et est caractérisée par la libération de cytokines et autres enzymes (Figure I.3).

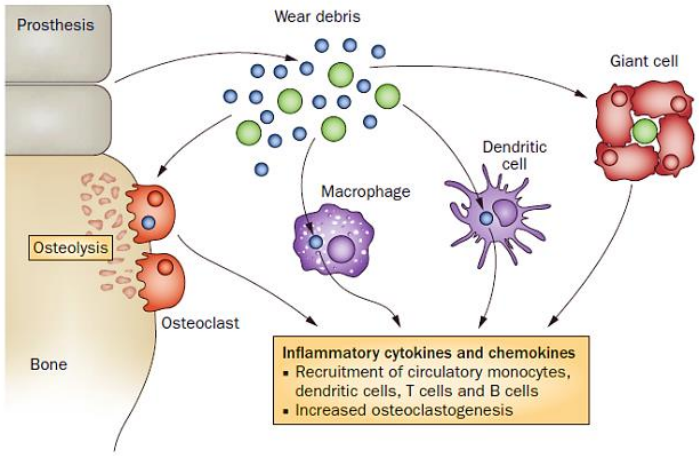


Figure I.3 : Réactions immunitaires liées à la libération de débris d'usure et à l'origine de réactions inflammatoires favorisant l'ostéolyse [15]

Ces dernières favorisent involontairement l'ostéolyse, c'est-à-dire la résorption du tissu osseux, et par conséquent la désolidarisation de l'interface os/implant. Le phénomène de la tribocorrosion a été identifié aussi comme un facteur majeur limitant la vie des prothèses articulaires de hanche et de genou.

1.4. Les biomatériaux protectifs en couches minces

Les biomatériaux sont utilisés pour remplacer physiquement les parties biologiques manquantes ainsi que les tissus durs (ou mous) blessés ou endommagés. L'objectif principal des biomatériaux utilisés pour les implants est de restaurer l'intégrité structurelle de l'os endommagé qui, à son tour, dépend d'une interaction complexe entre la conception du dispositif, les propriétés des matériaux et les exigences physiologiques [16]. Il a été montré que la résistance à l'usure et à la corrosion est l'un des problèmes majeurs concernant les biomatériaux métalliques. Cependant, l'application de revêtements est l'une des solutions utilisées pour la prévention de ces problèmes [17].

L'intérêt des revêtements de nitrures repose sur leurs propriétés favorables telles qu'une excellente résistance à la corrosion, leur dureté, leur ductilité et leur biocompatibilité. Les nitrures binaires ou ternaires des métaux de transition ont de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion, de bonnes propriétés tribologiques et sont biocompatibles [18]. Les revêtements de nitrures comme TiN, TiAlN, ZrN, TaN, NbN ou VN conviennent à l'implant en tant que revêtements protecteurs pour augmenter leur espérance de vie en augmentant leur résistance à l'usure et à la corrosion [19]. Ces dépôts de films minces à base de TMN, sont généralement élaborés par PVD.

1.4.1. Les alliages de tantale

Le tantale se montre très résistant à la corrosion par la formation spontanée au contact de l'air ambiant d'une couche d'oxyde Ta_2O_5 passivante, stable et compacte en surface du matériau massif. En effet, seuls des milieux fortement acides ou alcalins, et plus spécialement les sels capables de s'hydrolyser en acide fluorhydrique HF, se révèlent dommageables [20,21]. Par conséquent, le tantale se voit fortement exploité dans de nombreux secteurs d'applications usuelles tels que la joaillerie (montres), la métallurgie (réacteurs nucléaires), l'aéronautique, la défense (composants de missiles) et l'électronique (capacités, batteries), pour lesquels des propriétés de résistance aux hautes températures, à la corrosion et/ou à la rupture sont requises [22–24]. Son utilisation comme biomatériau est également encouragée par son excellent degré de biocompatibilité (très peu de produits de dégradation détectés, réponse immunitaire positive) et par son indéniable caractère bioactif à la fois in vitro et in vivo, notamment sur le plan osseux (initiation et croissance d'hydroxyapatite, attachement et prolifération cellulaires) [21,24–27].

L'utilisation de dépôts minces de tantale sur des substrats métalliques est intéressante car cela permet, dans ce cas, de profiter des propriétés du tantale pour certaines applications tout en n'utilisant qu'une faible quantité ce qui représente une solution économique intéressante. Pour cela, les couches de tantale doivent être adhérentes, compactes et lisses [28]. Cependant, les couches minces de tantale déposées par pulvérisation cathodique, n'ont pas les mêmes propriétés (telles que rugosité, porosité, granulométrie, etc.) que le matériau massif.

Les facteurs les plus importants pour des revêtements bio-conformes sur les implants médicaux sont la rugosité des films minces déposés [29,30], le coefficient de frottement du système [31,32], la résistance de contact interfacial (ICR) [33], la force adhésive des contacts à l'échelle nanométrique [34] et les composantes de mouillabilité [35]. De plus, comme le rapportent Maeng [36] et Evgeny [37], l'augmentation de la rugosité des films déposés peut conduire à une augmentation du taux de corrosion qui affecte de manière significative à la fois l'adsorption de protéines et la réponse cellulaire dans les applications biomédicales [29].

La pulvérisation magnétron est un processus bien établi pour produire des revêtements de tantale. La rugosité des revêtements déposés par pulvérisation magnétron est affectée par les paramètres tels que l'angle de dépôt [38], la pression de travail, la puissance appliquée à la cible [39], la température de dépôt [40,41] et ainsi de suite.

Les couches minces de Ta peuvent former soit la phase métastable β-tétragonale caractérisée par sa haute résistivité, soit la phase α-cubique (cfc) (thermodynamiquement stable) [42] avec une conductivité électrique supérieure et une fragilité inférieure à celle de la phase β-Ta. Par conséquent, la phase α est généralement préférable pour les applications demandant une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. La formation de la phase α ou β-Ta dans les couches minces a été très discutée dans la littérature. Il a été constaté que le substrat et l'épaisseur du film jouent un rôle important car, dans certains cas, la nature du substrat peut influencer l'orientation cristallographique de l'une ou l'autre phase. Différentes raisons semblent être responsables de ce comportement : la différence du réseau cristallin entre le substrat et la phase de croissance [42–44], la présence d'oxygène dans la chambre de pulvérisation [45], la température du substrat [46], l'orientation cristallographique du substrat [43,47], la composition chimique du substrat [44] et les contraintes résiduelles du dépôt [48].

Les travaux de Wang *et al.* [49] ont montré que l'incorporation d'azote dans des couches de tantale forme du TaN qui est utilisé comme barrière de diffusion de cuivre dans les structures Cu-TaN-p+n, ce qui augmente la stabilité de la structure jusqu'à 700°C. Le nitrure de tantale

possède des propriétés mécaniques très intéressantes. Il a été utilisé depuis les années quarante comme matériau biomédical en orthopédie grâce à sa grande résistance à la corrosion. Le film de nitrure de tantale en particulier attire de plus en plus l'attention pour ses résistances (mécanique, à la corrosion…) en couche mince, les barrières de diffusion en microélectronique [27,46,50–54], ainsi que des revêtements de protection de surface. Des travaux sur les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des films de TaN, indiquent son application potentielle comme revêtements durs [55,56]. Cependant, l'ensemble des résultats publiés pour TaN sont beaucoup moins nombreux que ceux concernant d'autres nitrures, tels que TiN et CrN.

En PVD, la structure du nitrure de tantale dépend du débit d'azote utilisé lors de la croissance de la couche et montre une variété de solutions composées. De nombreux travaux se sont concentrés sur la microstructure des films de TaN en contrôlant le débit de N_2. Shin a proposé une carte de phase fonction de la température et de la fraction d'azote dans le mélange gazeux en étudiant des films de TaN_x en série [57]. Salamon a construit une carte de phase de TaN_x à partir de films de TaN pulvérisés et recuits [58]. Zaman a déposé des films de TaN à un taux de N_2 variant de 3 à 25 % : du FCC TaN (de 25 à 10 % de N_2) a été obtenu alors qu'un FCC TaN très texturé a été observé pour 7 % de N_2 [59]. Koller *et al.* [60] ont étudié la microstructure et les propriétés mécaniques des couches minces de TaN par rapport à la pression partielle d'azote en DCMS, DCMS pulsé et HiPIMS. Les revêtements TaN obtenus présentent plusieurs phases. Les couches monophasées métastables de TaN_x B1 avec x variant de 0,94 à 1,37 montrent une diminution de la dureté H et du module d'élasticité E [61]. Li a déposé des films de TaN_x avec x compris entre 0 et 1,67 ; la dureté et le module d'élasticité diminuent de manière synchrone avec l'augmentation de P_{N2} [62].

La structure de phase des couches minces de TaN_x évolue de Ta_2N vers ε-TaN, puis vers δ-TaN (Figure I.4), ce qui se traduit par la diminution de la dureté avec le débit de N_2 passant de 10 à 25 % [63].

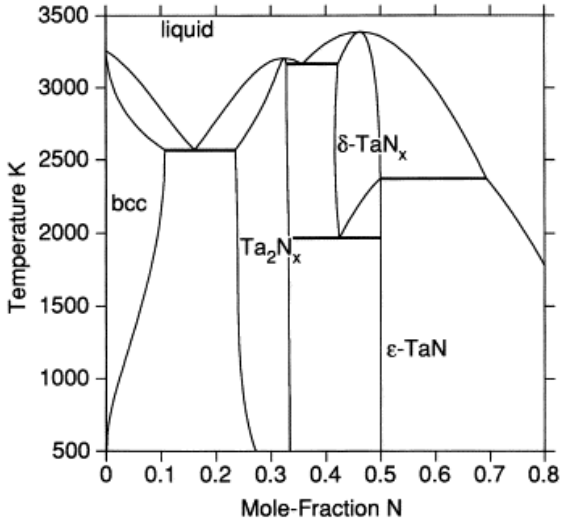


Figure I.4 : Diagramme de phase Ta–N [65].

Par ailleurs, Bernoulli *et al.* [42] a montré que des films de TaN_x avec un rapport Ta/N inférieur à 45 % montrent une phase FCC-TaN de 20 à 70 % de N_2. La plupart d'entre eux ont un phénomène commun selon lequel les films maintiennent une seule phase δ-TaNx avec une structure FCC pour une large gamme de débits de N_2 [64].

En résumé, les structures des revêtements de TaN préparés par PVD dépendent de la technique de dépôt et des paramètres du procédé. C'est spécifiquement le cas pour le contrôle des gaz de pulvérisation où les revêtements peuvent être réalisés avec des caractéristiques nanocristallines et amorphes [66].

1.4.2. Les alliages de zirconium

Le nitrure de zirconium (ZrN) est également une classe importante de matériaux céramiques, il possède de nombreuses particularités avantageuses qui le rendent compatible aux matériaux d'implants orthopédiques, notamment grâce à une excellente résistance à la corrosion, une excellente stabilité chimique, une résistance à la traction élevée, une bonne biocompatibilité et une résistance à l'usure plus élevée que le revêtement de TiN [67–71]. Les revêtements ZrN présentent d'excellentes propriétés mécaniques ; les valeurs du module d'élasticité (E) sont comprises entre 260 GPa et 330 GPa [72,73] et la dureté (H) varie de 13 [73] à 30 GPa [72]. Les propriétés mécaniques et les performances tribologiques des revêtements de ZrN sont étroitement liées à la microstructure et au flux d'azote utilisé pendant le dépôt [72]. Un taux d'usure spécifique de l'ordre de 10^{-7} (mm^3/N.m) a été rapporté [73,74]. Généralement, le TMN avec une stœchiométrie différente de 1 présente une seule structure de type NaCl sur une large

gamme de composition ; le rapport azote/métal affecte les propriétés structurales, électriques et mécaniques [64,75].

Le diagramme de phase du système Zr-N en fonction de la température et du pourcentage d'azote est représenté sur la figure I.5.

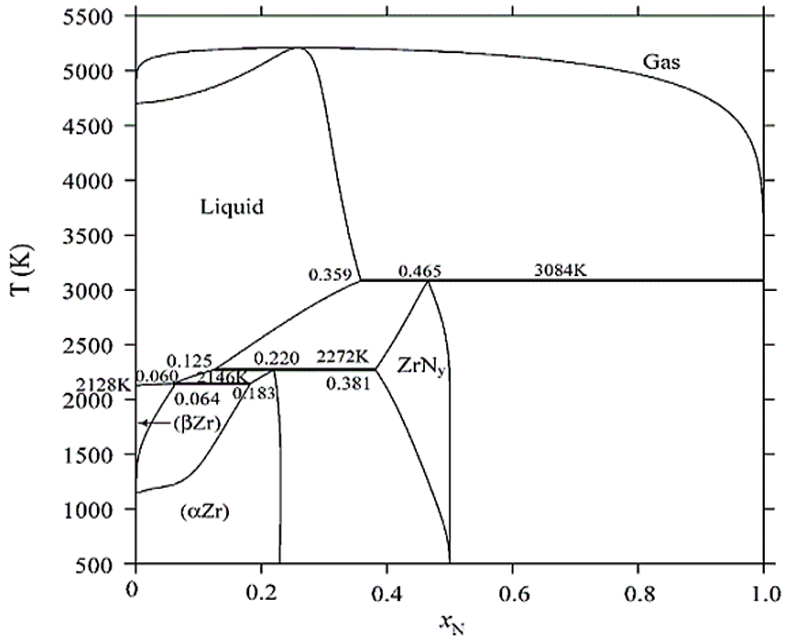


Figure I.5 : Diagramme de phase Zr–N à 101.325 Pa en fonction du pourcentage d'azote et de la température [76].

Le système Zr-N présente les phases solides suivantes : la solution solide de N dans CC-Zr, notée (βZr), la solution solide de N dans HC-Zr, notée (αZr), le composé défini non stœchiométrique CFC, noté ZrN_y.

Le tableau I.1 résume les phases solides présentes et leur concentration en azote.

Phase	Prototype de structure	Concentration en azote (% at.)
(βZr)	W	0-24.7
(αZr)	Mg	0-5.0
ZrNy	NaCl	40-50

Tableau I.1 : Structures cristallines des phases (βZr), (αZr) et ZrN_y dans le système Zr-N [76].

Le ZrN a été utilisé dans un large éventail d'applications et a attiré l'attention pour la mise en œuvre de nouveaux matériaux et traitements de surface dans les processus de production de plusieurs secteurs industriels [77].

1.4.3. Typologie de revêtements

Les revêtements durs échouent principalement en raison d'une charge chimique ou mécanique excessive ou de la combinaison des deux. Dans de nombreux cas, leur durée de vie est déterminée par la fragmentation due à une faible dureté. Par conséquent, l'amélioration des performances tribologiques peut être obtenue en augmentant la résistance à la rupture du revêtement tout en conservant sa dureté ou vice versa. Une approche possible consiste à remplacer les revêtements monocouches par des multicouches. Chaque revêtement est obtenu par le dépôt alterné de deux ou plusieurs matériaux mécaniquement et/ou chimiquement différents. La structure multicouche agira comme un inhibiteur de fissures et ainsi la résistance à la rupture est augmentée. Cet effet peut être le résultat de différents mécanismes tels que la déflexion de la fissure aux interfaces faibles [78], le blindage du fond de fissure par déformation plastique en combinaison avec les interfaces fortes [79,80], une répartition favorable des contraintes résiduelles [81], une déflexion de fissure due à de grandes différences de force de cohésion entre les couches adjacentes [82] et à des différences de propriétés élastiques et/ou morphologiques entre les couches adjacentes [82]. De plus, les propriétés de la surface peuvent être améliorées par le dépôt de couches qui ont séparément différents types d'effets, tels que la protection contre la corrosion et l'usure, l'isolation thermique, la conductivité électrique, la barrière de diffusion et l'adhérence au substrat [83]. Les revêtements multicouches présentent des avantages significatifs par rapport aux revêtements monocouches déposés dans des conditions similaires, notamment :

- L'augmentation de la dureté qui améliore la génération de dislocation et la résistance à leur propagation.
- La relaxation de la tension du revêtement provoque une réduction de l'accumulation de contraintes de compression qui augmentent avec l'épaisseur de la monocouche,
- De meilleures propriétés tribologiques grâce à une meilleure adhérence entre le revêtement et le substrat, le dépôt périodique limite la croissance des grains colonnaires.

Tous ces avantages conduisent à la minimisation du délaminage et de la rupture fragile dans les revêtements monocouches [84]. Plusieurs revêtements multicouches pour des applications biomédicales sont proposés dans la littérature notamment des alternances de couches métalliques/céramiques ou céramiques/céramiques.

1.5. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

La pulvérisation cathodique magnétron est utilisée dans de nombreuses applications. Elle repose sur la génération d'un plasma permettant le bombardement de la cible par des ions, ce qui provoque la pulvérisation d'atomes métalliques. Les atomes pulvérisés vont par la suite se déplacer dans l'atmosphère de l'enceinte et se condenser sur la première surface qu'ils vont rencontrer (substrat compris). Le champ magnétique appliqué augmente la longueur de chemin des électrons primaires et secondaires et les pousse à être piégés dans une région localisée proche de la cathode. Ces électrons jouent un rôle important dans le maintien du plasma et augmentent la probabilité de collision entre des atomes ionisés et des électrons. Cette grande efficacité d'ionisation entraîne une augmentation de la densité de courant ionique appliquée à la cathode, qui est proportionnelle au taux d'érosion de la cible.

1.5.1. Le Plasma

Un plasma est constitué de nombreuses espèces chimiques qui diffèrent par leurs charges et leurs masses, on distingue :

- Les électrons : ils constituent le véritable moteur de la décharge électrique grâce à leur rôle dans les réactions produites dans le plasma. Ils suivent les variations du champ électrique sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que celles des ions grâce à leur faible masse. Leur grande mobilité fait des électrons les responsables de la conductivité des plasmas. Plusieurs paramètres influent sur leur comportement et leur énergie tels que la nature du gaz, la pression de travail et la puissance électrique de la décharge.
- Les neutres (espèces atomiques et fragments moléculaires) : dans les plasmas froids, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules contenues dans le plasma. Ils présentent une concentration environ 100 fois plus grande que celle des ions. À basse pression, ils réagissent peu entre eux. Ils sont responsables de la formation des dépôts solides. Les neutres peuvent être des atomes simples (les atomes métalliques pulvérisés des cibles, H, O, …) ou des édifices moléculaires plus complexes comme les radicaux de la chimie traditionnelle (CH_3, CH_2, CH, …). Ils réagissent, au bout d'un temps assez court, avec d'autres molécules ou avec les parois de l'enceinte.
- Les photons : émis par la désexcitation des états électroniques excités, les photons possèdent des longueurs d'onde caractéristiques des espèces émissives, et sont donc des porteurs d'information sur la composition du plasma.

- Les ions : ils sont en général de composition chimique simple et peuvent être multichargés en fonction de la puissance appliquée. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'argon et en appliquant une décharge électrique, on peut avoir des ions Ar^{+}, Ar^{2+} ou Ar^{3+}. Ils existent principalement sous forme d'ions positifs, mais dans le cas des gaz électronégatifs (oxygène, halogènes...) on peut aussi avoir des ions négatifs. Ils présentent un comportement très différent de celui des électrons à cause de leur masse importante et donc de leur faible mobilité. Attirés par le champ électrique négatif de la cible, les ions entrent en collision avec la surface de celle-ci. Il en résulte plusieurs effets cinématiques (Figure I.6) :
    - Réflexion des ions et des atomes neutres.
    - Émission d'électrons secondaires injectés vers le plasma.
    - Éjection des atomes de la cible.
    - Implantation d'ions argon dans la cible.
    - Changement de la topographie de la surface de la cible, due à l'érosion.

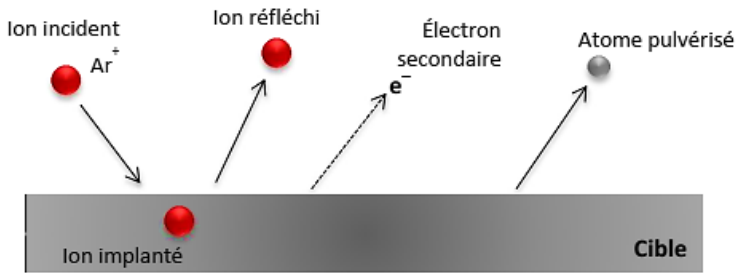


Figure I.6 : Interactions des ions avec la cible.

Avec les cas suivants :

1. *Ei* < *Es* : *Ei* n'est pas suffisante pour éjecter les atomes de la cible. L'interaction conduit à des échanges électroniques par transitions résonantes et transition Auger.
2. *Ei* ≈ *Es* : *Ei* est suffisante pour éjecter des atomes, mais elle ne peut pas provoquer de collisions en cascade.
3. *Ei* > *Es* : dans ce cas, l'énergie de l'ion incident est assez élevée pour provoquer des collisions multiples. C'est le régime principal de la pulvérisation cathodique (régime de cascades linéaires).

Avec Ei est l'énergie d'ionisation et Es est l'énergie de seuil.

1.5.2. Rendement de pulvérisation

Le phénomène de pulvérisation est caractérisé par le rendement de pulvérisation S défini comme étant égal au rapport du nombre d'atomes pulvérisés N_p sur le nombre d'ions incidents N_+ :

$$S = \frac{N_p}{N_+} = \frac{Nombre\ d'atomes\ éjectés}{Nombre\ d'ions\ incidents}$$

Le rendement de pulvérisation dépend principalement des facteurs suivants :

- Du gaz utilisé : plus son numéro atomique est élevé, plus il est efficace.
- De l'énergie des ions qui dépend directement de la tension de la cible. Plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il pulvérisera d'atomes.
- Du matériau bombardé : plus la chaleur latente de sublimation des atomes de la cible sera faible, plus le rendement de pulvérisation sera élevé.

1.5.3. Libre parcours moyen

En se déplaçant dans l'atmosphère de l'enceinte, chaque atome subit plusieurs collisions et change de direction. Il décrit alors une trajectoire aléatoire comme le montre la figure I.7.

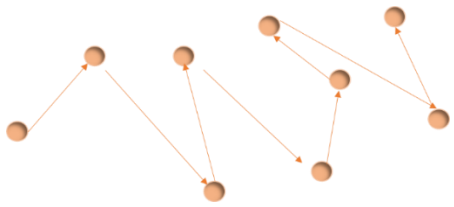


Figure I.7 : Trajectoire fictive décrite par une particule par suite de nombreuses collisions dans l'atmosphère de l'enceinte.

La distance moyenne parcourue par cet atome entre deux collisions successives est appelée le libre parcours moyen. Pour une molécule de gaz de diamètre d, à la pression P et à une température T, le libre parcours moyen « λ » est calculé par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma P}(m)$$

Avec, k_B la constante de Boltzmann (1,38 10^{-23} J/K), σ la section efficace de collision ($\pi.d^2 m^2$, ou d^2(diamètre de la molécule), m^2(aire d'une tranche)), P la pression (Pa) et T la température (Kelvin).

La pression exerce une influence directe sur le libre parcours moyen. En effet, quand la pression augmente, la densité de gaz augmente. La probabilité qu'un atome rencontre des atomes du gaz résiduel augmente et par conséquent le libre parcours moyen diminue.

Le tableau I.2 représente les valeurs du libre parcours moyen pour un gaz composé d'atomes d'argon (de diamètre 71.10^{-12} m) à une température de 300 K, pour différentes valeurs de pression totale.

Pression (Pa)	λ (cm)
10^{-2}	462
10^{-1}	46,2
1	4,62
10	0,462
100	0,0462

Tableau I.2 : Variation du libre parcours moyen avec la pression.

En PVD, la pression de travail de quelques dixièmes de Pascals conduit à avoir des libres parcours moyens de l'ordre de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres.

1.5.4. Mode réactif

Pour élaborer des couches minces de nitrures de métaux de transition, il faut faire appel à la technique de pulvérisation réactive. Dans l'enceinte de dépôt, un mélange d'argon (Ar) et d'un gaz réactif est utilisé [85]. Suite à l'introduction de ce gaz réactif, des composés Me_xR_y (Me : métal, R : gaz réactif) [86–88] dérivés des métaux purs peuvent être élaborés : on utilise de l'oxygène (O_2) pour déposer des oxydes, de l'hydrogène (H_2) pour déposer des hydrures, de l'azote (N_2) pour déposer des nitrures, de l'hydrogène sulfuré (H_2S) pour déposer des sulfures, etc. Dans notre cas, l'azote est utilisé comme gaz réactif pour synthétiser nos couches minces. Le processus de pulvérisation magnétron réactive est très complexe à mettre en œuvre, car il implique un certain nombre de paramètres interdépendants et des phénomènes non linéaires et d'hystérèses sont couramment observés au niveau des caractéristiques courant-tension de cible et de la pression partielle en fonction du débit de gaz réactif.

L'exemple donné est la courbe d'hystérésis mesurée lors de la pulvérisation de la cible métallique de Ta en présence d'un plasma Ar+N_2. La figure I.8 illustre la variation de la pression partielle du gaz réactif N_2 en fonction du débit de gaz réactif.

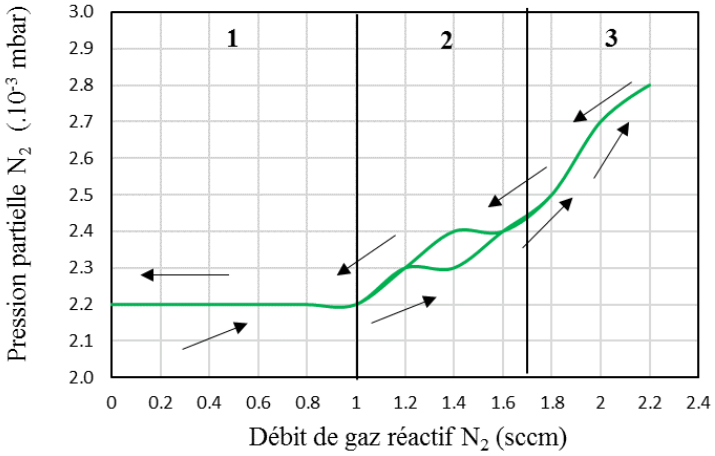


Figure I.8 : Profil caractéristique de la pression partielle du gaz réactif N_2 dans le cas de la pulvérisation réactive pour le système TaN.

Dans cet exemple, les autres paramètres de dépôt sont fixes. La courbe se décompose en trois zones distinctes et présente un cycle d'hystérésis.

Dans la région 1, lorsque le débit d'azote est faible, la majeure partie du flux est adsorbée par les parois et la surface de la cible sans qu'elle ne soit empoisonnée. Les atomes d'azote à la surface de la cible sont repulvérisés et la cible reste essentiellement métallique.

La région 2 représente le cycle d'hystérésis. Dans cette région, l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif commence à être importante, ce qui entraîne une saturation partielle des parois de l'enceinte et de la surface de la cible. Cette région est la zone de transition entre le mode métallique et le mode composé.

Au-delà d'un certain débit d'azote (région 3), les parois de l'enceinte deviennent complètement saturées et l'augmentation du débit d'azote se traduit par une augmentation de la pression partielle. La cible devient totalement contaminée et recouverte du composé réactif (MeN dans le cas des TMN). On parle alors d'un régime composé (ou mode empoisonné), régime qui s'accompagne généralement d'une chute de la vitesse de dépôt. C'est généralement dans cette zone que l'on obtient des films stœchiométriques, i.e. dont le ratio Me/N~1 [87].

Ce phénomène d'hystérésis est dû à une compétition entre la pulvérisation de la cible (Ta) et l'adsorption du gaz réactif (N_2) à sa surface. L'étendue et l'amplitude de la région d'hystérèse

dépend de nombreux paramètres, comme la vitesse de pompage de l'enceinte, les dimensions de la cible, la réactivité du métal vis-à-vis du gaz réactif, et de la variation du rendement électronique secondaire du métal comparativement à celui du composé MeN [89].

1.6. Croissance et microstructure des films élaborés par dépôt PVD

Lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, les atomes pulvérisés migrent d'un site d'adsorption à un autre avant d'être réévaporés ou d'être chimisorbés. Ils forment des clusters dans un premier temps, puis des îlots, pour ensuite coalescer et donner naissance à ce qui est appelé la couche mince proprement dite. Plusieurs paramètres peuvent influencer les modes de croissance des couches. Certains concernent le procédé d'élaboration, telles que la température du substrat, la pression de travail, la puissance appliquée à la cible…, d'autres concernent les matériaux mis en jeu (matériaux déposés et substrats) [90]. Nous décrirons, dans ce paragraphe, les mécanismes de croissance des couches minces en envisageant deux approches. La première est basée sur le bilan d'énergie du système substrat-couche et est une approche générale pour la plupart des procédés de dépôt par voie sèche. La deuxième, employée par la PVD, est basée sur le rapport température/pression décrit par Thornton [91,92].

1.6.1. Modes de croissance

Dans cette approche, on distingue trois modes de croissance selon les énergies de surface relatives du film et du substrat (Figure I.9) :

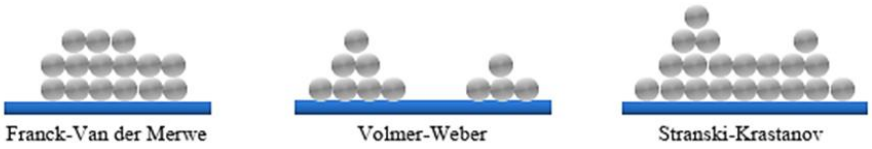


Figure I.9 : Les trois modèles de la croissance d'une couche mince.

- La croissance bidimensionnelle ou de type Franck-Van der Merwe : elle se produit lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des atomes est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance.

- La croissance tridimensionnelle ou de type Volmer-Weber : cette croissance est favorisée lorsque les énergies de liaison entre le dépôt et le substrat sont faibles. Des petits groupes d'atomes distincts se forment par nucléation sur la surface du substrat. D'autres atomes les rejoignent pour former des îlots qui grossissent et coalescent pour former une couche continue.

- Le troisième mode est une combinaison entre les deux modes de croissance précédents. Ce mode est dit de type Stranski-Krastanov : la croissance commence sous forme bidimensionnelle et devient tridimensionnelle après une ou plusieurs monocouches.

1.6.2. Modèle de Thornton

La mobilité des atomes adsorbés à la surface (adatomes) croît avec l'augmentation de la température du substrat. Quand la température augmente, la coalescence des clusters est plus facile et la couche formée est plus dense. La pression dans l'enceinte de dépôt influe sur l'énergie des particules incidentes. Ainsi, à forte pression, une diminution de mobilité des adatomes conduit à des couches moins denses.

En se basant sur le modèle proposé par Movchan , Demchishin et Barna [93,94] (Figure I.10-a), Thornton [92] a proposé un modèle plus complet représentant un diagramme de zones microstructurales pour la morphologie de croissance de couches minces en fonction du rapport entre la température de dépôt (T) et la température de fusion du matériau déposé (T_f) et de la pression du dépôt.

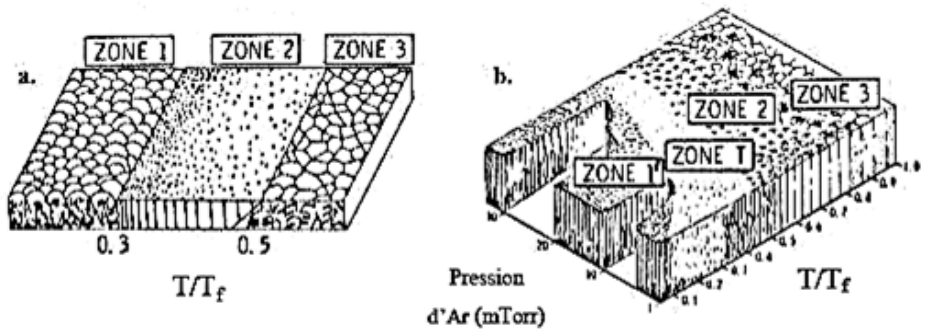


Figure I.10 : (a) Diagramme de zones proposé par Movchan et Demchisin en fonction de la température en évaporation [93], (b) Diagramme proposé par Thornton en fonction de la température et de la pression en pulvérisation [92].

La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume sur la morphologie des couches obtenues, via des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique. Dans son modèle, Thornton fait apparaître quatre zones (Figure I.10-b) :

- **Zone 1** : elle est définie pour $T/T_f < 0,3$, la faible température limite la mobilité des adatomes. Les îlots croissent normalement au plan du substrat dans le sens du flux des atomes pulvérisés. Il en résulte une structure colonnaire avec des espaces vides entre les

colonnes. Aux fortes pressions de dépôt, des atomes d'argon peuvent être adsorbés sur la surface du substrat, ce qui limite la diffusion de surface et conserve cette structure pour des valeurs de T/T_f plus élevées. À basse pression, au contraire, l'énergie des espèces incidentes permet de former des couches plus denses à de plus faibles rapports T/T_f.

- **Zone T** : zone de transition qui apparaît pour un rapport de températures supérieur à celui de la zone 1. La mobilité des adatomes augmente de manière significative ce qui améliore leur diffusion en surface. Les espaces entre les colonnes sont plus remplis. Il en résulte une structure colonnaire fibreuse séparée par des joints de grain et une surface très peu rugueuse.

- **Zone 2** : elle est obtenue pour T/T_f compris entre 0,3 et 0,5. La mobilité des adatomes est élevée. La structure représente des grains colonnaires.

- **Zone 3** : elle est présente pour les températures les plus élevées ($0,5 < T/T_f < 1$). La diffusion volumique des adatomes est prépondérante grâce à leur grande mobilité. La relaxation et la recristallisation engendrent une structure très compacte formée de grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours exactement selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau déposé et les conditions de dépôt (puissance appliquée, distance cible-substrat, géométrie de l'enceinte…), les différentes zones peuvent se trouver décalées. Il peut également y avoir des variations dans l'étendue de ces domaines.

Messier *et al.* [95] rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans ce diagramme, toujours en fonction de T/T_f, mais en remplaçant l'influence de la pression par celle de la polarisation du substrat, qui permet d'agir sur l'énergie et la directivité des espèces déposées, sur des films de TiB_2, WO_3, BN ou encore SiC. Ils parviennent ainsi à un nouveau diagramme de zones. De la même manière, divers auteurs ont développé des modèles de diagrammes de zones, prenant en considération l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans les films déposés ou les évolutions de texture des films [96].

1.7. Couches minces réalisées par OAD

Depuis l'apparition de la technologie des couches minces, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de la structure du film pour contrôler ses propriétés physiques. Plusieurs avancées

technologiques ont été atteintes en termes de morphologie de surface et de microstructure du film. La technique du GLAD (glancing angle deposition), signalée pour la première fois il y a plus de cent ans [97–99] a été l'une des techniques employées pour contrôler la microstructure des couches minces. L'autre terminologie utilisée, plus générale, est OAD (oblique angle deposition). Plusieurs études entre les années 50 et 70 ont porté sur les couches minces à microstructure colonnaire inclinée et les facteurs contrôlant son développement [97,100,101]. Cette technique permet également d'obtenir des propriétés anisotropes, qui sont directement associées à l'effet microstructural dû aux conditions de dépôt obliques et non pas à un effet secondaire de non-uniformité ou de génération de contraintes dans le film. La technique a été initialement démontrée en 1995 [102]. Alors que l'intérêt pour le procédé OAD s'est rapidement accru par rapport aux films préparés sous incidence normale, les films déposés sous incidence oblique présentent des propriétés particulières. Dès lors, elle a joui d'une popularité croissante au sein de la communauté universitaire et industrielle. De nos jours, elle fait partie des techniques PVD les plus utilisées pour fabriquer des nano-objets destinés à des applications dans plusieurs domaines industriels.

1.7.1. Principe de l'OAD

Cette technique fournit une méthode simple pour concevoir diverses colonnes nanostructurées ou architectures en utilisant des processus répandus, tels que la pulvérisation ou l'évaporation. La technique OAD repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat.

Au cours du dépôt de film conventionnel, le flux de vapeur atomique se condense sur un substrat perpendiculaire avec une surface plane pour former un film mince ; le film déposé est dense ou poreux, amorphe ou cristallin selon les paramètres de dépôt. En OAD, le substrat est incliné selon différents angles θ par rapport à son support supposé parallèle à la cible (Figure I.11), créant ainsi un angle oblique dans la géométrie du dépôt.

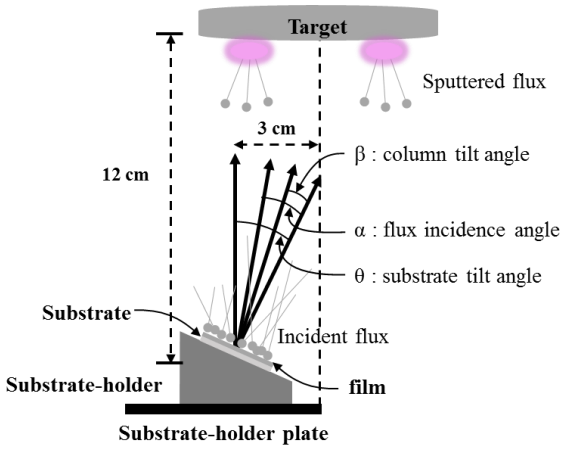


Figure I.11 : Schéma de principe de la technique OAD utilisée dans ce travail [103].

Les adatomes pulvérisés arrivent avec un angle α par rapport à la normale de la surface puis se condensent sur le substrat incliné. Ils forment spontanément des germes microscopiques (Figure I.12(a)). Les adatomes suivant sont interceptés par des nanocolonnes en croissance, qui forment un angle β par rapport à la normale à la surface. Les germes se développent en colonnes inclinées vers la source de vapeur en raison de l'ombrage balistique (zones grises) qui empêche la vapeur entrante de se condenser dans les régions derrière les colonnes (Figure I.12(b)).

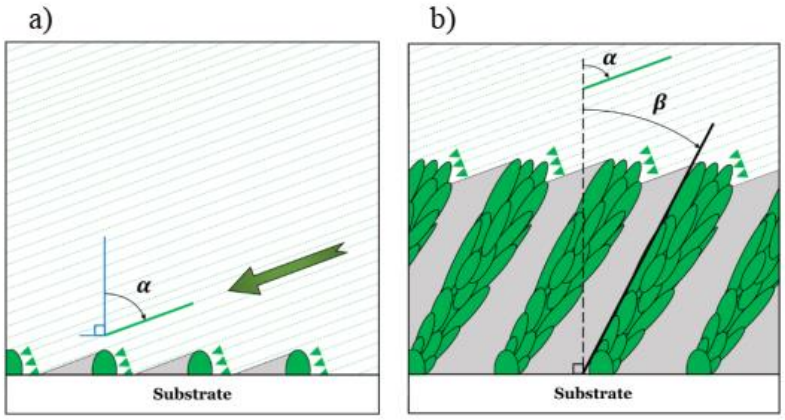


Figure I.12 : Vision conceptuelle de la croissance du film dans le processus OAD [104].

La dépendance de l'angle d'incidence des colonnes β en fonction de l'angle d'incidence des adatomes a fait l'objet de nombreuses études pour d'autres systèmes depuis quelques décennies [100,107]. Les modèles les plus fréquemment utilisées sont celui de Tait et la règle des tangentes :

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1-\cos(\alpha)}{2}\right),$$

$$\tan\beta = \frac{\tan\alpha}{2}$$

Le paramètre important en OAD, pilotant la microstructure inclinée du film est la direction du flux incident des espèces déposées à la surface du substrat. Il est défini par l'angle α formé par la normale au substrat et la direction du flux (Figure I.11). L'angle α peut varier entre 0° (incidence normale) et 90° (parallèle au substrat). Cet angle qui est de toute évidence différent de l'angle d'inclinaison du substrat θ dépend de plusieurs paramètres : la taille et la forme de la cible, la pression dans l'enceinte, la position et l'orientation du substrat par rapport à la cible. Si l'angle d'inclinaison du substrat θ est assez simple à déterminer, l'angle d'incidence du flux α ne peut être déterminé avec précision qu'avec la simulation. Une représentation graphique de ces règles est présentée sur la figure I.13.

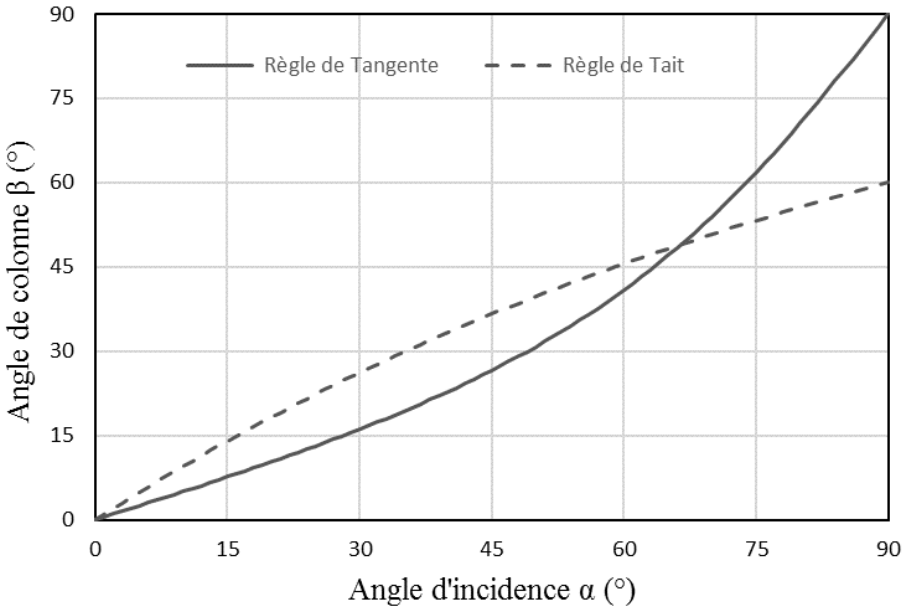


Figure I.13 : Représentation graphique de la règle de Tait et de la règle des tangentes reliant les angle α et β.

Le processus OAD peut être utilisé en mode dynamique en employant une rotation du substrat pendant le dépôt. La direction apparente de la vapeur est modifiée et donc la direction de croissance de la colonne peut être contrôlée. Dans ce cas, des architectures de films plus complexes comme des structures en spirale, en zigzag ou en nano-tiges peuvent être conçues et développées [105–109].

1.7.2. Microstructure des films

Grâce à leur porosité, leur texture et leurs propriétés anisotropes dédiées, les couches minces nanostructurées obtenues par OAD ont été utilisées dans de nombreux domaines. Les revêtements OAD sont largement utilisés en optique, grâce à leur capacité à contrôler la structure des couches minces à une échelle pertinente pour des applications en optique [110–112]. Plusieurs chercheurs ont élaboré des revêtements optiques OAD basés sur le contrôle de l'orientation de l'anisotropie optique et ainsi l'indice de réfraction en changeant l'angle α. Parmi les applications optiques, on peut citer les films conducteurs transparents biréfringents [113], les dispositifs luminescents [114], les filtres optiques [115] et les cristaux photoniques 3D, où le matériau est précisément structuré pour former un réseau cristallin diélectrique 3D [116].

De plus, les couches minces OAD peuvent être utilisées pour des applications de détection grâce à leur morphologie contrôlée et porosité élevée. On les retrouve ainsi dans les domaines de l'électrique [117], de l'optique [118], des gaz [119] et capteurs de pression mécaniques [120]. De nombreux autres domaines, dont les applications en catalyse [121], les applications énergétiques [122], les matériaux magnétiques [123], en microélectronique [124], en imagerie en phase neutronique [125] et les dispositifs nanomécaniques [126] font appel à des couches minces réalisées par OAD.

1.7.3. Propriétés mécaniques

La détermination des propriétés mécaniques de ces films minces structurés a été principalement réalisée par nanoindentation en tant que technique statique. Parmi les travaux de la littérature, nous pouvons citer celles réalisées sur des multicouches TiO_2-SiO_2 de microstructures différentes [127] : couches minces de TiO_2 en colonnes inclinées et multicouches en zigzag [128,129], colonnes inclinées de TiAlN [130] ou encore multicouches en zigzag de Cr [131,132]. Gaillard *et al.* [133] ont montré que le module de Young réduit des revêtements de barrière thermique en zircone stabilisée à l'yttria (YSZ) est étroitement lié à leur microstructure colonnaire. A partir de ces références, la nanoindentation conduit simplement à un module d'élasticité global qui dépend des modules d'élasticité dans les trois directions.

1.7.4. Orientation cristallographique

Un matériau polycristallin est composé de cristallites réparties dans le matériau en fonction du processus d'élaboration. L'orientation préférentielle générée au cours du processus peut influencer les propriétés mécaniques et physiques. Lors du dépôt d'un film mince par pulvérisation magnétron à incidences normales ($\theta = 0°$), une structure polycristalline avec une

orientation peut être obtenue dans la zone T ou la zone 2 (Figure I.14) du modèle de zone de structure étendu (SZM) de Thornton [134].

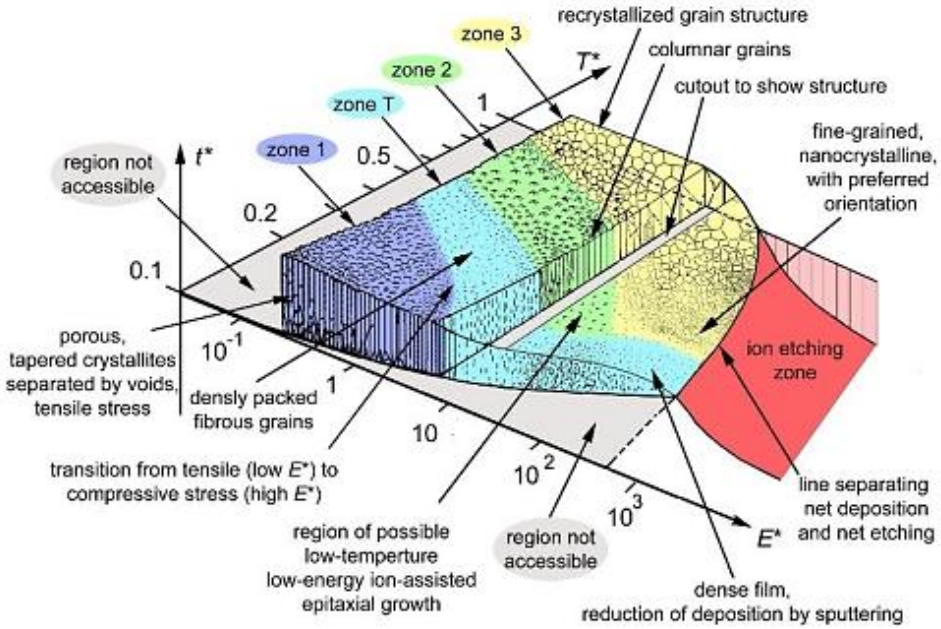


Figure I.14 : Diagramme de zone de structure applicable au dépôt énergétique. Le lecteur doit éviter de lire des valeurs ou des prédictions spécifiques car les valeurs réelles dépendent du matériau et de nombreuses autres conditions [40].

Différentes cristallites avec une orientation aléatoire hors du plan vont germiner. Certaines cristallites vont envahir les autres en raison d'une anisotropie et d'un taux de croissance qui dépend de l'orientation cristallographique. Ce phénomène d'évolution conduit à une seule orientation cristallographique hors plan avec des colonnes à facettes. Cet alignement hors-plan préférentiel correspond soit à la direction de croissance géométriquement la plus rapide dans la structure de la zone T, soit au plan d'énergie de surface la plus faible dans la zone de structure 2 (Figure I.14) [135].

Dans un dépôt oblique, le même phénomène que celui montré pour la structure de la zone T au dépôt normal apparaît où les cristallites avec les facettes les plus inclinées vont envelopper les autres cristallites. Les cristallites aux facettes les plus inclinées correspondent à celles ayant la direction de croissance la plus rapide perpendiculaire au substrat [135]. Cependant, l'inclinaison des colonnes ne peut se développer dans la structure de la zone 2 en raison de la présence de la recristallisation et de la diffusion surfacique élevée, qui néglige l'effet d'ombrage et donc le dépôt balistique (β = 0°).

D'autre part, des films minces polycristallins bi-axialement alignés peuvent être obtenus en OAD. De tels films minces ont non seulement une orientation préférentielle hors du plan mais également un alignement selon une direction parallèle à la surface du substrat dit dans le plan d'alignement. La figure I.15 présente les différentes orientations, dont la texture biaxiale.

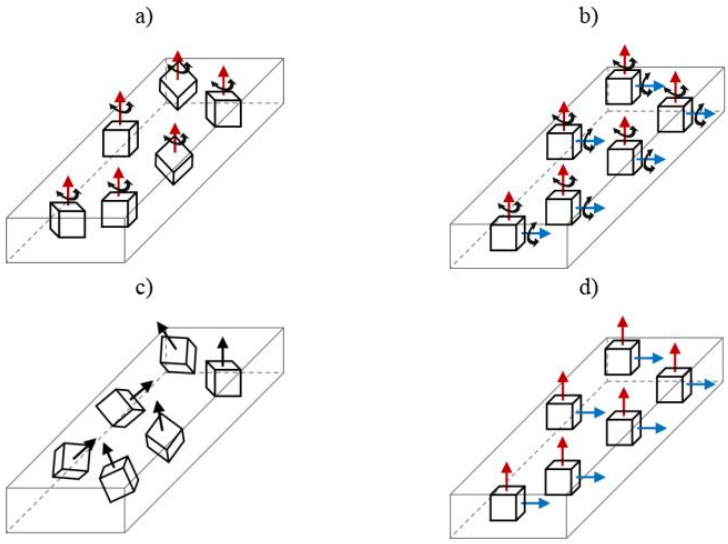


Figure I.15 : Diverses orientations de texture dans les cristaux : a) texture fibreuse, b) texture biaxiale, c) orientation aléatoire et d) orientation monocristalline. Les doubles flèches incurvées indiquent les écarts par rapport aux directions privilégiées [136].

Cette texture a déjà été observée sur différents matériaux en couches minces déposés en incidence oblique [137,138]. L'optimisation du degré d'alignements hors/dans le plan conduit la texture du film à être de type monocristallin. En effet, plusieurs études sur le comportement monocristallin de Al [139], Cu [140], Co [141], Wβ [142], ZrN [143], HfN [144] et des couches minces de Ti [145] OAD, ont été réalisées.

1.7.5. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles générées dans les films lors du processus de dépôt par pulvérisation magnétron, dépendent de différents paramètres, par exemple : pression de travail, tension de polarisation, température du substrat, inclinaison du substrat, épaisseur du film, etc. [146,147]. Plusieurs travaux ont étudié l'évolution de la contrainte résiduelle en fonction de l'angle de dépôt (θ). Les valeurs absolues de la contrainte résiduelle dans les films OAD ont deux comportements : le premier présente une diminution des contraintes avec le changement d'inclinaison du substrat. Cette réduction s'explique par l'augmentation de la porosité du film. Il a été également montré la transition de la contrainte de compression à la contrainte en tension

dans ces films comme le montre la figure I.16. Ce comportement est attribué à l'effet d'auto-ombrage et diminution de l'énergie moyenne des particules entrantes [143,148].

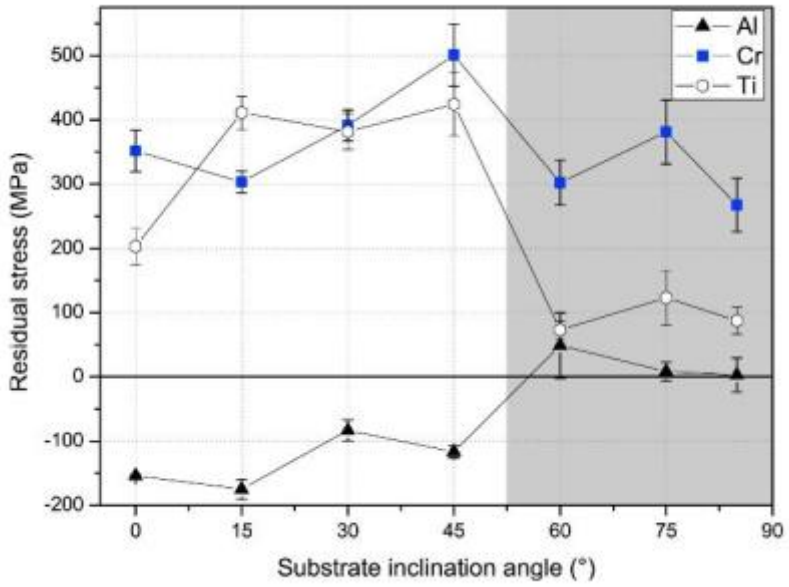


Figure I.16 : Evolution de la contrainte résiduelle des couches minces de Al, Ti et Cr en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat [148].

Conclusion

Dans ce premier chapitre, quelques généralités sur les prothèses et les biomatériaux ont été introduites. Les problèmes de dégradation des prothèses et solutions proposées ont été illustrés. L'état de l'art sur les nitrures des métaux de transition, leur mode de croissance et la prédiction de leur morphologie à partir du diagramme de Thornton ont également été abordés. Enfin, les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD), en particulier la technique de pulvérisation magnétron réactive et la technique de dépôt en incidence oblique (OAD) ou GLAD ont été décrites.

La technique de pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique a été choisie pour réaliser tous les dépôts de ce travail de thèse afin de modéliser au mieux le revêtement sur une tête fémorale.

Références

[1] J. Gallo, E. Gibon, S.B. Goodman, Chapter 4 - Implants for Joint Replacement of the Hip and Knee, in: S. Bose, A. Bandyopadhyay (Eds.), Mater. Bone Disord., Academic Press, 2017: pp. 119–196. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00004-5.

[2] S.S. Djokić, Biomedical Applications, Springer Science & Business Media, 2012.

[3] Orthopédie | Ramsay Santé, https://www.ramsaysante.fr/orthop%C3%A9die-0.

[4] N. Saulacic, D. Bosshardt, M. Bornstein, S. Berner, D. Buser, Bone apposition to a titanium-zirconium alloy implant, as compared to two other titanium-containing implants, Eur. Cells Mater. ECM. 23 (2012) 273–286.

[5] W.C. Head, D.J. Bauk, R.H. Emerson, Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty, Clin. Orthop. (1995) 85–90.

[6] J.A. Disegi, R.L. Kennedy, R. Pilliar, Cobalt-base Alloys for Biomedical Applications, ASTM International, 1999.

[7] J.R. Davis, ASM International, eds., Handbook of materials for medical devices, ASM International, Materials Park, OH, 2003.

[8] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, Mater. Sci. Eng. R Rep. 87 (2015) 1–57. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001.

[9] J.J. Ramsden, D.M. Allen, D.J. Stephenson, J.R. Alcock, G.N. Peggs, G. Fuller, G. Goch, The Design and Manufacture of Biomedical Surfaces, CIRP Ann. 56 (2007) 687–711. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.10.001.

[10] S.B. Goodman, E. Gómez Barrena, M. Takagi, Y.T. Konttinen, Biocompatibility of total joint replacements: A review, J. Biomed. Mater. Res. A. 90A (2009) 603–618. https://doi.org/10.1002/jbm.a.32063.

[11] M.J. Yaszemski, Biomaterials in Orthopedics, CRC Press, 2003.

[12] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, Biomaterials. 19 (1998) 1621–1639. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4.

[13] S. Vazirian, A. Farzadi, Effect of bonding temperature on microstructure and mechanical properties of dissimilar joint between Ti–6Al–4V and Co–Cr–Mo biomaterials, Mater. Sci. Eng. A. 792 (2020) 139825. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139825.

[14] L.C. Lucas, R.A. Buchanan, J.E. Lemons, Investigations on the galvanic corrosion of multialloy total hip prostheses, J. Biomed. Mater. Res. 15 (1981) 731–747. https://doi.org/10.1002/jbm.820150509.

[15] N. Cobelli, B. Scharf, G.M. Crisi, J. Hardin, L. Santambrogio, Mediators of the inflammatory response to joint replacement devices, Nat. Rev. Rheumatol. 7 (2011) 600–608. https://doi.org/10.1038/nrrheum.2011.128.

[16] C.-W. Kang, F.-Z. Fang, State of the art of bioimplants manufacturing: part I, Adv. Manuf. 6 (2018) 20–40. https://doi.org/10.1007/s40436-017-0207-4.

[17] S. Thanka Rajan, B. Subramanian, A. Arockiarajan, A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application, Ceram. Int. 48 (2022) 4377–4400. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.243.

[18] B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 5014–5020. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004.

[19] R. Hübler, A. Cozza, T.L. Marcondes, R.B. Souza, F.F. Fiori, Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 1078–1083. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01321-4.

[20] S.L. Lee, M. Doxbeck, J. Mueller, M. Cipollo, P. Cote, Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating, Surf. Coat. Technol. 177–178 (2004) 44–51. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.06.008.

[21] J. Black, Biologic performance of tantalum, Clin. Mater. 16 (1994) 167–173. https://doi.org/10.1016/0267-6605(94)90113-9.

[22] J. Emsley, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, OUP Oxford, 2011.

[23] V.K. Balla, S. Bose, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, Tantalum—A bioactive metal for implants, JOM. 62 (2010) 61–64. https://doi.org/10.1007/s11837-010-0110-y.

[24] R.W. Buckman, New applications for tantalum and tantalum alloys, JOM. 52 (2000) 40–41. https://doi.org/10.1007/s11837-000-0100-6.

[25] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, H. Kato, T. Nakamura, Induction and Acceleration of Bonelike Apatite Formation on Tantalum Oxide Gel in Simulated Body Fluid, J. Sol-Gel Sci. Technol. 21 (2001) 83–88. https://doi.org/10.1023/A:1011265701447.

[26] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, C. Ohtsuki, H. Kato, T. Nakamura, Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid, Biomaterials. 23 (2002) 827–832. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00188-0.

[27] K.B. Sagomonyants, M. Hakim-Zargar, A. Jhaveri, M.S. Aronow, G. Gronowicz, Porous tantalum stimulates the proliferation and osteogenesis of osteoblasts from elderly female patients, J. Orthop. Res. 29 (2011) 609–616. https://doi.org/10.1002/jor.21251.

[28] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, P. Taxil, Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media, Electrochimica Acta. 50 (2005) 5408–5413. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.021.

[29] A. Dolatshahi-Pirouz, C.P. Pennisi, S. Skeldal, M. Foss, J. Chevallier, V. Zachar, P. Andreasen, K. Yoshida, F. Besenbacher, The influence of glancing angle deposited nano-rough platinum surfaces on the adsorption of fibrinogen and the proliferation of primary human fibroblasts, Nanotechnology. 20 (2009) 095101. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/9/095101.

[30] C.P. Pennisi, A. Dolatshahi-Pirouz, M. Foss, J. Chevallier, T. Fink, V. Zachar, F. Besenbacher, K. Yoshida, Nanoscale topography reduces fibroblast growth, focal adhesion size and migration-related gene expression on platinum surfaces, Colloids Surf. B Biointerfaces. 85 (2011) 189–197. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.02.028.

[31] P. Spijker, G. Anciaux, J.-F. Molinari, Relations between roughness, temperature and dry sliding friction at the atomic scale, Tribol. Int. 59 (2013) 222–229. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.02.009.

[32] R. Balarini, N.F. Strey, A. Sinatora, C. Scandian, The influence of initial roughness and circular axial run-out on friction and wear behavior of Si3N4–Al2O3 sliding in water, Tribol. Int. 101 (2016) 226–233. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.04.005.

[33] B. Avasarala, P. Haldar, Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources. 188 (2009) 225–229. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.063.

[34] X. Hu, A. Martini, Atomistic simulation of the effect of roughness on nanoscale wear, Comput. Mater. Sci. 102 (2015) 208–212. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.036.

[35] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Influence of surface morphology and roughness on water wetting properties of low temperature nitrided austenitic stainless steels, Mater. Charact. 95 (2014) 278–284. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.07.006.

[36] S.M. Maeng, Corrosion studies on α tantalum and β tantalum coated steel, New Jersey Institute of Technology, 2005.Book.

[37] B. Evgeny, T. Hughes, D. Eskin, Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions, Corros. Sci. 103 (2016) 196–205. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.019.

[38] M. Backholm, M. Foss, K. Nordlund, Roughness of glancing angle deposited titanium thin films: an experimental and computational study, Nanotechnology. 23 (2012) 385708. https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/38/385708.

[39] K. Srinivas, M. Manivel Raja, D.V. Sridhara Rao, S.V. Kamat, Effect of sputtering pressure and power on composition, surface roughness, microstructure and magnetic properties of as-deposited Co2FeSi thin films, Thin Solid Films. 558 (2014) 349–355. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.052.

[40] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, Thin Solid Films. 518 (2010) 4087–4090. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145.

[41] L.-C. Chang, Y.-I. Chen, H.-L. Kao, Annealing of sputter-deposited nanocrystalline Cr–Ta coatings in a low-oxygen-containing atmosphere, Thin Solid Films. 520 (2012) 6929–6934. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.048.

[42] D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, R. Spolenak, Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition, Thin Solid Films. 548 (2013) 157–161. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.055.

[43] G.S. Chen, S.T. Chen, S.C. Huang, H.Y. Lee, Growth mechanism of sputter deposited Ta and Ta–N thin films induced by an underlying titanium layer and varying nitrogen flow

rates, Appl. Surf. Sci. 169–170 (2001) 353–357. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00679-6.

[44] Y.M. Zhou, Z. Xie, Y.Z. Ma, F.J. Xia, S.L. Feng, Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si (111) substrates by direct current magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7314–7321. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.176.

[45] W.D. Westwood, N. Waterhouse, Structural and Electrical Properties of Tantalum Films Sputtered in Oxygen-Argon Mixtures, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2946–2952. https://doi.org/10.1063/1.1660653.

[46] T. Hanawa, Materials for metallic stents, J. Artif. Organs. 12 (2009) 73–79. https://doi.org/10.1007/s10047-008-0456-x.

[47] R. Hoogeveen, M. Moske, H. Geisler, K. Samwer, Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and TaCu multilayers, Thin Solid Films. 275 (1996) 203–206. https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)07043-5.

[48] S. Myers, J. Lin, R.M. Souza, W.D. Sproul, J.J. Moore, The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 214 (2013) 38–45. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.061.

[49] M.T. Wang, Y.C. Lin, M.C. Chen, Barrier Properties of Very Thin Ta and TaN Layers Against Copper Diffusion, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2538. https://doi.org/10.1149/1.1838675.

[50] F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, Tantalum protective thin coating techniques for the Chemical Process Industry: Molten salts electrocoating as a new alternative, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 14 (1996) 365–381. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(96)00034-0.

[51] K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger, Tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition: analysis of the structure in dependence on the ion irradiation intensity, Surf. Coat. Technol. 128–129 (2000) 298–302. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00583-1.

[52] J. Gao, M. Wang, Atomic layer deposition of TaN thin film on Ti–6Al–4V dental implant for enhanced anti-corrosion and anti-bacterial properties, J. Phys. Chem. Solids. 150 (2021) 109806. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109806.

[53] M. Papakyriacou, H. Mayer, C. Pypen, H. Plenk Jr, S. Stanzl-Tschegg, Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials, Int. J. Fatigue. 22 (2000) 873–886. https://doi.org/10.1016/S0142-1123(00)00057-8.

[54] B.R. Levine, S. Sporer, R.A. Poggie, C.J. Della Valle, J.J. Jacobs, Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery, Biomaterials. 27 (2006) 4671–4681. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.041.

[55] S.K. Kim, B.C. Cha, Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering, Thin Solid Films. 475 (2005) 202–207. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.059.

[56] Y.X. Leng, H. Sun, P. Yang, J.Y. Chen, J. Wang, G.J. Wan, N. Huang, X.B. Tian, L.P. Wang, P.K. Chu, Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 398–399 (2001) 471–475. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01448-1.

[57] C.-S. Shin, Y.-W. Kim, D. Gall, J.E. Greene, I. Petrov, Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaNx layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter deposition, Thin Solid Films. 402 (2002) 172–182. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01618-2.

[58] K. Salamon, N. Radić, I.B. Radović, M. Očko, Phase map, composition and resistivity of reactively magnetron sputtered and annealed Ta–N films, J. Phys. Appl. Phys. 49 (2016) 195301. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/19/195301.

[59] A. Zaman, E.I. Meletis, Microstructure and Mechanical Properties of TaN Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, Coatings. 7 (2017) 209. https://doi.org/10.3390/coatings7120209.

[60] C.M. Koller, H. Marihart, H. Bolvardi, S. Kolozsvári, P.H. Mayrhofer, Structure, phase evolution, and mechanical properties of DC, pulsed DC, and high power impulse magnetron sputtered Ta–N films, Surf. Coat. Technol. 347 (2018) 304–312. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.003.

[61] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, P. Desjardins, I. Petrov, J.E. Greene, M. Odén, L. Hultman, Epitaxial NaCl structure δ-TaNx(001): Electronic transport properties, elastic modulus, and hardness versus N/Ta ratio, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2879–2885. https://doi.org/10.1063/1.1391214.

[62] T.-C. Li, B.-J. Lwo, N.-W. Pu, S.-P. Yu, C.-H. Kao, The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaNx films deposited by reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1031–1036. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.013.

[63] S.S. Firouzabadi, M. Naderi, K. Dehghani, F. Mahboubi, Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film, J. Alloys Compd. 719 (2017) 63–70. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.159.

[64] H. Li, J. Li, C. Yan, J. Huang, J. Kong, Q. Wu, Y. Shi, D. Xiong, Deposition and mechanical properties of δ-TaNx films with different stoichiometry by DC magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 404 (2020) 126452. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126452.

[65] K. Frisk, Analysis of the phase diagram and thermochemistry in the Ta–N and the Ta–C–N systems, J. Alloys Compd. 278 (1998) 216–226. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00582-9.

[66] Y.-I. Chen, B.-L. Lin, Y.-C. Kuo, J.-C. Huang, L.-C. Chang, Y.-T. Lin, Preparation and annealing study of TaNx coatings on WC-Co substrates, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6741–6749. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.115.

[67] J.-H. Huang, I.-S. Ting, T.-W. Zheng, Evaluation of stress and energy relief efficiency of ZrN/Ti and ZrN/Zr, Surf. Coat. Technol. 434 (2022) 128224. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128224.

[68] M. Balaceanu, T. Petreus, V. Braic, C.N. Zoita, A. Vladescu, C.E. Cotrutz, M. Braic, Characterization of Zr-based hard coatings for medical implant applications, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2046–2050. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.022.

[69] W. Cui, J. Cheng, Z. Liu, Bio-tribocorrosion behavior of a nanocrystalline TiZrN coating on biomedical titanium alloy, Surf. Coat. Technol. 369 (2019) 79–86. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.036.

[70] A.J. Slate, D. Wickens, J. Wilson-Nieuwenhuis, N. Dempsey-Hibbert, G. West, P. Kelly, J. Verran, C.E. Banks, K.A. Whitehead, The effects of blood conditioning films on the antimicrobial and retention properties of zirconium-nitride silver surfaces, Colloids Surf. B Biointerfaces. 173 (2019) 303–311. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.060.

[71] C.E. Ramoul, Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron de couches minces en vue de leur utilisation comme biomatériaux. Caractérisation à l'usure et à la corrosion., thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, n.d. https://library.crti.dz/dc499 (accessed June 30, 2022).

[72] T. Kuznetsova, V. Lapitskaya, A. Khabarava, S. Chizhik, B. Warcholinski, A. Gilewicz, The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 522 (2020) 146508. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146508.

[73] M.A. Auger, J.J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, J.M. Albella, Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique, Vacuum. 81 (2007) 1462–1465. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.04.009.

[74] G. Dorcioman, G. Socol, D. Craciun, N. Argibay, E. Lambers, M. Hanna, C.R. Taylor, V. Craciun, Wear tests of ZrC and ZrN thin films grown by pulsed laser deposition, Appl. Surf. Sci. 306 (2014) 33–36. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.048.

[75] K. Balasubramanian, S.V. Khare, D. Gall, Energetics of point defects in rocksalt structure transition metal nitrides: Thermodynamic reasons for deviations from stoichiometry, Acta Mater. 159 (2018) 77–88. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.074.

[76] X. Ma, C. Li, K. Bai, P. Wu, W. Zhang, Thermodynamic assessment of the Zr–N system, J. Alloys Compd. 373 (2004) 194–201. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.051.

[77] S. Lin, K. Zhou, M. Dai, F. Hu, Q. Shi, H. Hou, C. Wei, F. Li, X. Tong, Effects of surface roughness of substrate on properties of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 451–456. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63623-8.

[78] K.S. Chan, M.Y. He, J.W. Hutchinson, Cracking and stress redistribution in ceramic layered composites, Mater. Sci. Eng. A. 167 (1993) 57–64. https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90337-E.

[79] Y. Sugimura, P.G. Lim, C.F. Shih, S. Suresh, Fracture normal to a bimaterial interface: Effects of plasticity on crack-tip shielding and amplification, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1157–1169. https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00295-S.

[80] Y. Huang, H.W. Zhang, The role of metal plasticity and interfacial strength in the cracking of metal/ceramic laminates, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1523–1530. https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00341-E.

[81] M.Y. He, F.E. Heredia, D.J. Wissuchek, M.C. Shaw, A.G. Evans, The mechanics of crack growth in layered materials, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 1223–1228. https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90171-N.

[82] U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Multilayer cracking resistance in bending, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 773–778. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00290-9.

[83] D. Arias, A. Devia, J. Velez, Study of TiN/ZrN/TiN/ZrN multilayers coatings grown by cathodic arc technique, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2999–3003. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.033.

[84] J.M. González-Carmona, J.D. Triviño, Á. Gómez-Ovalle, C. Ortega, J.M. Alvarado-Orozco, H. Sánchez-Sthepa, A. Avila, Wear mechanisms identification using Kelvin probe force microscopy in TiN, ZrN and TiN/ZrN hard ceramic multilayers coatings, Ceram. Int. 46 (2020) 24592–24604. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.248.

[85] D. Depla, S. Mahieu, J.E. Greene, Chapter 5 - Sputter Deposition Processes, in: P.M. Martin (Ed.), Handb. Depos. Technol. Films Coat. Third Ed., William Andrew Publishing, Boston, 2010: pp. 253–296. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3.

[86] A. Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive., Thèse de doctorat, n° tel-01418118.

[87] R. Mareus, Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive, These de doctorat, Poitiers, n° tel-03602554.

[88] V. Edon, Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés, These de doctorat, Paris 11, 2007, n° tel-00638786.

[89] S. Berg, E. Särhammar, T. Nyberg, Upgrading the "Berg-model" for reactive sputtering processes, Thin Solid Films 565 (2014) 186–192. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.063.

[90] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, Vacuum. 38 (1988) 1083-1099. https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90004-8.

[91] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 4 (1998) 3059. https://doi.org/10.1116/1.573628.

[92] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239–260. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.

[93] B A. Movchan, A.V. Demchishin, Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, alunimum oxides, and zirconium dioxide in vaccum., Fiz Met. Met. 28 (1969) 653-60.

[94] P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, Thin Solid Films. 317 (1998) 27–33. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8.

[95] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, J. Vac. Sci. Technol. A. 2 (1984) 500–503. https://doi.org/10.1116/1.572604.

[96] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, Zhongguo Biaomian Gongcheng/China Surf. Eng. 29 (2016) 1-6. https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.2016.01.001

[97] A. Kundt, Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen, Ann. Phys. Chem. 263 (1886) 191–202. https://doi.org/10.1002/andp.18862630206.

[98] F. Kämpf, Grösse und ursache der doppelbrechung in Kundt'schen spiegeln und erzeugung von doppelbrechung in metallspiegeln durch zug , Druck von O. Leiner, 1904. Book.

[99] C. Bergholm, Doppelbrechung in kathodenzerstäubten metallschichten , Akademische buchdruckerei, E. Berling, 1915.Book.

[100] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, Thin Solid Films 47 (1977) 219–233. https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2.

[101] T.G. Knorr, R.W. Hoffman, Dependence of Geometric Magnetic Anisotropy in Thin Iron Films, Phys. Rev. 113 (1959) 1039–1046. https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.1039.

[102] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett, Fabrication of thin films with highly porous microstructures, J. Vac. Sci. Technol. A. 13 (1995) 1032–1035. https://doi.org/10.1116/1.579579.

[103] K. Rahmouni, A. Besnard, K. Oulmi, C. Nouveau, A. Hidoussi, L. Aissani, M. Zaabat, In vitro corrosion response of CoCrMo and Ti6Al4V orthopedic implants with Zr columnar thin films, Surf. Coat. Technol. 436 (2022) 128310. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128310.

[104] E. Zgheib, A. Alhussein, M.F. Slim, K. Khalil, M. François, Elastic behavior of anisotropic coatings sputter-deposited at oblique incidence, Int. J. Mech. Sci. 191 (2021) 106050. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.106050.

[105] V. Hounkpati, S. Fréour, D. Gloaguen, V. Legrand, Influence of morphologic texture on stress analysis by X-ray and neutron diffraction in single-phase metallic materials, J. Mater. Sci. 49 (2014) 7049–7065. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8410-1.

[106] V. Hounkpati, S. Fréour, D. Gloaguen, V. Legrand, Accounting for a Distribution of Morphologies and Orientations on Stresses Analysis by X-Ray and Neutron Diffraction: Normalized Self-Consistent Modeling, Adv. Mater. Res. 996 (2014) 82–87. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.996.82.

[107] A. Barranco, A. Borras, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, Prog. Mater. Sci. 76 (2016) 59–153. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.

[108] D.A. Antartis, R.N. Mott, I. Chasiotis, Silicon nanosprings fabricated by glancing angle deposition for ultra-compliant films and interfaces, Mater. Des. 144 (2018) 182–191. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.017.

[109] J. Dervaux, P.-A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders, Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study, Thin Solid Films 636 (2017) 644–657. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.006.

[110] A. Lakhtakia, Sculptured thin films: accomplishments and emerging uses, Mater. Sci. Eng. C. 19 (2002) 427–434. https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00438-6.

[111] S.R. Kennedy, M.J. Brett, Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition, Appl. Opt. 42 (2003) 4573–4579. https://doi.org/10.1364/AO.42.004573.

[112] M. Mansour, A.-S. Keita, B. Gallas, J. Rivory, A. Besnard, N. Martin, Optical anisotropy of tilted columns thin films of chromium deposited at oblique incidence, Opt. Mater. 32 (2010) 1146–1153. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.022.

[113] K.D. Harris, A.C. van Popta, J.C. Sit, D.J. Broer, M.J. Brett, A Birefringent and Transparent Electrical Conductor, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 2147–2153. https://doi.org/10.1002/adfm.200800146.

[114] P.C.P. Hrudey, K.L. Westra, M.J. Brett, Highly Ordered Organic Alq3 Chiral Luminescent Thin Films Fabricated by Glancing-Angle Deposition, Adv. Mater. 18 (2006) 224–228. https://doi.org/10.1002/adma.200501714.

[115] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1460–1465. https://doi.org/10.1116/1.580562.

[116] O. Toader, S. John, Proposed Square Spiral Microfabrication Architecture for Large Three-Dimensional Photonic Band Gap Crystals, Science. (2001). https://doi.org/10.1126/science.1059479.

[117] J.J. Steele, A.C. van Popta, M.M. Hawkeye, J.C. Sit, M.J. Brett, Nanostructured gradient index optical filter for high-speed humidity sensing, Sens. Actuators B Chem. 120 (2006) 213–219. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.003.

[118] A. Lakhtakia, M.W. McCall, J.A. Sherwin, Q.H. Wu, I.J. Hodgkinson, Sculptured-thin-film spectral holes for optical sensing of fluids, Opt. Commun. 194 (2001) 33–46. https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01225-1.

[119] X. Xu, M. Arab Pour Yazdi, J.-B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, Reactive co-sputtering of tungsten oxide thin films by glancing angle deposition for gas sensors, Mater. Today Proc. 6 (2019) 314–318. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.423.

[120] S.V. Kesapragada, P. Victor, O. Nalamasu, D. Gall, Nanospring Pressure Sensors Grown by Glancing Angle Deposition, Nano Lett. 6 (2006) 854–857. https://doi.org/10.1021/nl060122a.

[121] Y.P. He, Z.Y. Zhang, Y.P. Zhao, Optical and photocatalytic properties of oblique angle deposited TiO2 nanorod array, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom. 26 (2008) 1350–1358. https://doi.org/10.1116/1.2949111.

[122] A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, J.R. Dahn, Columnar support structures for oxygen reduction electrocatalysts prepared by glancing angle deposition, Appl. Catal. Gen. 349 (2008) 110–115. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.015.

[123] Z. Ali, D. Basaula, W. Zhou, J. Brock, M. Khan, K.F. Eid, Controlling the charge transport mode in permalloy films using oblique angle deposition, J. Magn. Magn. Mater. 484 (2019) 430–436. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.087.

[124] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide, Phys. Rev. B. 46 (1992) 1284–1298. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.1284.

[125] T. Samoto, H. Takano, A. Momose, Gadolinium oblique evaporation approach to make large scale neutron absorption gratings for phase imaging, Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SDDF12. https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab138d.

[126] J.P. Singh, D.-L. Liu, D.-X. Ye, R.C. Picu, T.-M. Lu, G.-C. Wang, Metal-coated Si springs: Nanoelectromechanical actuators, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3657–3659. https://doi.org/10.1063/1.1738935.

[127] J.J. Roa, V. Rico, M. Oliva-Ramírez, A.R. González-Elipe, E. Jiménez-Piqué, Nanoindentation and scratch resistance of multilayered TiO_2-SiO_2 coatings with different nanocolumnar structures deposited by PV-OAD, J. Phys. Appl. Phys. 49 (2016) 135104. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/13/135104.

[128] E. Jiménez-Piqué, L. González-García, V.J. Rico, A.R. González-Elipe, Nanoindentation of nanocolumnar TiO2 thin films with single and stacked zig-zag layers, Thin Solid Films 550 (2014) 444–449. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.022.

[129] Y. Gaillard, V.J. Rico, E. Jimenez-Pique, A.R. González-Elipe, Nanoindentation of TiO_2 thin films with different microstructures, J. Phys. Appl. Phys. 42 (2009) 145305. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/14/145305.

[130] A.R. Shetty, A. Karimi, M. Cantoni, Effect of deposition angle on the structure and properties of pulsed-DC magnetron sputtered TiAlN thin films, Thin Solid Films. 519 (2011) 4262–4270. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.02.090.

[131] J. Lintymer, N. Martin, J.-M. Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 269–272. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.066.

[132] J. Lintymer, N. Martin, J.-M. Chappé, J. Takadoum, P. Delobelle, Modeling of Young's modulus, hardness and stiffness of chromium zigzag multilayers sputter deposited, Thin Solid Films 503 (2006) 177–189. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.157.

[133] Y. Gaillard, E. Jimenez-Pique, M. AnOADa, Scale dependence of the Young's modulus measured by nanoindentation in columnar YSZ EB-PVD thermal barriers coatings, Philos. Mag. 86 (2006) 5441–5451. https://doi.org/10.1080/14786430600778674.

[134] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.

[135] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films 515 (2006) 1229–1249. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027.

[136] E. Zgheib, Multiscale Modeling and Characterization of the Elastic Behavior of Anisotropic Thin Films, These de doctorat,Troyes.

[137] T. Hashimoto, K. Okamoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, Alignment of columnar grains in obliquely deposited aluminium films, Thin Solid Films 182 (1989) 197–208. https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90255-1.

[138] Y. Sato, K. Matsuo, Y. Takahashi, K. Muranaka, K. Fujino, S. Hahakura, K. Ohmatsu, H. Takei, Development of YBa/sub 2/Cu/sub 3/O/sub y/ tape by using inclined substrate method, IEEE Trans. Appl. Supercond. 11 (2001) 3365–3370. https://doi.org/10.1109/77.919784.

[139] B. Dick, M.J. Brett, T. Smy, Investigation of substrate rotation at glancing incidence on thin-film morphology, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom. 21 (2003) 2569–2575. https://doi.org/10.1116/1.1627334.

[140] S.V. Kesapragada, D. Gall, Anisotropic broadening of Cu nanorods during glancing angle deposition, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 203121. https://doi.org/10.1063/1.2388861.

[141] B. Dick, M.J. Brett, T.J. Smy, M.R. Freeman, M. Malac, R.F. Egerton, Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition, J. Vac. Sci. Technol. A. 18 (2000) 1838–1844. https://doi.org/10.1116/1.582481.

[142] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.-C. Wang, T.-M. Lu, β-phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3096–3098. https://doi.org/10.1063/1.1618944.

[143] R. Mareus, C. Mastail, F. Anğay, N. Brunetière, G. Abadias, Study of columnar growth, texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN, ZrN and HfN thin films at glancing angle incidence, Surf. Coat. Technol. 399 (2020) 126130. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126130.

[144] G. Abadias, F. Anğay, R. Mareus, C. Mastail, Texture and Stress Evolution in HfN Films Sputter-Deposited at Oblique Angles, Coatings 9 (2019) 712. https://doi.org/10.3390/coatings9110712.

[145] S. Liedtke, C. Grüner, J.W. Gerlach, A. Lotnyk, B. Rauschenbach, Crystalline Ti-nanostructures prepared by oblique angle deposition at room temperature, J. Vac. Sci. Technol. B. 36 (2018) 031804. https://doi.org/10.1116/1.5025013.

[146] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. A. 21 (2003) S117–S128. https://doi.org/10.1116/1.1601610.

[147] J. Chakraborty, T. Oellers, R. Raghavan, A. Ludwig, G. Dehm, Microstructure and residual stress evolution in nanocrystalline Cu-Zr thin films, J. Alloys Compd. 896 (2022) 162799. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162799.

[148] A. Siad, A. Besnard, C. Nouveau, P. Jacquet, Critical angles in DC magnetron OAD thin films, Vacuum 131 (2016) 305–311. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.012.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

2. Matériaux et méthodes

Introduction

L'état de l'art de l'étude a été présenté dans le chapitre 1. Dans le chapitre 2, sont présentés les techniques d'élaboration et de caractérisations des substrats et films minces. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation structurale, microstructurale et morphologique des films. Les techniques d'analyse employées dans ce travail telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la résistivité électrique (méthode quatre pointes de Van der Pauw), la tribologie, la nanoindentation ainsi que la méthode de la goutte posée pour évaluer la mouillabilité et l'énergie de surface des couches minces seront détaillées dans ce qui suit.

2.1. Procédés d'élaboration des couches minces

Comme mentionné au chapitre 1, les couches minces étudiées dans ce travail ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive. Les dépôts ont été réalisés dans un système Kurt J. Lesker, fonctionnant avec un générateur à courant continu (DC), à partir de cibles de 2'' de Zr et Ta pures à 99.99 % atomique. Avant chaque dépôt, les cibles ont subi un nettoyage ionique (pré-pulvérisation de la cible) pendant dix minutes afin d'enlever les couches superficielles contaminées lors du précédent dépôt ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Le porte substrat est relié à une microbalance à quartz. Aucun dispositif de chauffage n'est utilisé pendant l'élaboration. Une photo de la vue externe de ce système est exposée sur la figure II.1.

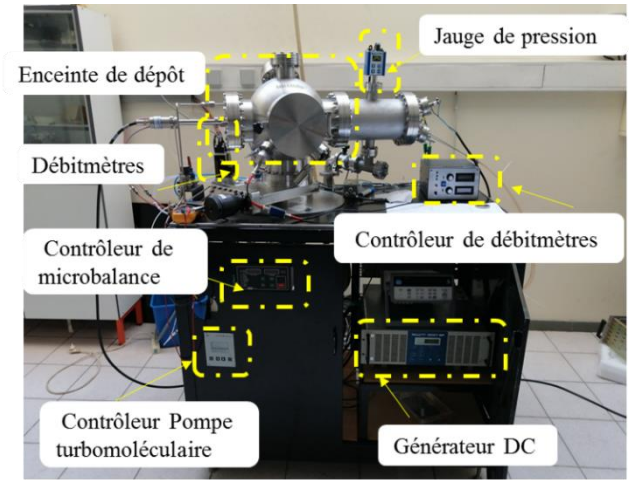


Figure II.1 : Système de dépôt Kurt J. Lesker.

2.1.1. Elaboration des films

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement des revêtements déposés sur une tête fémorale (forme hémisphérique). L'enjeu scientifique de ce travail est de modéliser la moitié de tête en utilisant la technique OAD.

La figure II.2 présente la modélisation de la tête fémorale.

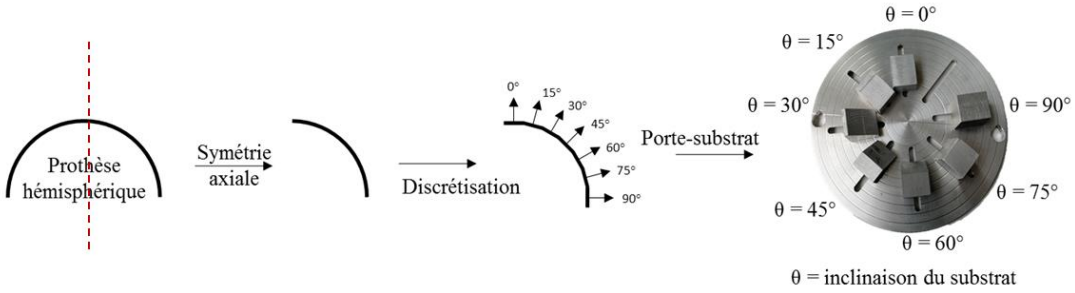


Figure II.2 : Schéma simplifié de la configuration géométrique de la tête fémorale et le porte-substrat utilisé pour modéliser la prothèse.

Due à sa configuration hémisphérique, le profil de la prothèse peut se résumer à un quart de cercle allant de 0 à 90°. Ce quart de cercle est ensuite discrétisé en sept segments de droite avec un pas angulaire de 15°. Ces sept substrats (15 x 15 mm) sont ensuite répartis sur un porte-substrats plan, positionné à une distance constante de la cible (12 cm), et écartés de l'axe central d'un rayon constant (3 cm). Ainsi seule l'influence de l'angle du substrat θ (respectivement l'angle d'incidence α) pourra être étudiée, les autres paramètres étant constants.

Le réacteur PVD (Figure II.1) se présente sous la forme d'une enceinte étanche reliée à un système de pompage qui permet de faire le vide. A l'intérieur de cette enceinte, deux électrodes vont permettre le processus physique de pulvérisation. L'une des électrodes (Cathode) est constituée du matériau que l'on veut pulvériser, c'est la cible. Une tension négative lui est appliquée. La deuxième électrode (Anode) est placée aux abords de la cible, à quelques dixièmes de centimètres de distance. Le champ électrique crée entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz de travail que ce soit un gaz inerte (argon) ou un gaz réactif (azote, oxygène) propulsant les ions (positifs) en direction de la cible, du fait de sa polarisation négative. Grâce au bombardement ionique, les atomes de la cible sont arrachés sous l'effet mécanique (pulvérisation) ce qui permet l'obtention de la vapeur métallique. Cette vapeur se condense ensuite sur toutes parois (dont le substrats) pour former le revêtement.

La plaque porte substrat est fixée sur son emplacement dans la chambre de dépôt du système (Figure II.3-a), face à la cible (Figure II.3-b).

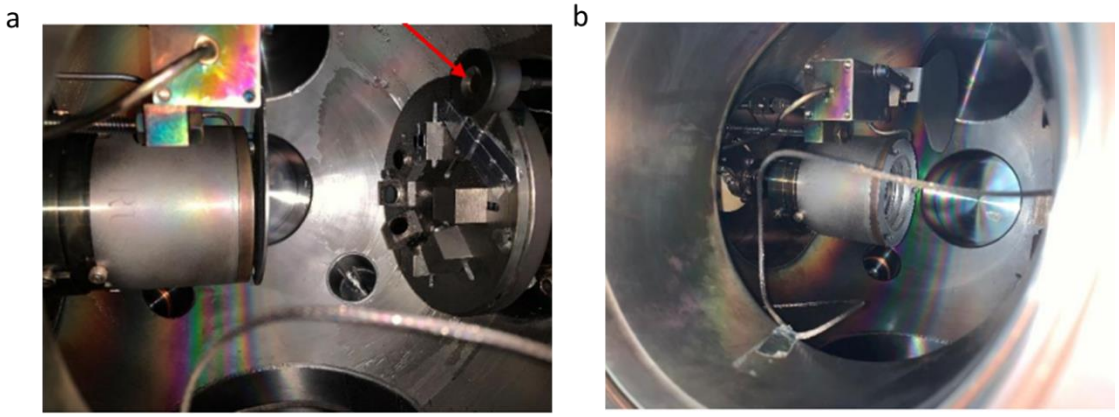


Figure II.3 : a- Support en place dans la chambre de dépôt, **b-**Cible de pulvérisation.

La huitième position angulaire du porte substrat sert à positionner le capteur de la microbalance (indiqué par une flèche rouge dans la figure II.3-a), qui permettra de lire en temps réel l'épaisseur de matière déposée. Une fois la mise en place terminée, l'enceinte est fermée et le système de pompage primaire est mis en route. Cette pompe sert à évacuer la majorité de l'air présent dans la chambre, mais elle n'est pas suffisante pour atteindre les conditions préalables nécessaires au dépôt. Elle est couplée à une pompe turbomoléculaire, une fois un premier palier de vide atteint, qui permettra d'obtenir un vide suffisamment poussé (2.10^{-4}Pa environ). Une fois la pression minimale atteinte, la vanne est fermée en partie et l'argon injecté afin de stabiliser la pression de la chambre à 0.22 Pa (la pression de travail était similaire pour tous les dépôts). La tension de décharge était de -320, -370, -460 V pour un courant imposé de 250 mA pour les films de Zr, ZrN et TaN, respectivement, avec une entrée de 3,5 sccm d'Ar pur pour Zr, 10 sccm (Ar) et 3.8 sccm (N_2) pour ZrN et 9 sccm (Ar) et 7.5 sccm (N_2) pour TaN.

2.1.2. Les substrats

Dans notre étude, quatre types de substrats ont été utilisés. Le choix du substrat est conditionné par les caractérisations à mener ultérieurement sur les échantillons après le dépôt (par exemple verre et silicium sont choisis pour les caractérisations chimiques, structurales et morphologiques) ou par l'application industrielle souhaitée (par exemple dans le cas du domaine biomédical, le substrat sera un matériau biocompatible comme le Ti6Al4V et le CoCrMo). Il est à noter que vu la petite taille des porte-substrats (15 x 15 mm), un dépôt est réalisé pour chaque série de type de substrats.

2.1.2.1. Les substrats en silicium Si 100 (wafer)

Des substrats en silicium Si 100 caractérisés par un état de surface micro géométrique lisse (poli miroir) sans défauts particuliers ayant les dimensions (10 x 10 x 0.38 mm) ont été utilisés pour la détermination des contraintes résiduelles, la détermination de l'épaisseur du dépôt, l'observation de la morphologie en coupe transverse et en vue de dessus ainsi que l'analyse chimique.

2.1.2.2. Les substrats en verre

Les substrats choisis pour être testés en DRX et pour les mesures de la résistivité électrique sont des disques en verre de diamètre 13 mm et d'épaisseur 0.2 mm.

2.1.2.3. Les substrats métalliques

Les substrats métalliques utilisés dans le cadre de cette étude sont l'alliage de titane Ti6Al4V (disques (diamètre 12 mm, épaisseur 3 mm)) biphasé (α + β) et l'alliage de Cobalt CoCrMo (disques (8,9 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur)) avec une rugosité de 30 à 38 nm (Ra), dont l'analyse détaillée est présentée dans la section 2.3.

2.2. Techniques de caractérisation

2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [1,2]. L'échantillon à observer est placé sous vide (10^{-4} et 10^{-5} Pa) sous un faisceau d'électrons qui le balaye. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique.

La morphologie des revêtements utilisés dans cette étude a été observée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un canon à émission de champ SEM-JEOL JSM 7610 F (Figure II.4) fonctionnant à haute tension (1 à 30 kV). Les images en coupe transverse et en vue plane, l'épaisseur des films et l'angle d'inclinaison des colonnes ont ainsi été déterminés.



Figure II.4 : Photographie du MEB (SEM-JEOL JSM 7610 F).

2.2.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique couplée à la microscopie électronique à balayage. L'analyse EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Elle permet entre autres la détermination de la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les rayons X sont émis par l'anode suite à l'interaction avec le faisceau d'électrons. Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace interatomique. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction. Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement

électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain aux rayons X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètres).

Afin de caractériser la structure cristalline des films OAD de Zr, un diffractomètre quatre-cercle Seifert Space DRX TS-4 (GE Inspection Technologies GmbH, Arhensburg, Allemagne) en configuration Bragg-Brentano θ-2θ (30 kV, 30 mA) et en utilisant comme source de radiation Cu Kα (1.5418 Å) de l'Institut P' de l'Université de Poitiers, a été utilisé. Les diffractogrammes de rayons X ont été obtenus sur une plage de 28° à 125°. Cette plage couvre les principaux pics de diffraction théoriques de Zr. Comme les films minces déposés par pulvérisation cathodique ont une orientation cristallographique généralement non aléatoire, un protocole expérimental a été adopté afin de faire diffracter toutes les familles de plans $\{hkl\}$. Elle consiste à analyser le film selon différentes directions de mesure (ϕ, ψ). Afin d'acquérir la somme des diffractogrammes de rayons X ainsi que les figures de pôles, l'angle d'azimuth ϕ variait entre 0° et 360° et l'angle d'inclinaison ψ variait entre 0° et 70°. Les figures de pôles ont été également réalisées avec ce diffractomètre. Elles ont été acquises pour les réflexions {100} et {002} et un ensemble d'angles (ψ, ϕ) afin de déterminer la texture de ces films minces où ψ est l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale à un plan $\{hkl\}$ donné et ϕ est l'angle azimuthal.

Pour la structure cristalline des films de nitrures OAD, un diffractomètre Bruker D8 Discover en configuration Bragg-Brentano θ-2θ (40 kV, 40 mA) en utilisant comme source de radiation Cu Kα (1.54060 Å) a été utilisé au CIRIMAT de l'Université de Toulouse pour l'identification des phases. Les diffractogrammes ont été mesurés sur une plage angulaire θ-2θ, de 20 à 120° avec un pas de 0.02° pour un temps de mesure de 8 s/point. Un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un tube délivrant un rayonnement CuKα (1.5418 Å) a également été utilisé à l'UTT (antenne de Nogent) pour identifier la texture des films de nitrures OAD. Le tube de cuivre a été utilisé avec le mode de mise au point ponctuelle et le faisceau incident était façonné par un collimateur de 1 mm et fonctionnait à 40 kV et 40 mA. Afin d'acquérir la somme des diffractogrammes de rayons X ainsi que les figures de pôles, l'angle d'azimuth ϕ variait entre 0° et 360° et l'angle d'inclinaison ψ variait entre 0° et 60°.

2.2.4. Profilométrie optique

Un profilomètre optique est un appareil permettant généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D. Il utilise l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution des surfaces étudiées. L'objectif est composé d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon. Le miroir représente le voisinage d'un point à la surface de l'échantillon réfléchissant la lumière. L'interféromètre est utilisé en coin d'air, c'est-à-dire que les miroirs ne sont pas parfaitement orthogonaux. Le caractère ondulatoire de la lumière est à l'origine d'interférences lumineuses, là où les ondes se superposent mais uniquement pour une distance très précise entre les deux miroirs. Les franges d'interférence sont observées sur la surface à analyser et correspondent alors à des points de même altitude. Lors de l'acquisition, l'objectif muni de l'interféromètre balaye une hauteur correspondant au relief de l'échantillon ; le système muni d'un détecteur de franges identifie les points situés à la même altitude. Le profilomètre fournit alors une carte de profilomètre de la surface analysée où chaque point (x, y) est associé à une hauteur (z).

Le profilomètre optique utilisé au LaBoMaP est un Wyko NT-1100 de marque VEECO. Il a servi pour déterminer la rugosité des substrats, les profils d'usure, l'épaisseur des films et la courbure des surfaces des substrats de silicium. Pour ce dernier point, la technique de recollement d'image, ou « stitching », est utilisée et permet de visualiser, sans contact, la surface complète des échantillons en trois dimensions avant et après dépôt sur des substrats de silicium. Les surfaces obtenues ont été utilisées pour déterminer la courbure de la surface résultante après la soustraction des deux images avant et après dépôt afin de déterminer les contraintes résiduelles.

2.2.5. Contraintes résiduelles

Généralement, les couches minces présentent des contraintes internes, qui dépendent d'une part du procédé d'élaboration, et d'autre part des différences de propriétés entre le revêtement et son substrat. Les dépôts obtenus par PVD ne transigent pas à la règle, et l'apparition de contraintes de compression et de traction (Figure II.5) est observée [6].

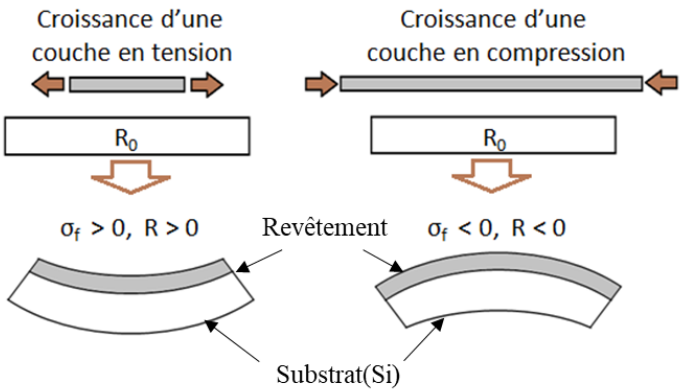


Figure II.5 : Déformation du couple film/substrat en fonction du type de contrainte [4].

Elles sont décomposées en deux parties : la contrainte d'origine thermique (σ_{th}) qui provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film, et la contrainte intrinsèque (σ_{int}) due au procédé d'élaboration des couches et qui apparaît durant la croissance. La contrainte intrinsèque résulte de la contrainte de croissance (σ_c) et de la contrainte de changement de phase (σ_ϕ).

Différentes méthodes ont été développées pour remonter au niveau de ces contraintes. On peut citer parmi les plus connues, la méthode de Stoney [7], la diffraction des rayons X et neutrons, les méthodes ultrasonores et la méthode du trou incrémental [8].

Pour les couches minces la méthode de Stoney est la plus simple pour obtenir une estimation de la valeur globale de l'état de contrainte dans les films. En considérant que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R, que la composante σ_z du tenseur de contrainte est négligeable et que l'épaisseur du film est faible devant l'épaisseur du substrat et les dimensions latérales, alors, la contrainte globale peut s'exprimer selon l'équation II.1:

$$\sigma = \pm \frac{Es}{6(1-\vartheta s)} \frac{hs^2}{hf^2} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R0}\right) \qquad \text{(II.1)}$$

Avec Es (GPa) le module d'Young du substrat, νs le coefficient de Poisson du substrat, hs(m) l'épaisseur du substrat, h_f(m) l'épaisseur du film, R (m)le rayon de courbure du substrat après dépôt, R_0 (m)le rayon de courbure du substrat avant dépôt.

La formule de Stoney a été utilisée afin de calculer les contraintes résiduelles dans les revêtements sur des substrats en Si (100) de surface 10 x 10 mm et d'épaisseur 380 µm. Afin de minimiser les erreurs de mesure du rayon et d'évaluer la précision de la valeur de contrainte calculée une méthode développée au LaBoMaP a été utilisée [4]. Plutôt que de travailler avec

les rayons R et R_0 mesurés indépendamment, des opérations algébriques ont été effectuées sur les images des surfaces complètes des substrats avant et après dépôt avec le logiciel Gwyddion [9]. En soustrayant l'image initiale à l'image finale on obtient l'image de la surface déformée depuis un substrat parfaitement plan. De cette déformée sont extraits les rayons R_1 et R_2 correspondant aux directions principales de courbure (orthogonales).

$$Rcmoy = \frac{1}{Cmoy} = \frac{1}{\frac{(C1+C2)}{2}} = \frac{2}{\frac{1}{R1}+\frac{1}{R2}} = 2.\frac{R1R2}{R1+R2} \qquad \text{(II.2)}$$

Les films OAD n'étant ni constants en épaisseur, ni isotropes en microstructure, la formule de Stoney n'est pas en toute rigueur applicable. Les valeurs calculées ne seront donc pas réellement les valeurs de contraintes présentes dans les films mais permettront d'avoir une bonne estimation de leur variation en fonction des angles des substrats.

2.2.6. Méthode quatre pointes de Van der Pauw

La méthode quatre pointes de Van der Pauw est une technique expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistivité électrique et le coefficient de Hall d'une couche mince. Elle permet de mesurer avec précision les propriétés d'une couche mince de forme quelconque, lorsque les électrodes (quatre pointes) sont placées à proximité des bords de la couche à caractériser. Pendant nos essais, des zones de forme carrée de 0.5 x 0.5 cm ont été utilisées dans les échantillons en verre (Figure II.6).

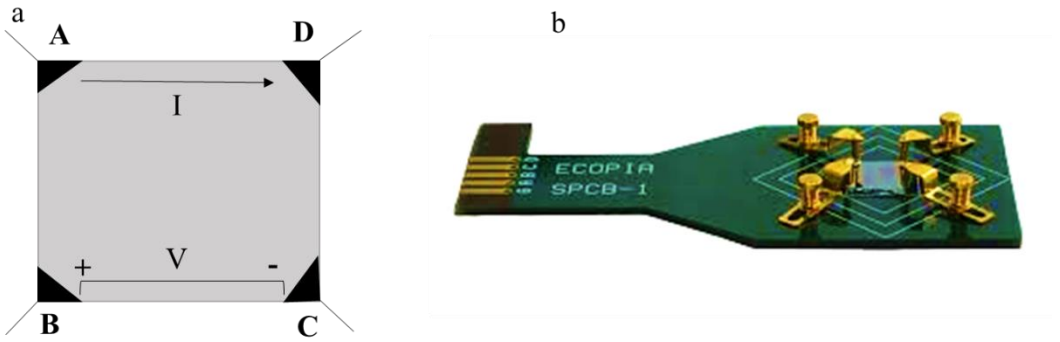


Figure II.6 : a-Principe de la méthode quatre pointes de Van der Pauw (forme acceptée) [10], b- Porte-échantillons utilisé.

On considère un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur gauche, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. Le courant est injecté entre deux points du bord 1 et la tension est mesurée entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré, une deuxième mesure est réalisée en injectant

cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment la tension est mesurée entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'Ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.

Nous obtenons ainsi $R_{AB,CD} = V_{AB}/I_{AD}$ et $R_{AC,BD} = V_{DC}/I_{AB}$.

La résistivité ρ est la solution de l'équation dite équation de Van der Pauw :

$$e^{x}\left(-\frac{\pi e}{\rho}Rab,cd\right)+e^{x}\left(-\frac{\pi e}{\rho}Rac,bd\right)=1 \qquad \text{(II.3)}$$

où « e » est l'épaisseur de la couche.

Une méthode de résolution consiste à calculer la résistance équivalente par la formule suivante :

$$Req=\frac{\pi(\mathrm{Rab,Rcd})\mathrm{f}}{2\ln 2} \qquad \text{(II.4)}$$

« f » étant le facteur de forme obtenu d'après la relation :

$$\cosh[(\frac{Rab,cd-Rac,bd}{Rab,cd+Rac,bd})\frac{ln2}{f}]=\frac{1}{2}\exp(\frac{\ln 2}{f}) \qquad \text{(II.5)}$$

La résistivité est ensuite calculée avec :

$$\rho=R_{eq}.e \qquad \text{(II.6)}$$

Cette méthode a été utilisée pour mesurer la résistivité électrique des couches minces utilisées dans cette étude, à température ambiante et à l'air libre en utilisant l'appareil « Hall Effect Measurement System HMS-3000 ».

2.2.7. Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée est une technique qui s'intéresse au comportement d'un liquide au repos sur une surface solide idéale étant homogène physiquement et chimiquement. Les dimensions du système liquide sont prises assez petites pour pouvoir négliger les effets de la pesanteur. Cette taille critique en-dessous de laquelle les effets de la gravité deviennent imperceptibles est appelée longueur capillaire et vaut $l_{cap}=\sqrt{\frac{\gamma}{\rho_0 g}}$ avec ρ_0 la masse volumique du fluide au repos et « g » l'accélération de la pesanteur.

Lorsque le liquide est déposé sur la surface solide, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse s'établit et le système liquide pourra prendre la forme d'une goutte sphérique dont la tangente au point de contact entre les trois phases (la zone de contact entre les trois phases

est appelée ligne triple ou ligne de contact) forme un angle appelé « angle de contact » ou « angle de Young », θ_Y (Figure II.7).

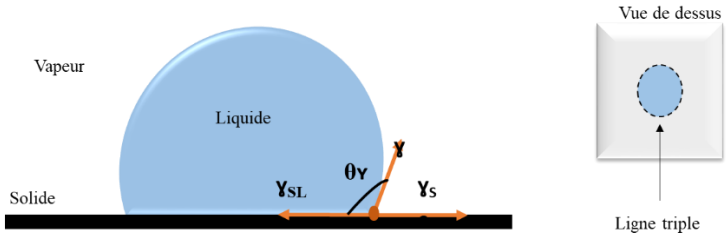


Figure II.7 : Schéma décrivant l'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte)

Il résulte d'un équilibre mécanique entre l'énergie de surface du liquide (γ_L), l'énergie de surface du solide (γ_S) et l'énergie interfaciale liquide-solide (γ_{SL}) et s'exprime généralement via la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_S = \gamma_L . cos\theta + \gamma_{SL} \qquad \text{(II.7)}$$

Thomas Young est le premier à s'intéresser à ce phénomène en 1805 [11]. La valeur de l'angle de contact donnée par la relation de Young est mentionnée précédemment. Cette relation peut également s'obtenir par minimisation de l'énergie de Gibbs du système qui vaut la somme des énergies dans chaque interface [12].

Différentes situations peuvent alors avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact :

- Si $\theta = 0°$, la goutte liquide s'étale complètement sur la surface du solide et la surface est dite totalement mouillée.
- Si $\theta < 90°$, la goutte s'étale un peu, dans ce cas, la surface est mouillante ou hydrophile.
- Si $\theta > 90°$, le mouillage est partiel et la surface est hydrophobe.
- Si $\theta = 180°$, la goutte ne s'étale pas, elle reste sous forme d'une sphère à la surface du solide et la mouillabilité est dite nulle et la surface est super hydrophobe.

L'angle de contact défini par la relation de Young est unique. Cependant, dans la réalité, une surface n'est jamais idéale. L'angle de contact mesuré pourra alors prendre différentes valeurs. Une façon de constater cette non-unicité de l'angle de contact est de considérer une goutte de liquide déposée sur une surface lisse et de la gonfler progressivement à l'aide d'un capillaire (Figure II.8-a). L'angle de contact va alors augmenter sans déplacement de la ligne triple jusqu'à atteindre un angle limite pour lequel la ligne triple va bouger et s'éloigner du centre de

la goutte. Cet angle est appelé angle d'avancée θ_A. Si, au lieu de gonfler la goutte, on réduit son volume en absorbant le liquide progressivement, l'angle de contact va diminuer sans déplacement de la ligne triple puis atteindre une valeur limite pour laquelle la ligne triple va se rapprocher du centre de la goutte. Cet angle est appelé angle de reculée θ_R.

L'hystérésis de l'angle de contact se définit alors par la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R \qquad \text{(II.8)}$$

avec $\theta_R < \theta_Y < \theta_A$.

Une autre manière de visualiser cette hystérésis de l'angle de contact est de placer une goutte sur une surface lisse et d'incliner progressivement la surface. La goutte se met alors à glisser avec, si son diamètre est inférieur à la longueur capillaire, un angle de contact égal à l'angle d'avancée au niveau de la partie de la goutte située la plus en aval de la pente et à l'angle de reculée en amont de la pente (Figure II.8-b).

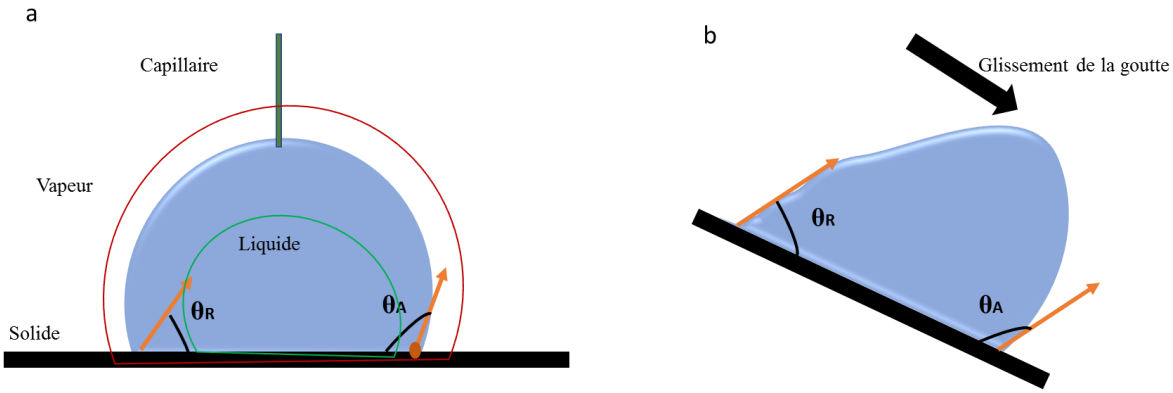


Figure II.8 : Schéma de visualisation des angles d'avancée et de reculée lors du gonflement / dégonflement d'une goutte (a) et du déplacement d'une goutte sur une surface inclinée (b).

Dans ce travail, la mouillabilité et l'énergie de surface libre des films de Zr, ZrN, TaN et multicouches déposés à différents angles ont été déterminées à partir de mesures de l'angle de contact avec quatre liquides de différentes composantes polaires (γ_{Lp}) et dispersives (γ_{Ld}), (voir tableau II.1) : l'eau distillée, le diiodo-méthane, l'éthylène glycol et le glycérol, en utilisant un appareil de mesure d'angle de contact Krüss DSA100 (Figure II.9).

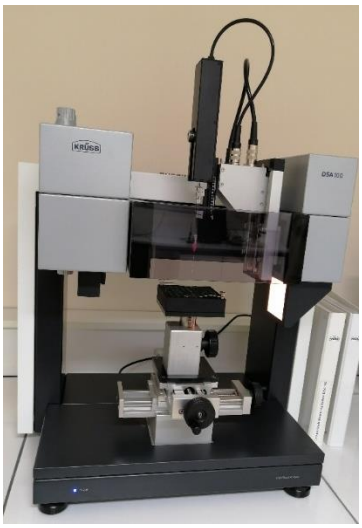


Figure II.9 : Appareil de mesure d'angle de contact Krüss DSA100.

Liquides	γ_L (mJ/m^2)	γ_L^p (mJ/m^2)	γ_L^d (mJ/m^2)
Eau	72.8	51	21.8
Diiodo-méthane	50.8	0	50.8
Ethylène glycol	48	29	19
Glycérol	64.0	34.0	30.0

Tableau II.1 : Paramètres des liquides de la sonde utilisés pour évaluer l'énergie de surface à partir de l'angle de contact θ.

γ_L^p et γ_L^d sont les composantes polaire et dispersive de l'énergie libre de surface du liquide γ_L liées par la relation suivante :

$$\gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d \qquad \text{(II.9)}$$

Les angles de contact θ ont été obtenus à l'air ambiant en utilisant la méthode de la goutte posée. Le liquide de mouillage a été distribué sur la surface de l'échantillon à caractériser par une seringue micrométrique à l'aide d'une unité de dosage contrôlée par un moteur et l'image de la goutte a été enregistrée. Un volume de 5 µl a été utilisé pour les quatre liquides. La valeur moyenne de l'angle de contact (moyenne des angles gauche et droite de chaque goutte) a été calculée après 180 secondes, prises à trois endroits différents sur la surface de l'échantillon. L'énergie libre de surface de chaque film a été calculée à partir de l'angle de contact en utilisant la théorie d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) [13]. Cette théorie consiste à modifier

l'équation de Young-Dupré pour incorporer les composantes polaires et dispersives de l'énergie libre de surface d'un matériau selon la relation suivante :

$$\gamma_L(1+cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^p \ \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_s^d \ \gamma_L^d} \qquad \text{(II.10)}$$

γ_s^p et γ_s^d sont respectivement la partie polaire et dispersive de l'énergie libre de surface γ_s des films caractérisés. Cette énergie libre de surface s'exprime sous la forme suivante :

$$\gamma_S = \gamma_s^p + \gamma_s^d \qquad \text{(II.11)}$$

2.2.8. Tribologie

Dans cette étude, une réduction de l'usure, ainsi qu'une minimisation du frottement pouvant causer la dissipation de l'énergie mécanique sont recherchées. Un tribomètre rotatif à configuration bille-plan avec lubrification a été utilisé pour réaliser des essais de frottement sur les échantillons revêtus. Les paramètres utilisés lors des tests de frottement sont présentés dans le tableau II.2.

Paramètres	**Valeur**
Vitesse linéaire (cm/s)	10
Force normale appliquée (N)	1, 5 et 10
Bille	UHMWPE (E = 1 GPa) Al_2O_3 (H =16 GPa, E = 340 GPa)
Diamètre (mm)	6
Pression hertzienne Max (MPa)	Avec une bille en UHMWPE = 0.40 Avec une bille en Al_2O_3 = 7.65
Distance (m)	10, 100 pour UHMWPE
Lubrifiant	Sérum bovin (FBS)

Tableau II.2 : Paramètres utilisés pour les tests de tribologie.

Suite à ce test, le profilomètre optique est utilisé pour déterminer le taux et le volume d'usure. Il permet ainsi de comparer la résistance à l'usure entre les différents dépôts à condition que tous les tests soient réalisés dans les mêmes conditions.

A l'aide du profilomètre optique, six profils (x, y) sont extraits. La moyenne des six profils a été prise pour obtenir une valeur moyenne de la surface (aire) de la trace d'usure (Figure II.10), calculée grâce à l'équation (II.12) :

$$A_i = \frac{(y_{i+1}+y_i)}{2}(x_{i+1} - x_i) \qquad \text{(II.12)}$$

Où *y* représente l'ordonnée et *x* l'abscisse.

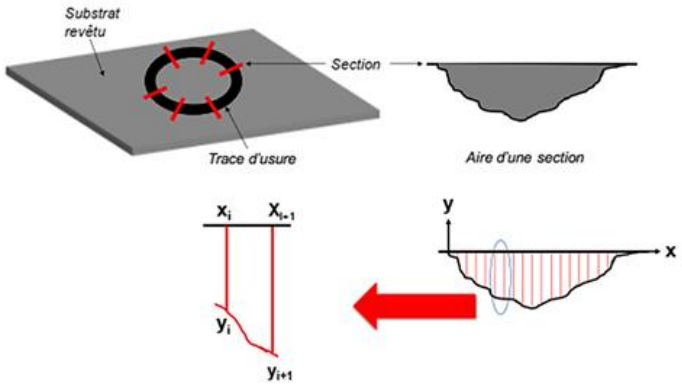


Figure II. 10 : Schéma explicatif de calcul du volume d'usure [14].

L'aire totale usée A_j est la somme des sections A_i. Ainsi,

$$\text{Aj} = \sum_i^j Ai \qquad \text{(II.13)}$$

Le taux d'usure spécifique du disque (échantillon) sera calculé selon l'équation (II.14)

$$K = \frac{V}{FL} = \frac{Aj(\pi d)}{FL} \qquad en\ \frac{(\text{mm3})}{N\ m} \qquad \text{(II.14)}$$

Dont le volume usé V (mm^3) est la surface moyenne usée des trois profils 2D (mm^2) multipliée par la longueur de glissement total (mm). F est la force normale appliquée (N) et L la distance totale du parcours (m).

En complément, des analyses par EDS et observations au MEB des traces d'usure sont effectuées après le test de frottement afin de déterminer les éléments chimiques présents et pour identifier la présence éventuelle de débris.

2.2.9. Dureté et module d'élasticité

La dureté H est définie comme la résistance à la pénétration locale par d'autres matériaux. La dureté est représentative de la résistance mécanique, de la résistance à l'abrasion, etc. La dureté peut être exprimée comme la résistance à la déformation plastique causée par un pénétrateur selon l'équation II.15 [15] :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \qquad \text{(II.15)}$$

Où P_{max} est la force maximale appliquée par le pénétrateur et A est la surface de déformation résiduelle calculée après indentation. H est donc homogène à une pression.

2.2.9.1. Micro-dureté

Pour les substrats, un micro-duromètre « Wilson Hardness TukonTM 1202 » a été utilisé avec un pénétrateur Knoop sous une charge de 300 g. Trois profils ont été faits avec 25 points pour chaque profil sur une longueur de 3.6 mm et une distance entre les indentations de 150 µm.

2.2.9.2. Nanoindentation

Pour les couches minces, la manière la plus appropriée de mesurer la dureté et le module d'élasticité est la nanoindentation. Compte tenu de leur faible épaisseur, l'influence du substrat se produit lorsqu'est déployé un effort important. Un cycle charge/décharge est donc appliqué sur la surface du matériau testé, puis la réponse plastique et élastique est observée après ce cycle. A l'échelle nanométrique, Oliver & Pharr [15] ont développé une méthode pour mesurer le module élastique réduit et la dureté.

La figure II.11 illustre le cycle de charge/décharge lors d'un test de nanoindentation.

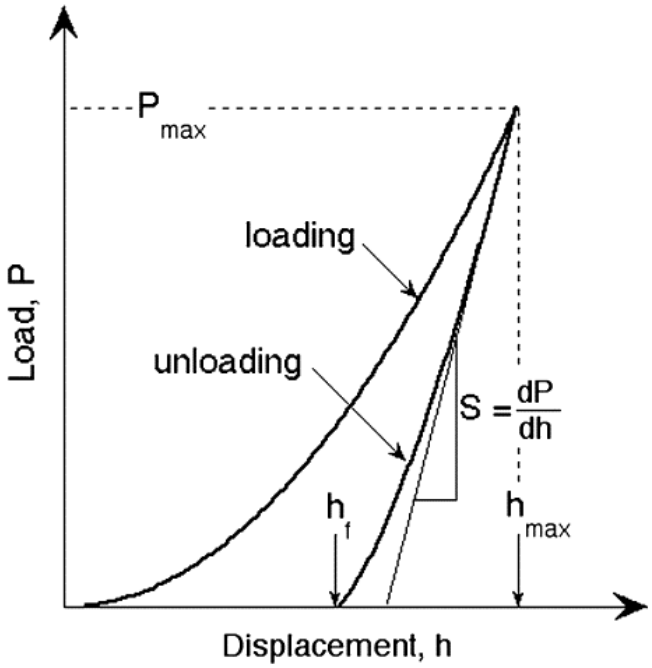


Figure II.11 : Illustration schématique de l'évolution de la charge en fonction de la profondeur de pénétration (courbe charge/décharge*)* [16].

La déformation plastique laisse un déplacement résiduel h_f sur la surface. La pente de la tangente à la courbe de déchargement représente la rigidité S du matériau.

Le module d'élasticité réduit est ainsi exprimé dans l'équation II.16 :

$$Er = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \qquad \text{(II.16)}$$

Où A est la surface de contact projetée déterminée par la profondeur h_c et la géométrie du pénétrateur. h $_{max}$ est la profondeur de pénétration réelle lorsque la charge maximale s'applique, elle peut être exprimée comme suit dans l'équation II.17 :

$$hc = h_{max} - hs \qquad \text{(II.17)}$$

Où h_s est le déplacement de déformation élastique comme le montre la Figure II.12. h_s varie selon la géométrie du pénétrateur et est exprimé dans l'équation II.18 :

$$hs = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \qquad \text{(II.18)}$$

Où ε est une valeur constante qui dépend de la géométrie du pénétrateur, elle est égale à 1 lorsque le pénétrateur est circulaire, 1,034 lorsque le pénétrateur est triangulaire, 1,012 lorsque le pénétrateur est carré.

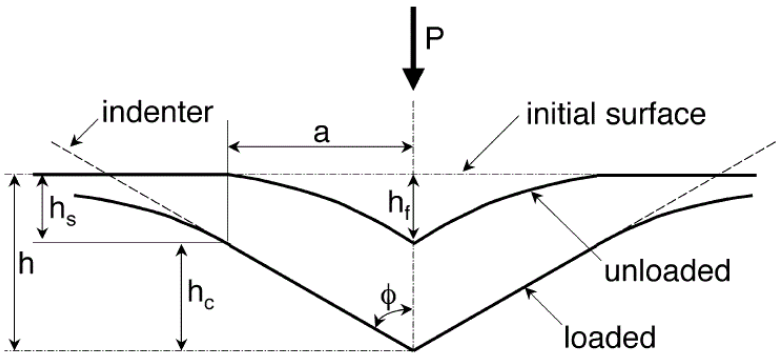


Figure II.12 : Coupe transversale du processus d'indentation montrant les paramètres caractérisant le contact géométrique [16].

Ensuite, le module d'élasticité E de l'éprouvette est calculé par l'équation II.19 :

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{Ei} \qquad \text{(II.19)}$$

Où E et ν sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du film. E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du pénétrateur. La dureté est calculée à partir de la profondeur de pénétration h_c et de la raideur S.

Un Nano-duromètre (XP MTS) a été utilisé dans notre étude pour déterminer les propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité) du revêtement. Ce nano-duromètre est équipé d'un

indenteur Berkovich (triangle pyramidal) qui est capable d'atteindre une petite pénétration de plusieurs nanomètres, contrôlée par un mode de contact dynamique. Dans ce mode, le pénétrateur est contrôlé par les cycles de charge/décharge pour calibrer la profondeur de pénétration, la résolution du déplacement vertical est inférieure à 0,01 nm. La résolution de la force appliquée du pénétrateur est de 1 µN. La profondeur de pénétration maximale est de 15 µm et la force est de 10 mN. La mesure de rigidité continue (mode CSM) permet de mesurer la rigidité du film [17]. La dureté et le module d'élasticité peuvent être enregistrés directement au cours de cette procédure en tant que fonction du déplacement du pénétrateur jusqu'à une profondeur de pénétration maximale de 15 µm. Dix indentations ont été réalisées sur chaque revêtement en fonction de leur épaisseur. Pour l'exploitation des résultats de dureté et de module d'élasticité, la moyenne de ces dix essais a été utilisée.

Les propriétés des films sont évaluées suivant la méthode d'Oliver & Pharr [15], avec une force normale maximale fixée en fonction de l'épaisseur de chaque dépôt dans le respect de la règle de Bückle (< 10 %) et en concordance avec la norme ISO 14577-4 standard [18]. Une fois la dureté et le module d'élasticité déterminés, le ratio H^3/E^2 est calculé par la suite. Il représente la résistance à la déformation plastique d'une couche mince selon Chauhan [19]. Plus ce ratio est important, mieux la couche se déformera plastiquement sous l'effet d'une charge extérieure.

2.2.10. Corrosion électrochimique

Dans le cadre de cette étude, le comportement de nos alliages revêtus contre la corrosion a été étudié. Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Dans ce travail, seul le premier groupe sera considéré. Il regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude de mécanismes réactionnels.

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail (les échantillons), une contre électrode (qui peut être en platine ou en or) et une électrode de référence au calomel saturée (SCE (Hg/Hg_2Cl_2)).

Le montage est présenté sur la figure II.13.

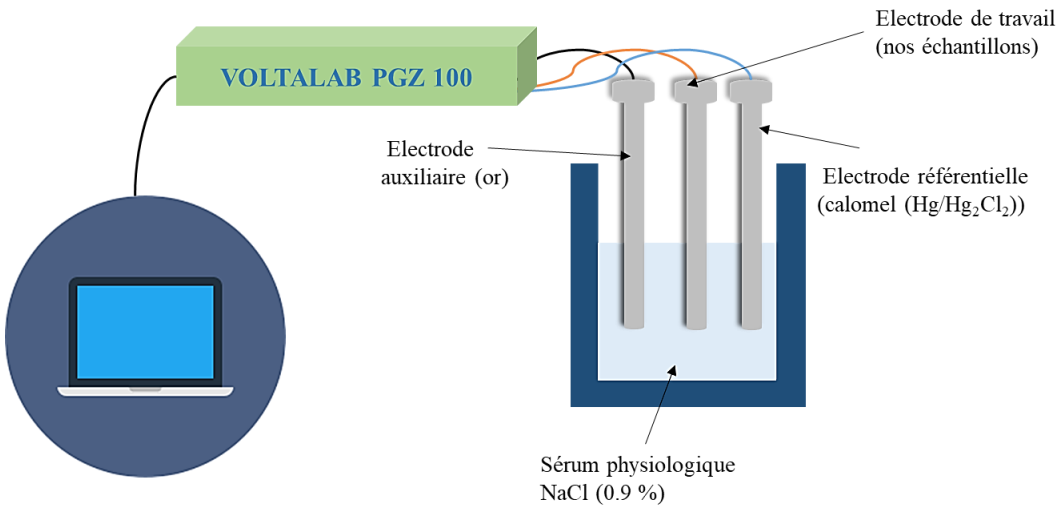


Figure II.13 : Schéma représentatif d'un montage utilisé pour l'essai de corrosion.

La cellule est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les électrodes. Les électrodes sont reliées à un potentiostat type VOLTALAB PGZ 100 piloté par un ordinateur. Le logiciel Volta-master 4 permet l'acquisition et le traitement des données.

Afin d'évaluer le comportement électrochimique de nos alliages, un milieu biologique similaire à celui du corps humain a été choisi (NaCl 0.9%). Le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important. La vitesse de balayage doit être déterminée de façon que l'ensemble des processus électrochimiques, ou tout au moins les principaux, qui surviennent à l'interface matériau/électrolyte, se manifestent à travers la courbe de polarisation, une vitesse trop rapide ne permettant pas aux réactions ayant lieu pour les différents potentiels de se stabiliser, serait susceptible de masquer certains processus. Dans notre étude, une vitesse de 1 mV/s a été sélectionnée.

2.3. Caractérisations des substrats métalliques

2.3.1. Composition chimique

Deux types d'alliages ont été étudiés et utilisés : un alliage CoCrMo et un alliage TiAl6V4 ELI. L'analyse semi-quantitative et semi-qualitative de la composition chimique de ces deux alliages a été effectuée à l'aide de la sonde de spectroscopie dispersive des rayons X en énergie du MEB-JEOL JSM 7610 F.

Les compositions théoriques et mesurées sont indiquées dans les Tableaux II.3 et II.4.

Elément	Cr	Co	Mo	Autres Eléments (C, Fe, Si, Mn)
% m. théorique	31	62	5	>1
% m. mesuré	33	60	4.95	>1

Tableau II.3 : Composition chimique de l'alliage CoCrMo étudié.

Elément	C	V	N	Ti	Al	Fe	O	H
% m. théorique	≤ 0.08	3.50-4.50	≤ 0.05	reste	5.50-6.50	≤ 0.25	≤ 0.13	≤ 0.012
% m. mesuré	-	4.3	-	reste	6.1	0.18	-	-

Tableau II.4 : Composition chimique de l'alliage de Ti6Al4V ELI étudié.

La composition des alliages utilisés comme substrats est bien conforme à ce qui est attendu.

2.3.2. Analyse métallographique

L'analyse métallographique nécessite un polissage mécanique et une attaque chimique. Les échantillons ont été enrobés à chaud dans une résine phénolique conductrice pour faciliter les étapes de polissage, positionner l'échantillon plus facilement sur les porte-échantillons et optimiser les observations au MEB.

Un polissage mécanique a ensuite été réalisé avec du papier au carbure de silicium (SiC) à granulométrie décroissante selon le protocole suivant : les grades successivement utilisés sont P180 → P800 → P1200. Le polissage est poursuivi à la suspension diamantée polycristalline (0.9 μm) jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Un polissage mécano-chimique final est ensuite réalisé à la silice colloïdale (0.01 μm). Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol puis à l'air comprimé afin d'éliminer tout résidu potentiel apparu dans l'intervalle puis sont observés en microscopie optique afin de s'assurer de l'absence de rayure.

Après le polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement et/ou électrolytiquement pour révéler leur microstructure, notamment les joints de grains.

La composition des réactifs ainsi que les conditions d'attaque sont les suivantes :

- CoCrMo : attaque électrolytique avec H_2O_2/HCl (1.75 %) à température ambiante, tension de 3 V, courant de 0.1 A durant 20 secondes.

- Ti6Al4V ELI : attaque au réactif HF/HNO_3 équivolumique à 5 % dans de l'eau distillée (réactif de Kroll) durant 30 à 45 secondes.

L'analyse a ensuite été conduite manuellement avec un microscope optique. Pour une caractérisation microstructurale plus précise ainsi que la caractérisation chimique, les échantillons sont analysés avec un microscope électronique à balayage (MEB : SEM-JEOL JSM 7610 F) équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE). Le mode SE permet d'obtenir une bonne représentation de la surface de l'échantillon. L'intensité des électrons secondaires dépend essentiellement de l'angle d'incidence local. L'information est essentiellement topographique.

La figure II.14 montre les résultats d'observation à l'échelle microscopique de CoCrMo et Ti6Al4V ELI.

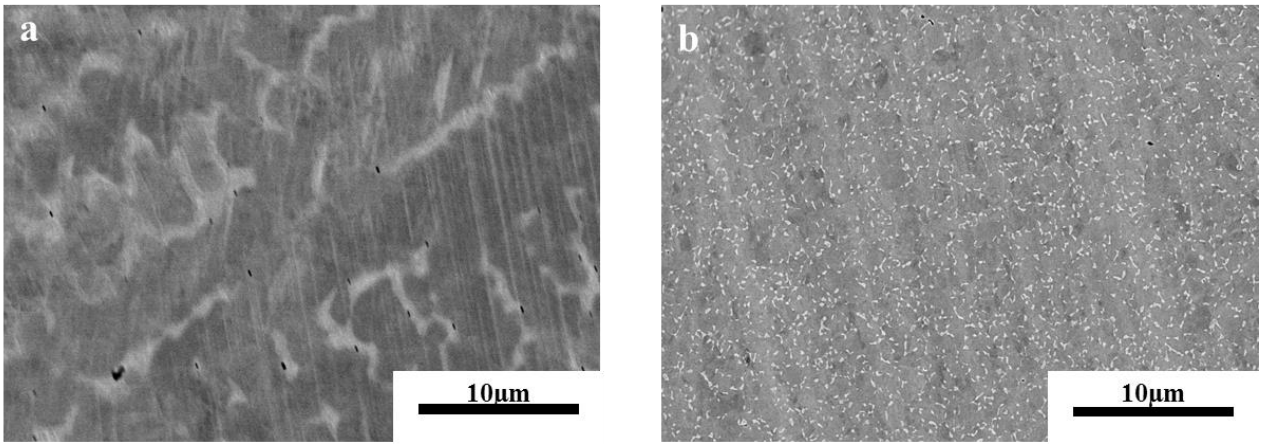


Figure II.14 : Micrographie des alliages : a- CoCrMo, b- Ti6Al4V ELI.

L'observation sur l'alliage CoCrMo (figure II.14-a) révèle une structure dendritique de taille assez importante, caractéristique d'une pièce moulée. De plus, l'hétérogénéité de la structure est évidente, cet alliage s'étant solidifié sous la forme de deux phases différentes. Si on regarde les diagrammes de phases des alliages Co-Cr, la matrice de ces alliages présente une structure mixte à l'équilibre formée d'un mélange HC et CFC et d'une seconde phase complexe riche en Mo.

Pour l'alliage de titane l'observation montre que cet alliage est bi-phasé, à grains homogènes, de type $\alpha + \beta$. La phase β, qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire est plutôt claire. D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase β est une solution solide d'insertion, de structure

cubique à faces centrées. La phase α est une solution solide de substitution d'éléments bétagènes, de structure hexagonale.

2.3.3. Dureté

La dureté est une caractéristique importante pour les alliages destinés à des applications biomédicales notamment à cause des problèmes d'usure par frottement des prothèses. Ce frottement libère des fragments d'alliages qui peuvent nuire à l'organisme. La caractérisation en micro-dureté a été effectuée sous une charge de 300 g à l'aide d'un micro-duromètre sur les échantillons enrobés et polis. Pour s'assurer de la reproductibilité des essais, trois séries d'indentations longitudinales (distances de 200 µm entre chaque indentation) sur une barre de CoCrMo coupée en deux parallèlement à son axe et trois séries d'indentations radiales (distances de 150 µm entre chaque indentation) ont été réalisées sur des tranches de CoCrMo et de Ti6Al4V ELI. La figure II.15 présente le profil de micro-dureté des matériaux étudiés.

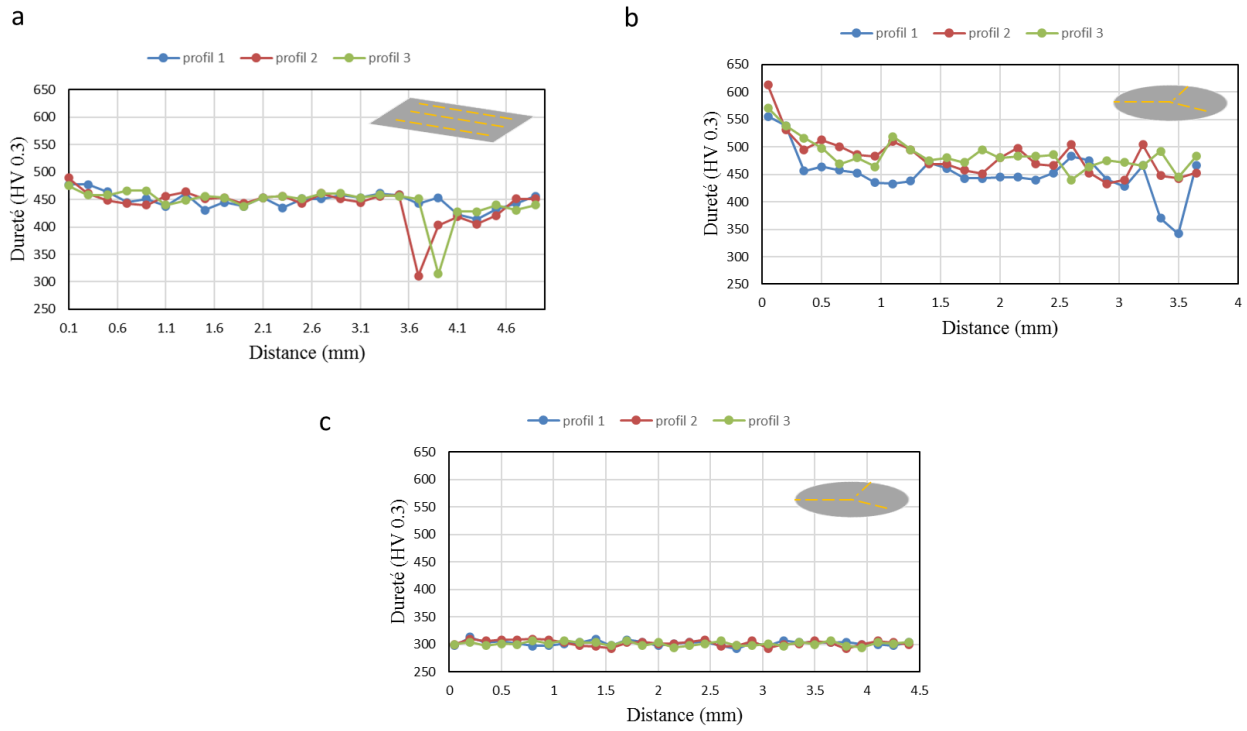


Figure II.15 : Profil de micro-dureté de CoCrMo (a et b), et de Ti6Al4V ELI (c) sous une charge de 300 g.

La figure II.15-a, montre que la valeur de la micro-dureté (HV) pour CoCrMo est en moyenne de 450 HV avec des chutes brusques à 300 HV. Cette diminution de dureté peut s'expliquer par la présence de micro-retassures au centre de la barre. En revanche sur la figure II.15-b, la valeur de la micro-dureté en radial de cet alliage varie entre 613 (au bord) et 450 HV (à cœur). La

baisse brusque de près de 100 HV proche du cœur est encore due à la présence de retassures. L'augmentation de la dureté à environ 600 HV sur l'extérieur de la barre est due à la solidification et à la formation d'une couche de peau avec de petits grains. Par contre, la dureté du Ti6Al4V (figure II.15-c), en moyenne de 300 HV, est beaucoup plus faible que celle de CoCrMo mais elle est homogène dans tout l'échantillon, en bonne cohérence avec la microstructure plus fine observée.

2.3.4. Etat de surface

L'état de surface est une des caractéristiques importantes pour les biomatériaux. En effet, pour l'application biomédicale visée, l'état de surface que doivent présenter les parties constituant la prothèse de hanche (tête sphérique et cupule) doit satisfaire une norme internationale [20]. La topographie des surfaces étudiées lors de leur réception et après le polissage, a été observée par microscopie optique alors que leur rugosité a été mesurée par un profilomètre optique.

Les substrats métalliques de Ti6Al4V et de CoCrMo ont été polis avec des papiers à grains en SiC (de P180 à P1200) et finis avec une suspension diamantée de 9 µm. Un polissage mécano-chimique final est ensuite réalisé à la silice colloïdale (0.01 µm). Tous les substrats ont subi des nettoyages à l'acétone pendant 15 min, puis ont été rincés à l'éthanol et séchés.

L'état de surface des substrats avant et après polissage est illustré sur la figure II.16.

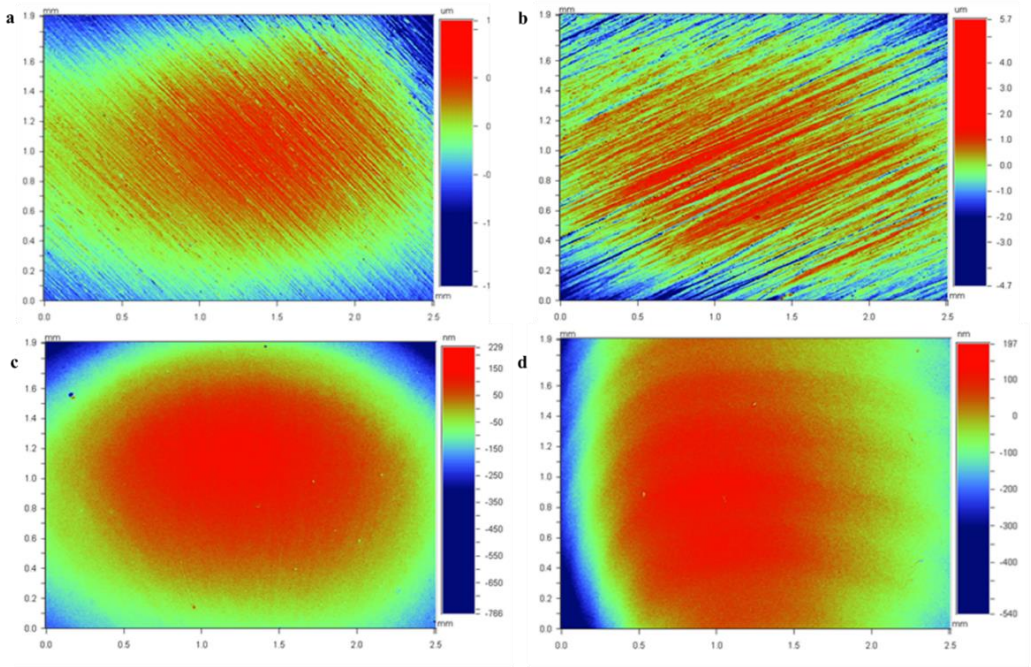


Figure II.16: État de surface de : a- CoCrMo b- Ti6Al4V avant polissage et c-CoCrMo, d-Ti6Al4V après polissage.

Pour chaque matériau, les paramètres de surface ont été déterminés à partir de l'analyse des profils de rugosité. Les valeurs sont représentées dans le tableau II.4.

Le paramètre **Ra** correspond à la rugosité moyenne arithmétique : c'est la moyenne arithmétique, en valeur absolue, de la différence de hauteur de chaque point par rapport à la ligne moyenne de la surface.

Le paramètre **Rq** correspond à la rugosité moyenne quadratique : c'est la racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts de hauteurs à la ligne moyenne de la surface.

Le paramètre **Rz** correspond à la rugosité maximale moyenne : c'est la moyenne des dix plus grands écarts verticaux absolu entre la hauteur maximale des pics et la profondeur maximale des vallées.

Le paramètre **Rt** correspond à la hauteur totale du profil : c'est l'écart vertical maximum entre le point le plus haut et le point le plus bas de la surface.

	CoCrMo		Ti6Al4V	
Paramètres	Avant polissage	Après polissage	Avant polissage	Après polissage
Ra (nm)	238.12	10	571.19	50
Rq (nm)	294.08	20	719.85	80
Rz (nm)	2420	340	6580	580
Rt (nm)	2740	540	10390	990

Tableau II.4 : Paramètres d'état de surface en trois dimensions de CoCrMo et de Ti6Al4V avant et après polissage.

Comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996 [20], concernant les éléments fémoraux des prothèses totales de hanche, les matériaux métalliques bio implantables sphériques doivent présenter une rugosité Ra inférieure ou égale à 0,06 µm, ce que est bien le cas suite à la préparation des substrats.

Conclusion

Dans le chapitre 2, nous avons présenté la préparation des alliages métalliques utilisés lors de ce travail ainsi que le système de dépôt par pulvérisation magnétron DC. Enfin, nous avons détaillé les différentes méthodes de caractérisation que nous avons employées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques, tribologiques et électriques des revêtements.

Références

[1] E. Doehne, D. Stulik, Applications of the Environmental Scanning Electron Microscope to Conservation Science, Scanning Microsc. 4 (1990). https://digitalcommons.usu.edu/microscopy/vol4/iss2/6.

[2] G.D. Danilatos, Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy, in: P.W. Hawkes (Ed.), Adv. Electron. Electron Phys., Academic Press,71(1988)109–250. https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60902-6.

[3] Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines - Culture Sciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques, http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml

[4] A. Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive., Thèse de doctorat, n° tel-01418118.

[5] O. Philips'Gloeilampenfabrieken, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Res Rep. 13 (1958) 1–9.

[6] Y. Pauleau, Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films, Vacuum. 61 (2001) 175–181. https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00475-9.

[7] M.R. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, Stoney Formula: Investigation of Curvature Measurements by Optical Profilometer, Adv. Mater. Res. 996 (2014) 361–366. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.996.361.

[8] M.A.B. Dhia, Détermination des contraintes internes par méthode dynamique résonante : application aux massifs revêtus, phdthesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers, 2016. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01457159 (accessed December 29, 2021).

[9] Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, (n.d.). https://www.degruyter.com/document/doi/10.2478/s11534-011-0096-2/html (accessed December 21, 2021).

[10] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, Phys. Rev. B. 70 (2004) 165307. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307.

[11] T. Young, III. An essay on the cohesion of fluids, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 95 (1805) 65–87. https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005.

[12] Y. Levin, Thermodynamics of Surface Tension: Application to Electrolyte Solutions, J. Stat. Phys. 110 (2003) 825–834. https://doi.org/10.1023/A:1022116020311.

[13] M.F. Ismail, B. Khorshidi, M. Sadrzadeh, New insights into the impact of nanoscale surface heterogeneity on the wettability of polymeric membranes, J. Membr. Sci. 590 (2019) 117270. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117270.

[14] K. Aouadi, Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif., These de doctorat, n° tel-01799066.

[15] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564.

[16] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, J. Mater. Res. 19 (2004) 3–20. https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3.

[17] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, Mater. Charact. 48 (2002) 11–36. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00192-4.

[18] V.V. Alisin, M.N. Roshchin, Improvement of antifriction properties of sliding bearings with ceramic sleeves made of zirconium dioxide, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 421 (2020) 022020. https://doi.org/10.1088/1755-1315/421/2/022020.

[19] A. Chauhan, R. Vaish, Hard coating material selection using multi-criteria decision making, Mater. Des. 44 (2013) 240–245. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.003.

[20] M. Fellah, M. Labaïz, O. Assala, L. Dekhil, A. Taleb, H. Rezag, A. Iost, Tribological behavior of Ti6Al4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis, Adv. Tribol. 2014 (2014) e451387. https://doi.org/10.1155/2014/451387.

Chapitre 3
Méthodologie de la simulation

3. Méthodologie de la simulation.

Introduction

Un dépôt en phase vapeur se déroule en trois grandes étapes : éjection de matière de la cible, transport jusqu'au substrat et croissance de la couche mince. La compréhension intégrale des phénomènes expérimentaux reste inaccessible, de ce fait la simulation numérique en simulant le procédé de dépôt complet peut apporter des informations complémentaires de celles obtenues expérimentalement. Généralement, les simulations de type Monte-Carlo permettent d'accéder aux propriétés des matériaux sans recourir à l'expérience réelle ou à un développement théorique. Dans ce qui suit, une étude de cette méthode est présentée suivie par la présentation des logiciels utilisés dans ce travail.

3.1. Méthodes Monte Carlo

La simulation Monte Carlo est l'une des techniques de simulation les plus communément utilisée en science des matériaux. Elle permet l'étude de systèmes relativement grands (plusieurs millions d'atomes) pour des temps de calcul raisonnables allant de quelques minutes à plusieurs jours. Pour cette étude, elle est d'autant plus adaptée qu'elle permet une comparaison directe entre les résultats de simulation et les résultats obtenus par sonde atomique tomographique. L'appellation Monte Carlo fait référence aux jeux de hasard auxquels s'apparente cette méthode puisqu'elle fait appel à des nombres aléatoires. Deux principaux types d'algorithmes MC existent. Le premier est l'algorithme Metropolis [1] qui permet d'échantillonner l'espace des configurations, et d'obtenir un certain nombre de propriétés d'équilibre du système sans avoir accès à la cinétique d'évolution de ces propriétés, car le temps n'est pas pris en compte dans le modèle. Le second est l'algorithme à temps de résidence qui permet d'introduire le temps lorsque le ou les mécanismes microscopiques conduisant à changer de configuration sont connus. Ce dernier est ainsi largement utilisé pour traiter des problèmes de diffusion, de transport dans les solides et est donc tout à fait adapté à la modélisation de la décomposition de systèmes assistée par la diffusion lacunaire.

Les simulations Monte-Carlo cinétique (kMC) sont une évolution de la simulation de Monte-Carlo Metropolis démontrée en 1999 [2]. Contrairement à la méthode Métropolis, l'espace de phases du système étudié n'est pas statique et une durée est associée à chaque évènement (pas Monte-Carlo). Dans cette approche, les atomes restent dans leurs minima d'énergie locaux, vibrant pendant un certain temps. Les mécanismes élémentaires peuvent être vus comme des

mouvements rapides des atomes, les amenant de leur configuration initiale à une configuration finale, et donc à un autre minimum énergétique. Durant un mécanisme *m* le système passe par un maximum d'énergie $Emcol$. On définit alors l'énergie d'activation $Em\neq$ de ce mécanisme comme l'énergie que doit fournir le système, initialement dans la configuration *i*, pour franchir la barrière énergétique que présente ce col : $Em\neq = Emcol - Ei$, où Ei est l'énergie de l'atome dans sa configuration initiale.

La probabilité associée au mécanisme d'énergie $Em\neq$ est définie par l'équation III.1 :

$$P(E_m^{\neq}) = vexp(-\frac{E_m^{\neq}}{k_B T}) \qquad \text{(III .1)}$$

Avec v (s-[1]) la fréquence de vibration du système dans son état initial, k_B la constante de Boltzmann et T la température exprimée en Kelvin.

Le modèle kMC utilisé dans ce travail prend en compte deux types d'évènements élémentaires : le dépôt et la diffusion 3D [3–6]. Un évènement de dépôt est un évènement périodique qui se réalise au cours d'un intervalle de temps τ entre deux évènements de dépôt successifs. Cet intervalle τ dépend uniquement de la vitesse du dépôt, *F(ML/s)*, considérée comme constante, et des dimensions latérales du système *Nx* et *Ny* : $\tau = 1/(F \times Nx \times Ny)$. Cela nous permet d'en déduire la durée totale d'une simulation qui est calculée comme étant le nombre total de particules déposées N_{dep}, multiplié par le temps τ : $t_{tot} = N_{dep} \times \tau$. Après chaque évènement de dépôt, le temps courant, noté t_0 est remis à zéro, et un certain nombre de processus de diffusion peuvent se produire. Le temps écoulé lors d'un processus de diffusion, noté Δt, est alors ajouté au temps courant : $t = t_0 + \Delta t$.

Le choix d'un évènement de diffusion se fait par une procédure en deux étapes. Tout d'abord tous les processus de diffusion possibles sont classés suivant leurs barrières de diffusion. Donc dans une classe *j*, ils seront référencés par tous les *Nj* processus de diffusion ayant la même barrière *Ej*, et donc la même probabilité d'occurrence *pj* calculée suivant l'équation (III.1). La probabilité de la classe *j* est donc égale à $Rj = pj \times Nj$ et donc la probabilité totale de tous les évènements de diffusion possibles du système est $R = \Sigma(Rj)$. Dans le cas où $t_0 \geq \tau$, une nouvelle particule est ajoutée au système et la durée t_{tot} de la simulation devient $t_{tot} = (Ndep + 1)\ \tau$. Il suffit alors de choisir une classe et ensuite un des *Nj* processus de cette classe. La simulation s'arrête lorsque le nombre de cellules élémentaires *Nz* (monocouches) données comme paramètre d'entrée est atteint.

Contrairement à la dynamique moléculaire, le kMC permet de simuler des systèmes de taille partant de l'échelle atomique jusqu'à des systèmes de taille contenant plusieurs millions d'atomes, et pendant des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines de minutes. Il permet également d'étudier la cinétique de diffusion qui est difficilement accessible par l'expérience afin d'expliquer les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. Cependant, les caractéristiques des mécanismes et les paramètres cinétiques doivent être calculés au préalable à partir des modèles atomistiques ou par des méthodes expérimentales.

3.2. Logiciels de simulation de la pulvérisation cathodique

Le processus de pulvérisation cathodique que nous voulons reproduire se déroule en trois grandes étapes.

1- **Éjection de la matière d'une cible** sous bombardement ionique d'argon (Ar^+),
2- **Transport en phase gazeuse** des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat,
3- **Croissance de la couche** par condensation des atomes sur le substrat.

La simulation de l'ensemble de ces étapes par un logiciel unique est aujourd'hui difficile et fait l'objet d'une recherche active dans la communauté. Cependant, grâce au développement de logiciels dédiés à la simulation de chacune des étapes de la pulvérisation cathodique, l'étude détaillée de ses différentes étapes est devenue possible. Pour simuler ces trois étapes, trois logiciels différents ont été utilisés « en cascade » (figure III.1) :

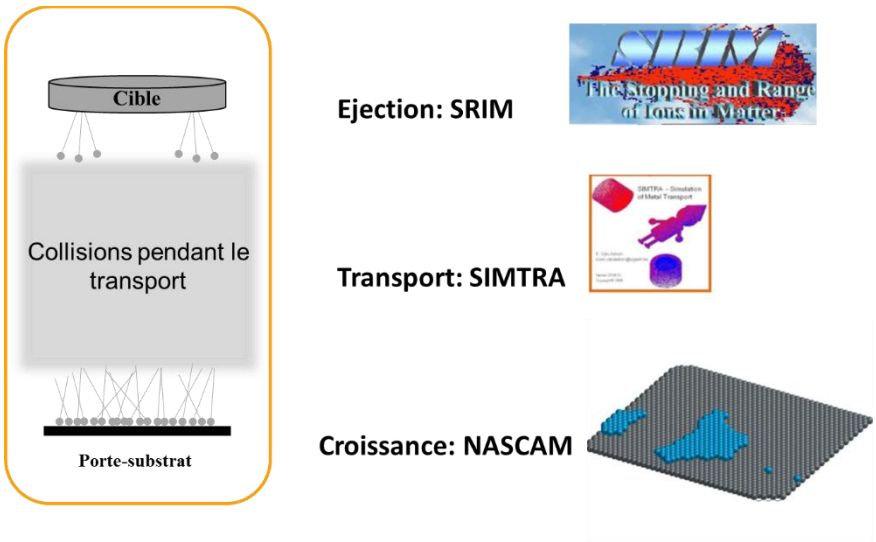


Figure III.1 : Schéma de principe des trois étapes du dépôt par PVD et logiciels utilisés pour les simuler.

1- Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) pour simuler l'éjection de la matière de la cible sous bombardement ionique.

2- Le logiciel SIMTRA (SImulation of Metal TRAnsport) pour simuler le transport en phase gazeuse des particules pulvérisées de la cible jusqu'au substrat.

3- Le logiciel NASCAM (NAnoSCAle Modeling) pour étudier la croissance tridimensionnelle (3D) des dépôts.

Ces différents logiciels (SRIM, SIMTRA et NASCAM) sont détaillés dans les sections suivantes.

3.2.1. Simulation de l'éjection de matière de la cible

Le logiciel SRIM [7–9] permet de prévoir la trajectoire d'un ion incident durant son parcours dans le matériau cible. Il permet également d'accéder à plusieurs données intéressantes : la distribution suivant les trois dimensions de l'espace des ions implantés, la quantité et la nature des atomes pulvérisés, le profil de perte d'énergie des ions dans le matériau en fonction de la profondeur, le nombre de chocs générés, etc. C'est dans ce cadre qu'il a été utilisé pour simuler la pulvérisation des cibles de Ta et Zr. Il est basé sur une simulation de type Monte-Carlo, dans laquelle, on suppose que les atomes de la cible subissent des collisions élastiques binaires avec les ions impactant la surface. Par suite de ces impacts, les atomes de surface de la cible gagnent alors une énergie cinétique supérieure et si cette dernière est supérieure à l'énergie seuil de déplacement *Ed* les atomes peuvent par la suite être éjectés de la surface (après avoir franchi la barrière de potentiel de surface). Le logiciel renvoie alors, entre autres, l'énergie cinétique des espèces pulvérisées, la position et la direction des atomes. Il offre la possibilité de définir les paramètres initiaux de la cible (matériau, composition, densité) et des ions incidents (nature, énergie et angle d'incidence). Toutefois, SRIM ne prend pas en compte la température du substrat (considérée constante à 0 K). Il décrit le comportement des ions qui pénètrent dans le matériau et ne considère pas la manière dont se fait le retour à l'équilibre pour donner suite à cette violente perturbation. Dans cette étude, nous avons utilisé le code TRIM (TRansport des Ions dans la Matière), inclus dans la version SRIM-2013.

La distribution angulaire et en énergie du flux de particules quittant la cible a été calculée pour une énergie de 320 et 460 eV (pour Zr et Ta, respectivement, ce qui correspond à la tension de décharge) pour les ions Ar^+ [10,11]. Les calculs ont été réalisés en considérant 10^6 ions incidents. Dans le tableau III.1, le rendement de pulvérisation *Sp* (défini comme étant le rapport

entre le nombre d'atomes éjectés de la cible et le nombre de particules incidentes [12,13]) des cibles et l'énergie moyenne par atomes pulvérisés *E* sont reportés. Un taux de pulvérisation de 0.605 et 0.47 obtenu pour Zr et Ta, respectivement, donne une indication sur les vitesses de dépôts, qui dépendent en plus des conditions de transport.

Nature des ions	Ar^+ (argon)	
Angle incidence (°)	0	
Cible	Zr	Ta
Energie des ions (eV)	320	460
Rendement de pulvérisation Sp (atomes/ions)	0.605	0.47
E (eV)	36.74	42.89

Tableau III.1 : Taux de pulvérisation et énergie moyenne par atomes de Ta et Zr pulvérisés par des ions Ar^+ avec le code SRIM.

Le fichier de sortie « Sputter.txt » est utilisé comme fichier d'entrée pour le code SIMTRA afin de définir les distributions angulaires et en énergie du flux pulvérisé.

3.2.2. Simulation du transport des atomes jusqu'au substrat

Dans ce travail, SIMTRA est utilisé pour simuler le transport des particules pulvérisées de la cible jusqu'au substrat. Ce logiciel a été développé en 2008 [14], en utilisant la méthode Monte Carlo pour les collisions atomiques [15–18]. Il permet de simuler le transport du flux d'atomes métalliques pulvérisés en donnant toutes les caractéristiques du flux d'atomes arrivant sur les substrats.

SIMTRA a besoin au minimum d'une chambre sous vide qui sera l'espace où se passeront les calculs de transport, d'une cible (matériau, profil d'usure, distribution angulaire et énergétique du flux pulvérisé, nombre d'atomes à simuler), d'une atmosphère (gaz, pression, température) et de surfaces où enregistrer l'arrivée des atomes transportés. À l'aide de surfaces de formes prédéfinies (rectangle, cercle, cône, cylindre, sphère), l'utilisateur peut créer une représentation géométrique fidèle de sa configuration expérimentale. SIMTRA calcule le transport d'un seul atome à la fois. Le calcul de transport pour un atome s'arrête quand une surface est rencontrée. Puis, le transport de l'atome suivant est calculé, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du nombre maximum d'atomes. SIMTRA enregistre uniquement les atomes qui arrivent sur des surfaces que l'utilisateur a indiquées comme étant des « détecteurs ».

La figure III.2 présente la photo du bâti de dépôt utilisé lors de ce travail (a) et l'enceinte de dépôt modélisée dans SIMTRA (b).

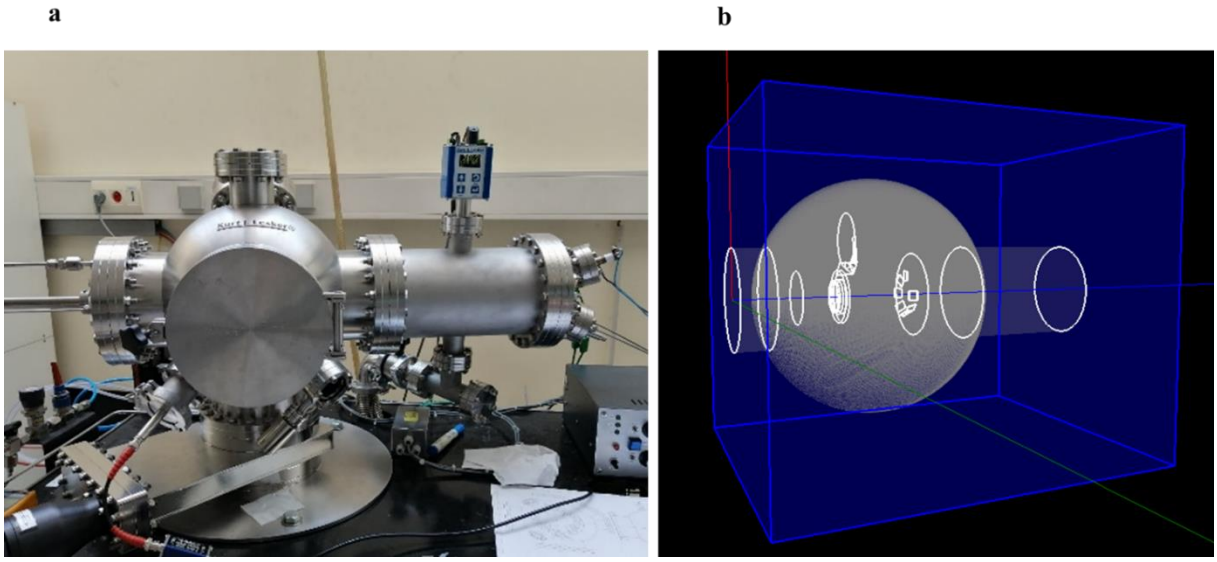


Figure III.2 : Simulation de l'enceinte de dépôts : a) image réelle, b) modèle 3D dans SIMTRA.

Dans ce travail, l'enceinte de dépôts a été modélisée avec les mêmes dimensions que celles de l'enceinte du système de dépôts Kurt J. Lesker. La « chambre à vide », c'est-à-dire le volume de travail de SIMTRA, est un parallélépipède de dimension 0.5 x 0.5 x 0.6 m. A l'intérieur de ce volume, la géométrie de l'enceinte réelle a été reproduite avec tous les composants internes (la cathode, le shutter, le porte-substrats).

La figure III.3 présente le porte substrat réel et sa représentation en 3D dans SIMTRA.

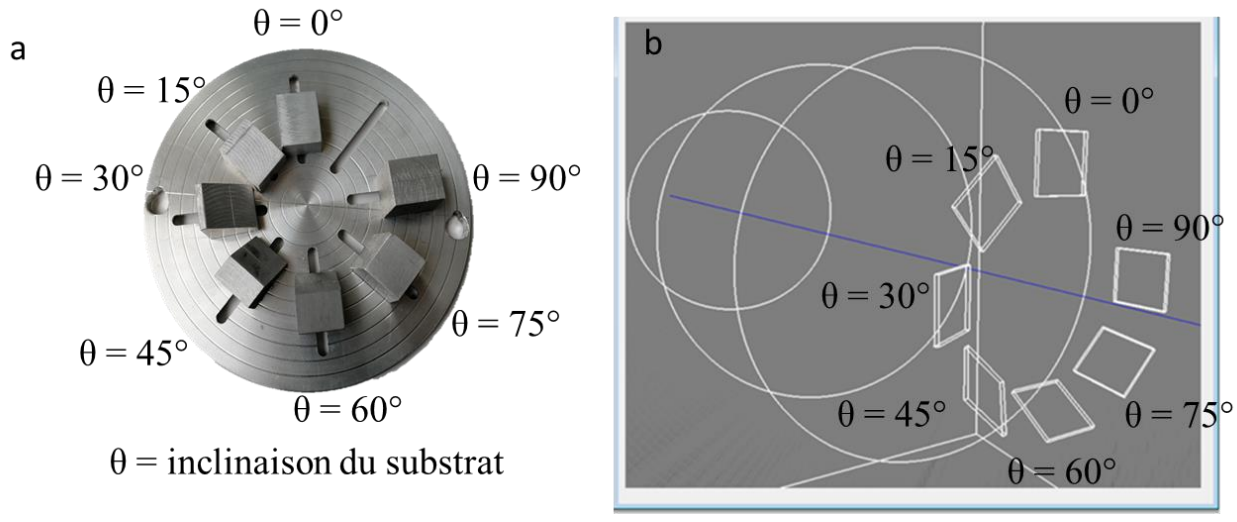


Figure III.3 : Porte substrats : a) image réelle, b) modèle 3D dans SIMTRA

Les substrats sont des « boites » fermées car SIMTRA détecte les particules qui traversent une surface quel que soit le côté et que nous ne voulons enregistrer que les particules qui touchent la face supérieure du substrat depuis l'extérieur. Comme indiqué précédemment, l'utilisateur définit pour chaque surface l'enregistrement de particules détectées. Dans notre cas, seules les faces « porte-substrat », c'est-à-dire les faces supérieures, sont utilisées comme détecteurs.

Afin de déterminer le profil d'usure servant de probabilité d'éjection sur la cible pour SIMTRA, les cibles de zirconium et de tantale ont été analysées par un scanner industriel 3D sans contact ATOS GOM (basée sur la Blue Light Technologie) après un temps de dépôt garantissant une usure suffisante pour être mesurée. La figure III.4a présente la topographie de la surface de la cible usée de Zr et la probabilité d'éjection déterminée à partir du profil usé.

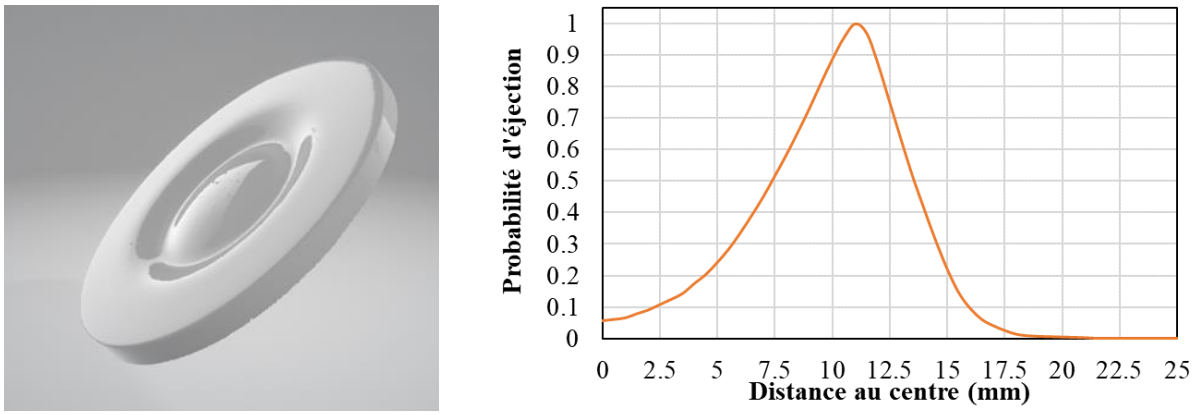


Figure III.4 : a) Vue 3D de la cible de pulvérisation de Zr, b) probabilité d'éjection.

L'érosion de la cible est homogène et circulaire. La probabilité d'éjection est l'image inversée et normalisée du profil usé. L'usure est maximale sur un rayon de 11 mm pour une cible de rayon 25 mm. Le profil usé est légèrement asymétrique, ce qui veux dire que le centre de la cible sera plus usé que le contour extérieur. La profondeur d'érosion maximum de la cible de Zr était d'environ 2 mm (pour une épaisseur de cible de 6 mm) au moment du scan.

Le fichier de sortie (PaticleData.txt) du code SIMTRA qui contient la distribution angulaire et énergétique a été utilisé comme fichier d'entrée pour le code NASCAM.

3.2.3. Simulation de la croissance des couches minces

Pour simuler l'évolution de la microstructure et de la morphologie durant la croissance de couches minces de nitrures de métaux de transition, plusieurs logiciels ont été développés par la communauté scientifique [19–24]. Dans ce travail, les simulations de croissance de film présentées sont basées sur le code tridimensionnel Monte Carlo cinétique (kMC)

NASCAM [25,26]. Le modèle suppose que les particules empiètent sur l'emplacement aléatoire du substrat conformément à des fonctions de distribution d'énergie et d'angle d'incidence données. L'estimation de la distribution angulaire des ions est basée sur les résultats obtenus par les simulations SIMTRA pour les atomes neutres, via le fichier appelé ParticleData.txt, cité précédemment, contenant les énergies cinétiques et la direction de chaque particule, en utilisant l'outil « Simtra to Nascam ». La version utilisée dans ce travail est la v6.2. Elle est capable de fournir des informations en cours de croissance sur l'évolution des caractéristiques morphologiques et structurelles des couches minces, telle que la densité de la couche, la porosité et la rugosité de la surface.

L'interface de NASCAM est contrôlée par un fichier appelé inputFile.txt, dans lequel l'utilisateur peut introduire les différents paramètres de calcul. Par exemple, on peut citer les dimensions (Nx, Ny, Nz) de la fenêtre des paramètres « input » pour définir le substrat, « model description » (diffusion et multicouches), les paramètres de dépôt (type de matériau, énergie, distribution angulaire, gaz réactif, etc.). NASCAM donne aussi la possibilité de sélectionner les caractéristiques structurelles (compacité, densité, rugosité, etc.) des couches minces que l'utilisateur souhaite analyser à la sortie. Le tableau III.2 résume les paramètres d'entrée utilisés pour NASCAM.

Paramètres / Matériau	Distributions et nombre des particules	Taille des substrat (u. a.)	Substrat	Vitesse (MonoLayer/s)
Zirconium	ParticleData.txt de Zr	10x200x20	Si (cubique)	0.1
Tantale	ParticleData.txt de Ta	10x200x20	Si (cubique)	0.1

Tableau III.2 : Paramètres d'entrées du code NASCAM.

3.3. Optimisation des paramètres de dépôts par simulation

Dans ce travail, l'angle d'inclinaison du substrat varie dans le but de modéliser une tête fémorale. Cette dernière possède une forme hémisphérique avec une symétrie axiale ce qui a permis de modéliser la moitié de la tête en sept substrats d'inclinaison différentes (Figure II.2).

La figure III.5 présente la procédure de simulation avec SIMTRA (et SRIM au préalable) suivie pour valider les choix des conditions de dépôts expérimentales. Dans un stade de pré étude, NASCAM n'est pas forcément indispensable.

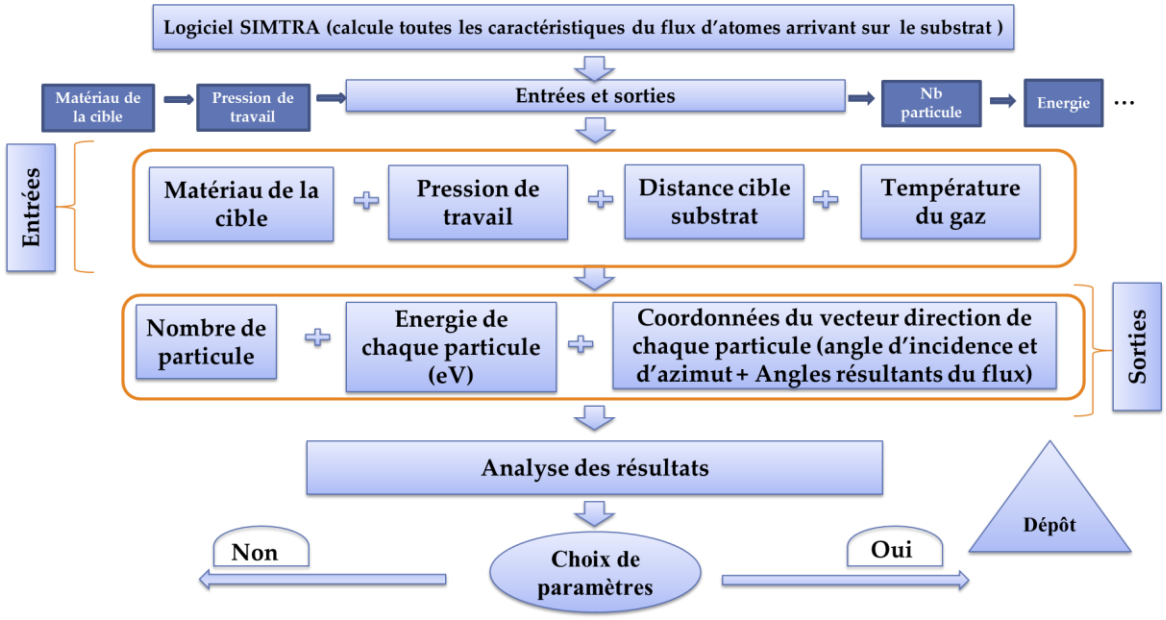


Figure III.5 : Schéma descriptif de la simulation numérique avec le code SIMTRA.

Les paramètres d'entrées, comme indiqué dans la section 3.2.2, sont le matériau de la cible (Zr et Ta dans ce cas), la pression de travail, la distance cible-substrat et la température du gaz. Les paramètres de sorties sont le nombre de particules détectés, leur énergie et leur direction (angle d'incidence résultant α et angle azimuthal résultant φ). La variable principale, faisant une série, est l'angle d'inclinaison des substrats, un paramètre macroscopique plutôt descriptif. La deuxième variable principale est le matériau de la cible. Toutes les simulations seront réalisées pour les deux matériaux. En synthèse, l'influence de la pression sera étudiée et permettra un choix expérimental, tout comme la distance cible-substrat. L'influence de la température du gaz est étudiée mais ne devrait pas avoir de conséquence particulière sur les choix expérimentaux, dans tous les cas le gaz injecté sort des bouteilles et est donc « froid », c'est-à-dire à température ambiante.

Le tableau III.3 résume le paramètre variable et les paramètres fixés dans les sections suivantes.

Paramètre variable	Nombre de variations	Nb de particules	Paramètres fixés
Pression	7 (de 0.1 à 0.7 Pa) avec un pas de 0.1	10^6	D = 0.12 m T = 300 K (27C°)
Distance cible-substrat	4 (0.12, 0.115, 0.102, 0.088) m	10^6	P = 0.1 Pa T = 300 K
Température du gaz	4 (de 300 à 600 K) avec un pas de 100	10^6	D = 0.12 m P = 0.1 Pa

Tableau III.3 : Paramètres d'entrées du code SIMTRA.

3.3.1. Influence de la pression

L'influence de la pression est étudiée en fixant la distance cible-substrat et la température de gaz pour les deux matériaux (Ta, Zr). La phase gazeuse est composée d'argon. La température du gaz est de 300 K et la distance cible-substrat est de 12 cm (valeur du montage réel).

La figure III.6 présente la variation de l'énergie moyenne de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte substrat par rapport à la cible.

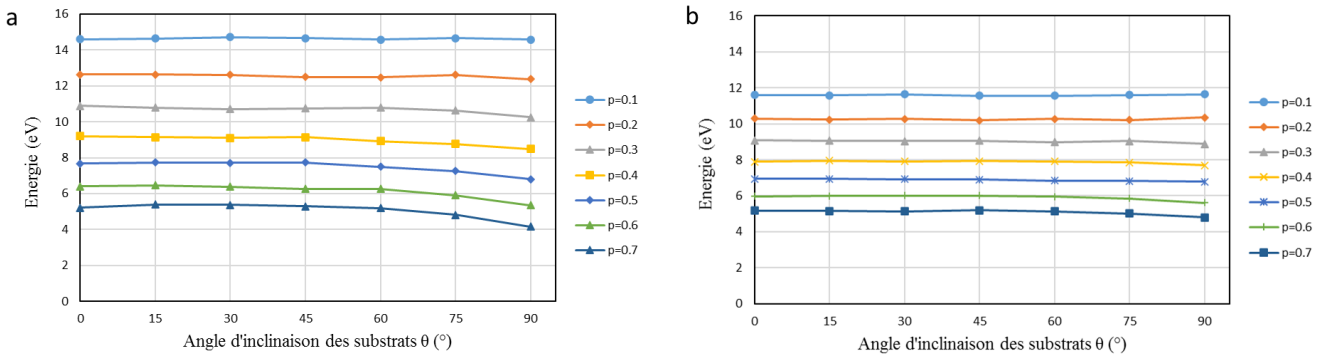


Figure III.6 : Energie moyenne en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en fonction de la pression : a-Zr, b-Ta.

De manière générale, quel que soit le matériau et l'angle du substrat, l'augmentation de la pression de 0.1 à 0.7 Pa induit une diminution de l'énergie moyenne (de 14.70 à 4.15 eV pour le Zr et de 11.64 à 4.78 eV pour le Ta). Cette diminution est due à l'augmentation du nombre de collisions durant le transport : à chaque collision l'atome concerné perd un peu d'énergie. Il est à noter, qu'étant un élément plus léger que le Ta, le Zr est plus énergétique mais également plus sensible à la pression : il perd, en proportion, plus d'énergie (3.5 fois contre 2.5 fois). De plus, il est également plus sensible à l'angle d'inclinaison du substrat : l'énergie moyenne du Ta fonction de l'angle du substrat et de la pression est constante, alors que l'on observe une baisse pour le Zr à haute pression et grandes inclinaisons.

La figure III.7 présente l'angle d'incidence résultant du flux calculé de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

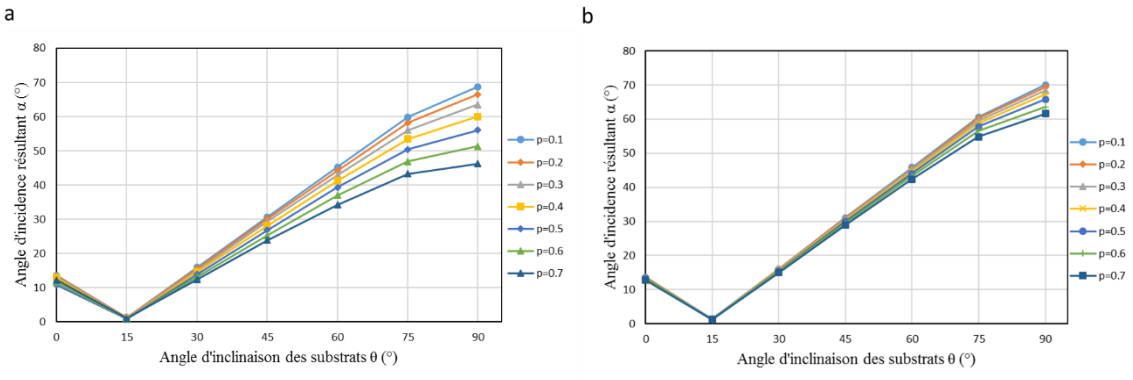


Figure III.7 : Angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la pression : a-Zr, b-Ta.

L'angle d'inclinaison du substrat varie entre 0 °et 90 °et l'angle d'incidence résultant varie entre 1° et 70° pour Zr et Ta. Globalement, comme il était possible de s'y attendre, une diminution de l'angle d'incidence avec l'augmentation de la pression est constatée. La cause est encore une fois liée à l'augmentation du nombre de collisions qui a tendance à rendre moins directif le flux. En cohérence avec le comportement observé pour l'énergie moyenne, le Zr est plus sensible que le Ta : à $\theta = 90°$, α_{Zr} diminue de près de 25° quand la pression passe de 0.1 Pa à 0.7 Pa, alors que α_{Ta} diminue de moins de 10°. Au bas angles d'inclinaison, une première diminution est observée, d'une douzaine de degré pour $\theta = 0°$ à 0° pour $\theta = 15°$ avant de suivre le comportement attendu d'augmentation de l'angle d'incidence avec l'angle d'inclinaison. Cela s'explique par la géométrie du montage expérimental : avec une distance cible substrat de 12 cm et un écartement des substrats de l'axe de 3 cm, l'angle géométrique (centre cible/centre substrat par rapport à l'axe central) vaut environ 14° (arctan (3/12)).

La figure III.8 présente l'angle d'incidence résultant du flux calculé de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

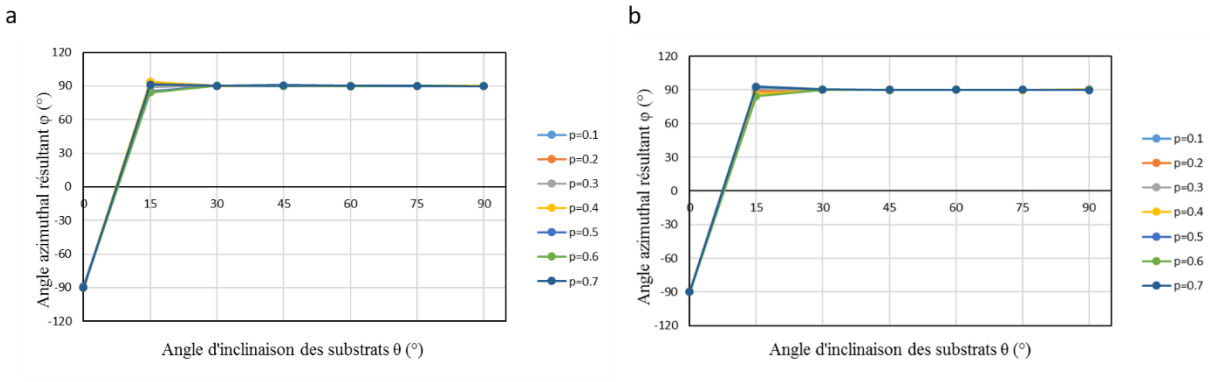


Figure III.8 : Angle azimuthal résultant ($\varphi_{rés}$) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la pression : a-Zr, b-Ta.

L'angle azimuthal résultant ($\varphi_{rés}$), conformément à la configuration radiale du porte-substrat vaut toujours 90° (en valeur absolue). Pour le substrat θ = 0°, la valeur est négative : le flux vient de 180° par rapport aux autres. C'est comme s'il était incliné d'un certain angle (entre 10 et 15°) mais vers l'extérieur et non pas vers l'intérieur comme tous les autres substrats. Cela confirme bien le comportement observé pour l'angle d'incidence résultant. Pour θ = 15°, une certaine déviation de quelques degrés est notée, cela se comprend aisément car l'angle d'incidence est proche de 0°, donc il n'y a pas d'orientation particulière dans le plan.

La figure III.9 présente le nombre de particules de (a-Zr) et (b-Ta) déposées sur la surface des substrats en fonction de l'angle d'inclinaison.

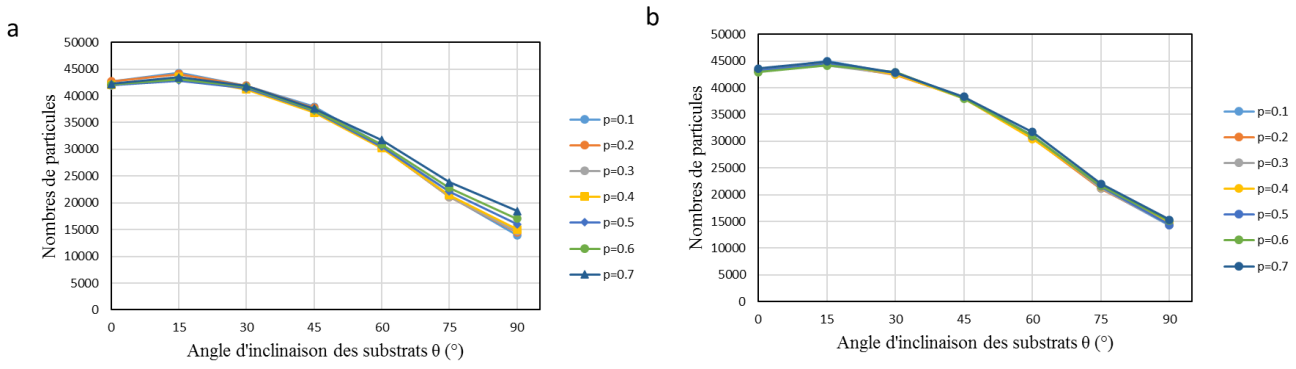


Figure III.9 : Nombres de particules du flux arrivant sur le substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la pression : a-Zr, b-Ta.

Le nombre de particules de Ta (figure III.9-b) ne dépend pas de la pression. Les atomes étant lourds, ils changent peu de trajectoire après les collisions avec les atomes de gaz légers. En revanche, pour le Zr, le nombre de particules déposées augmente légèrement avec la pression pour les substrats très inclinés. Cela s'explique par l'augmentation du nombre de collisions, en effet le substrat peut collecter des atomes qui n'auraient pas pu l'atteindre en mode balistique pur. En dehors du cas $\theta = 0°$, le nombre de particules déposées est décroissant avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat, avec un maximum observé quel que soit le matériau pour l'angle $\theta = 15°$, correspondant à un angle d'incidence de 0°. Ce comportement est attendu en dépôt OAD.

3.3.2. Influence de la distance cible/porte-substrat

L'influence de la distance cible-substrat est étudiée en fixant la pression et la température de gaz pour les deux matériaux (Ta, Zr). La phase gazeuse est composée d'argon. La température du gaz est de 300 K et la pression est de 0.1 Pa (cas proche balistique).

La figure III.10 présente la variation de l'énergie moyenne de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-substrat par rapport à la cible pour différentes distances cible-substrat.

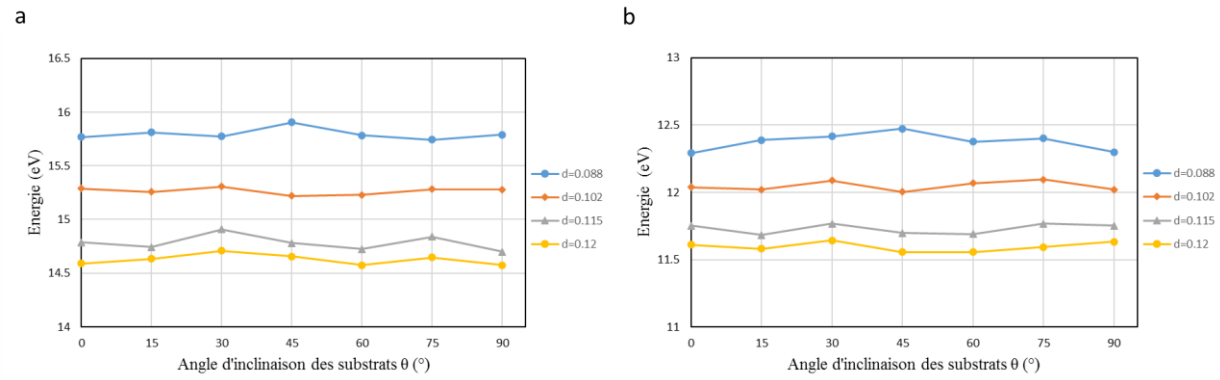


Figure III.10 : Energie moyenne en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en variant la distance cible-substrat : a-Zr, b-Ta.

Quel que soit le matériau, plus le porte substrats est proche de la cible, plus l'énergie moyenne augmente d'environ 1 eV (de 14.70 à 15.9 eV pour le Zr et de 11.64 à 12.3 eV pour le Ta). En réduisant la distance, le nombre de collisions, et donc la quantité d'énergie perdue, diminuent. Comme précédemment, le Zr est toujours plus énergétique que le Ta.

La figure III.11 présente l'angle d'incidence résultant du flux calculé de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour différentes distances cible-substrat.

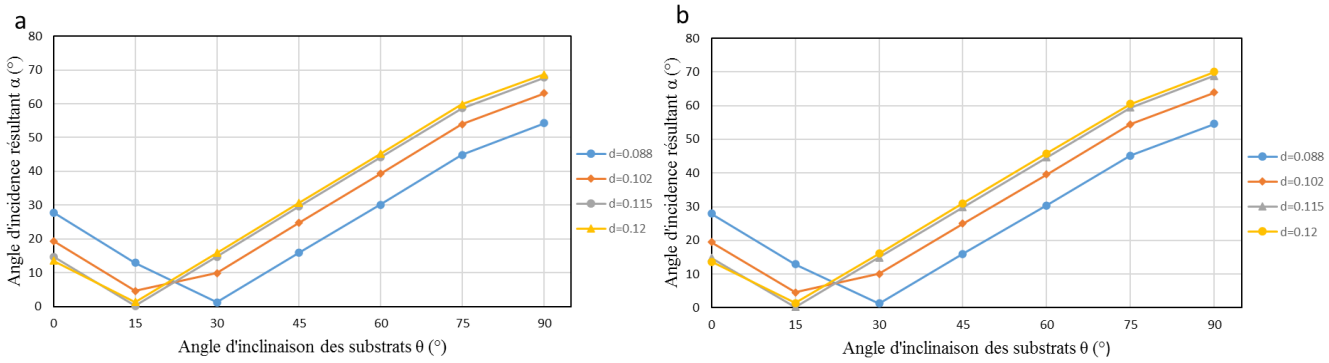


Figure III.11 : Angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en variant la distance cible-substrat : a-Zr, b-Ta.

Quelle que soit la distance, la même allure de courbe est observée. La seule différence est un décalage sur l'axe des abscisses, donc le long de l'inclinaison des substrats. Cela confirme l'aspect géométrique de la problématique : plus la distance cible substrat est faible, plus l'angle augmente selon la fonction arctan(3/d).

La figure III.12 présente l'angle azimuthal résultant du flux calculé de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour différentes distances cible-substrat.

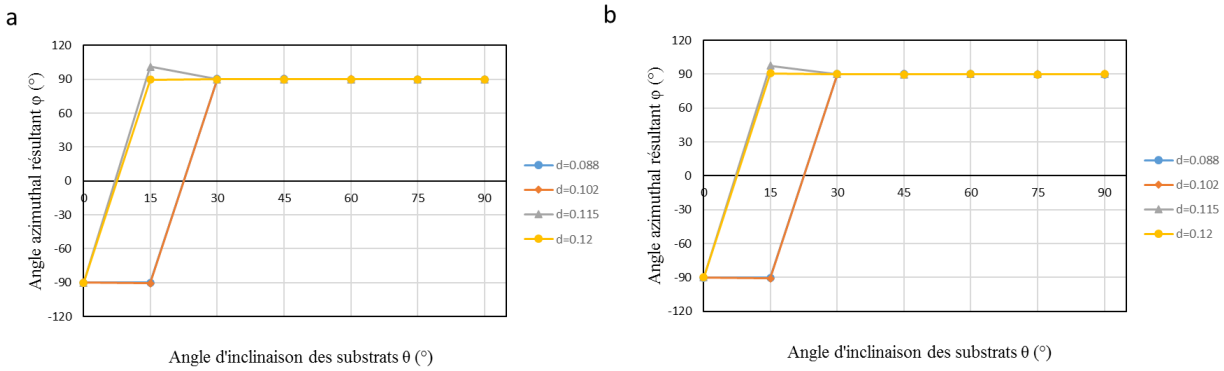


Figure III.12 : Angle azimuthal résultant (φ Rés) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en variant la distance cible-substrat : a-Zr, b-Ta.

Comme dans la section précédente, l'angle azimuthal vaut 90° en valeur absolue. Pour toutes les distances cible-substrat avec l'inclinaison du substrat θ = 0°, l'angle azimuthal vaut -90° comme observé dans la section 3.3.1. Pour θ = 15°, seules les deux distances cible-substrat les plus courtes (0.088 et 0.102) sont encore dans cette configuration.

La figure III.13 présente le nombre de particules de (a-Zr) et (b-Ta) déposées sur la surface des substrats en fonction de l'angle d'inclinaison pour différentes distances cible-substrat.

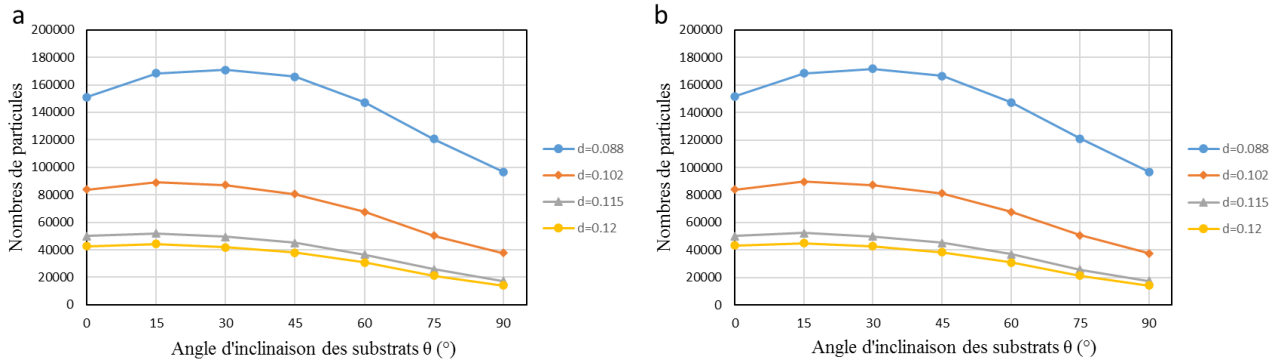


Figure III.13 : Nombres de particules du flux arrivant sur le substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en variant la distance cible-substrat : a-Zr, b-Ta.

Le comportement OAD attendu, c'est-à-dire une diminution du nombre de particules avec l'angle d'incidence du flux, est constaté. En revanche, comme observé sur la figure III.13, le maximum se déplace vers les grands angles d'inclinaison de substrat avec la diminution de la distance. Ce maximum se produit toujours quand l'angle d'incidence est le plus faible (voir figure III.11), c'est-à-dire quand le substrat est perpendiculaire au flux. Il est également notable que plus la distance diminue plus les substrats collectent des atomes et donc plus la vitesse de dépôt augmente.

3.3.3. Influence de la température du gaz

L'influence de la température du gaz est étudiée en fixant la pression et la distance cible-substrat pour les deux matériaux (Ta, Zr). La phase gazeuse est composée d'argon. La pression est de 0.1 Pa (cas proche balistique) et la distance cible-substrat est de 12 cm (valeur du montage réel).

La figure III.14 présente la variation de l'énergie moyenne de (a-Zr) et (b-Ta) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte substrat par rapport à la cible pour différentes températures de gaz.

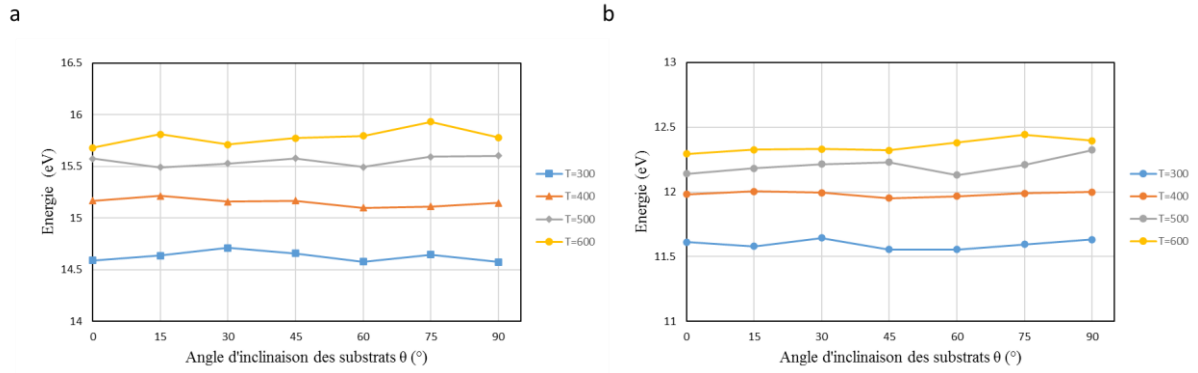


Figure III.14 : Energie moyenne en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en variant la température du gaz : a-Zr, b-Ta.

L'énergie moyenne des atomes arrivant sur les substrats a tendance à augmenter légèrement avec la température du gaz. A chaque collision, l'atome métallique perd de l'énergie, mais en gagne également par transfert de chaleur. A pression constante, le nombre de collisions est constant (donc la perte en énergie) mais comme la température du gaz augmente, l'énergie moyenne du flux augmente suite à cette contribution thermique.

Cependant, pour l'angle d'incidence, l'angle azimuthal et le nombre de particules déposées, l'influence de la température du gaz est négligeable (Figures III.15, 16 et 17).

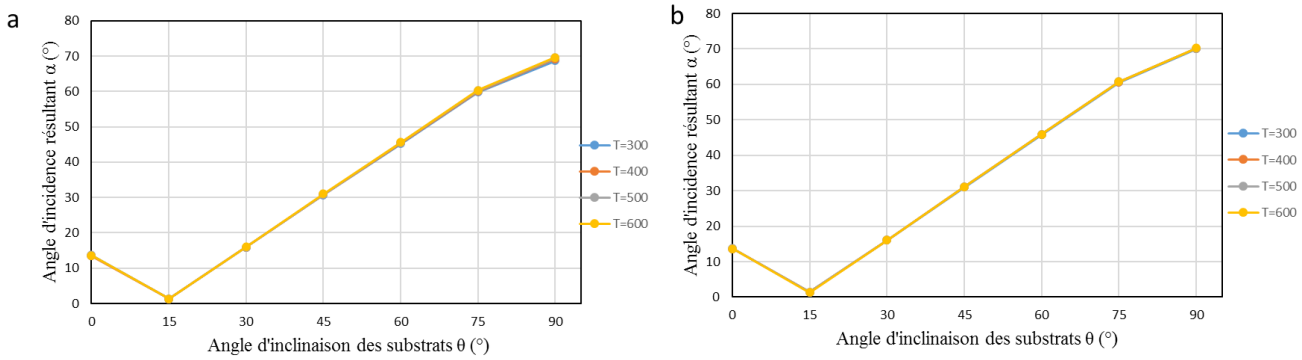


Figure III.15 : Angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la température de gaz : a-Zr, b-Ta.

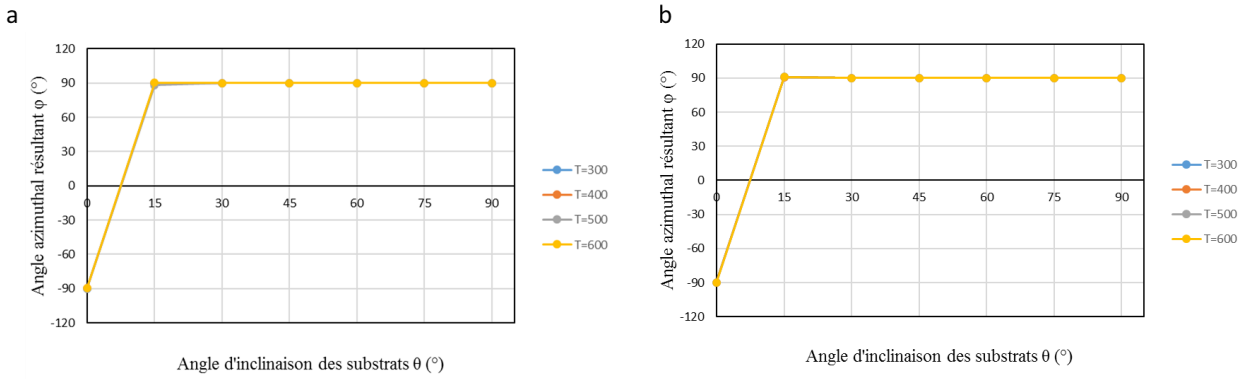


Figure III.16 : Angle azimuthal résultant ($\varphi_{rés}$) du flux en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la température de gaz : a-Zr, b-Ta.

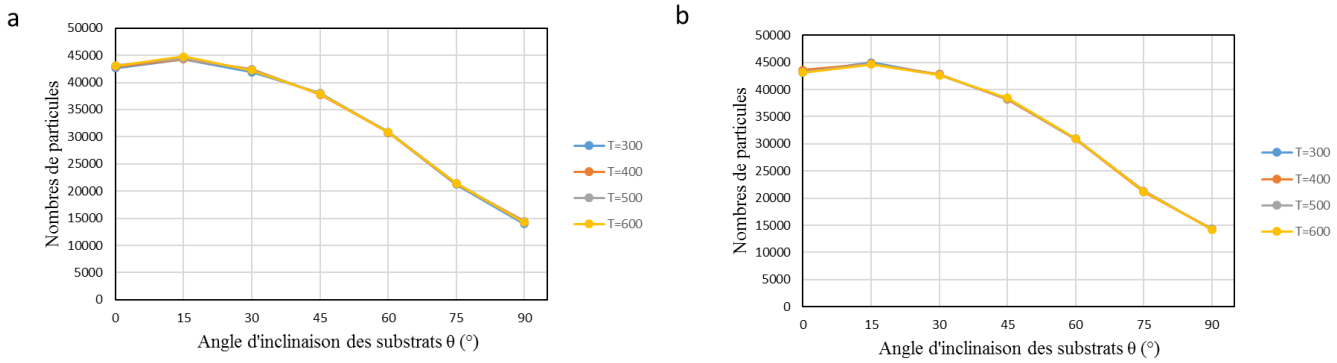


Figure III.17 : Nombres de particules du flux arrivant sur le substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat et de la température de gaz : a-Zr, b-Ta.

Comme attendu, la température du gaz n'a aucune influence sur les conditions de transport.

3.3.4. Choix des paramètres de dépôts

D'après les précédents résultats, la pression de travail P = 0.2 Pa est choisie. Pour avoir des angles de colonnes les plus grands possibles, il faut se rapprocher le plus possible des conditions de transport balistiques, c'est-à-dire, diminuer le nombre de collisions, augmenter le libre parcours moyen et donc travailler avec une pression faible. Cependant, afin de maintenir le plasma, la pression ne doit pas être trop faible. C'est pourquoi la pression de 0.1 Pa n'est pas retenue. A 0.2 Pa, l'énergie moyenne est de 12.5 et 10 eV pour Zr et Ta respectivement.

La distante cible-substrat de 0.12 m tel que le système était configuré convient bien et donc n'a pas à être modifiée.

En revanche, comme dans cette configuration les angles θ = 0° et θ = 30° sont à peu près équivalents, l'inclinaison θ = 0° n'est pas retenue. Dans la suite du travail, seuls six angles d'inclinaisons des substrats seront étudiés : θ = 15, 30, 45, 60, 75 et 90°.

La figure III.18 présente l'angle d'inclinaison des colonnes (β) en fonction de l'angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$) du flux arrivant sur le substrat pour Zr et Ta.

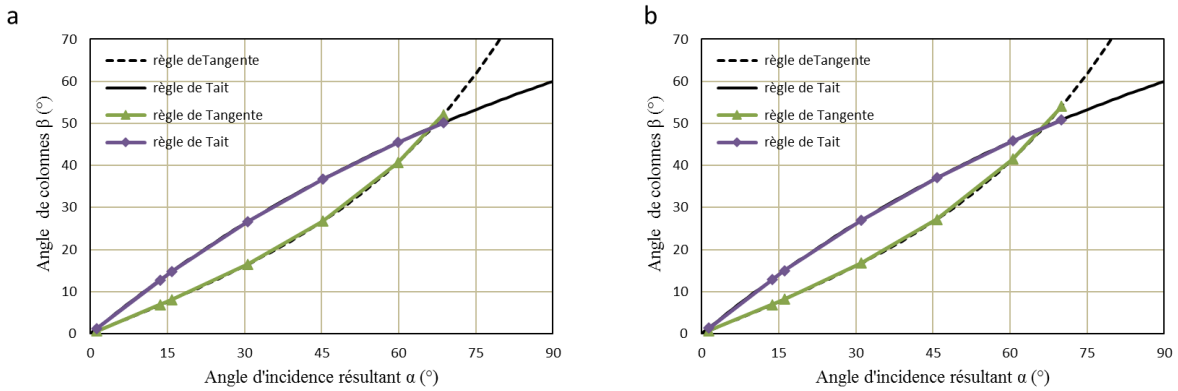


Figure III.18 : Angle d'inclinaison des colonnes (β) en fonction de l'angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$): a-Zr, b-Ta.

Les deux modèles théoriques (la règle des tangentes et la règle de Tait), présentés en section 1.7.1, permettent de prédire la plage de valeurs de l'angle d'inclinaison des colonnes, si, et seulement si, l'angle d'incidence résultant α est utilisé. Avant même de réaliser les dépôts expérimentaux ou des simulations de croissance, il est possible de dire que l'angle final des colonnes, pour Zr et Ta variera entre 0 et 50-55°.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre stratégie de simulation multi-échelles pour la simulation du dépôt des films minces. L'objectif final est de simuler l'ensemble du processus expérimental de la pulvérisation magnétron réactive, depuis la pulvérisation de la cible jusqu'à l'obtention de la couche mince. Plusieurs codes ont été utilisés : SRIM pour l'éjection de la matière de la cible, SIMTRA pour le transport des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat et NASCAM pour la croissance de la couche. Les données de sortie du logiciel SRIM (énergie cinétique des espèces pulvérisées, position et direction des atomes) ont été utilisées pour alimenter le logiciel SIMTRA et les sorties du logiciel SIMTRA (distribution angulaire et en énergie) ont été utilisées comme paramètres d'entrée pour le logiciel NASCAM. Ce qui va nous permettre de bien comprendre ce qui se passe expérimentalement. Cette méthodologie « en cascade » permet de simuler le plus fidèlement possible le processus de pulvérisation cathodique en prenant en compte l'ensemble des paramètres expérimentaux ; la géométrie du bâti, les pressions de travail, la distance cible-substrat, etc.

Références

[1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087–1092. https://doi.org/10.1063/1.1699114.

[2] E. Adam, L. Billard, F. Lançon, Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method, Phys. Rev. E. 59 (1999) 1212–1216. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.1212.

[3] H. Huang, G.H. Gilmer, T. Díaz de la Rubia, An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3636–3649. https://doi.org/10.1063/1.368539.

[4] S. Lucas, P. Moskovkin, Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code, Thin Solid Films 518 (2010) 5355–5361. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.064.

[5] J. Dalla Torre, G.H. Gilmer, D.L. Windt, R. Kalyanaraman, F.H. Baumann, P.L. O'Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations, J. Appl. Phys. 94 (2003) 263–271. https://doi.org/10.1063/1.1579112.

[6] J.E. Rubio, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J.M. Hernandez-Mangas, J. Barbolla, G.H. Gilmer, Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films, J. Appl. Phys. 94 (2003) 163–168. https://doi.org/10.1063/1.1577814.

[7] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.), Treatise Heavy-Ion Sci. Vol. 6 Astrophys. Chem. Condens. Matter, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 93–129. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3.

[8] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 268 (2010) 1818–1823. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091.

[9] J.F. Ziegler, Stopping of energetic light ions in elemental matter, J. Appl. Phys. 85 (1999) 1249–1272. https://doi.org/10.1063/1.369844.

[10] A.Yu. Konobeyev, U. Fischer, Yu.A. Korovin, S.P. Simakov, Evaluation of effective threshold displacement energies and other data required for the calculation of advanced atomic

displacement cross-sections, Nucl. Energy Technol. 3 (2017) 169–175. https://doi.org/10.1016/j.nucet.2017.08.007.

[11] W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer Science & Business Media, 2013.Book.

[12] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, At. Data Nucl. Data Tables 62 (1996) 149–253. https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005.

[13] M.P. Seah, T.S. Nunney, Sputtering yields of compounds using argon ions, J. Phys. Appl. Phys. 43 (2010) 253001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001.

[14] K.V. Aeken, S. Mahieu, D. Depla, The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation, J. Phys. Appl. Phys. 41 (2008) 205307. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205307.

[15] R.E. Somekh, The thermalization of energetic atoms during the sputtering process, J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984) 1285–1291. https://doi.org/10.1116/1.572396.

[16] T. Motohiro, Applications of Monte Carlo simulation in the analysis of a sputter-deposition process, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 189–195. https://doi.org/10.1116/1.573469.

[17] Y. Hoshi, E. Suzuki, Changes in Angular Distribution of Incident Sputtered Particles in Sputter Deposition of Iron Films, Journal of the Japanese Society of Applied Magnetics. 18 (1994) S1_323-326. https://doi.org/10.3379/jmsjmag.18.S1_323.

[18] G.A. Bird, Molecular gas dynamics, NASA STIRecon Tech. Rep. A. 76 (1976) 40225.

[19] F. Nita, C. Mastail, G. Abadias, Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth, Phys. Rev. B 93 (2016) 064107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.064107.

[20] B. Bouaouina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations, Mater. Des. 160 (2018) 338–349. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.023.

[21] R. Mareus, C. Mastail, F. Anğay, N. Brunetière, G. Abadias, Study of columnar growth, texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN, ZrN and HfN thin

films at glancing angle incidence, Surf. Coat. Technol. 399 (2020) 126130. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126130.

[22] S.K. Dew, T. Smy, R.N. Tait, M.J. Brett, Modeling bias sputter planarization of metal films using a ballistic deposition simulation, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 519–523. https://doi.org/10.1116/1.577401.

[23] D. Liu, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Smy, W. Tsai, Compositional variations in Ti-W films sputtered over topographical features, J. Appl. Phys. 75 (1994) 8114–8120. https://doi.org/10.1063/1.356531.

[24] L.J. Friedrich, S.K. Dew, M. Brett, T. Smy, Thin film microstructure modelling through line-segment simulation, Thin Solid Films 266 (1995) 83–88. https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06672-1.

[25] K.A. Fichthorn, W.H. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, J. Chem. Phys. 95 (1991) 1090–1096. https://doi.org/10.1063/1.461138.

[26] P.J. Stout, M.J. Kushner, Monte Carlo simulation of surface kinetics during plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO2 using oxygen/tetraethoxysilane chemistry, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 2562–2571. https://doi.org/10.1116/1.578607.

Chapitre 4
Élaboration et caractérisation des monocouches et multicouches

4. Élaboration et caractérisation des monocouches et multicouches

Introduction

Dans ce chapitre, les principaux résultats expérimentaux qui ont été obtenus au cours de ce travail de thèse sont présentés en deux parties : la première concerne l'élaboration et la caractérisation des monocouches métalliques et nitrures et la deuxième concerne l'élaboration et la caractérisation des multicouches.

4.1. Élaboration et caractérisation des monocouches

Dans cette étude, les conditions de dépôt (pression, température, distance cible-substrat, angle d'inclinaison des substrats) ont été maintenues constantes telles que définies dans le chapitre précédent. Différents substrats ont été utilisés (silicium (100), Ti6Al4V, CoCrMo et verre), avec à chaque fois, au moins un dépôt par type de substrat. Quatre types de monocouches ont été étudiées : les films métalliques de zirconium et de tantale et les films nitrures de type ZrN et TaN. Dans le cas des nitrures, les débits d'argon et d'azote ont été ajustés pour respecter à la fois la pression de travail visée et la stœchiométrie des films.

Dans le cas du tantale, tous les films OAD, quel que soit l'angle d'inclinaison des substrats, se sont complètement délaminés. La figure IV.1 montre l'aspect de surface des films OAD de Ta déposés sur Si.

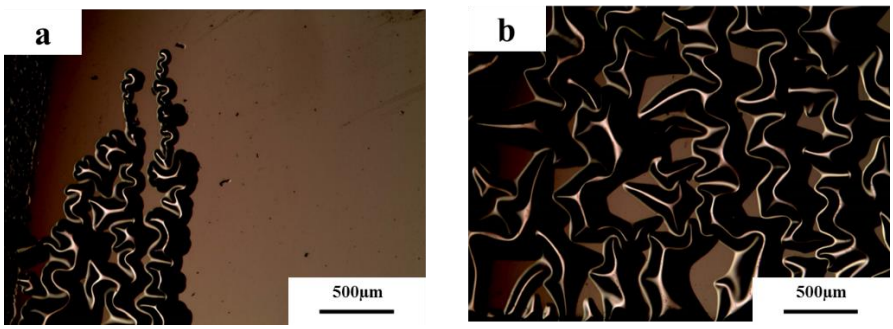


Figure IV.1 : Aspect de surface de films OAD de Ta sur Si : a) le jour du dépôt, b) une semaine après.

Juste après le dépôt (Fig. IV.1-a), des motifs de délamination de type « cordon téléphonique » sont apparus au bord des échantillons et se sont progressivement étendus vers le centre. Une semaine après le dépôt, l'intégralité des films était couverte de ces motifs de flambage (Fig. IV.1-b). Ce type de délamination est associé à des contraintes élevées de compression. Dans la suite du travail, les films de Ta pur ne sont donc plus présentés.

4.1.1. Propriétés physico-chimiques et structurales

4.1.1.1. Morphologie des films de Zr, ZrN et TaN

La morphologie des films OAD de Zr, ZrN et TaN est présentée sur la figure IV.2.

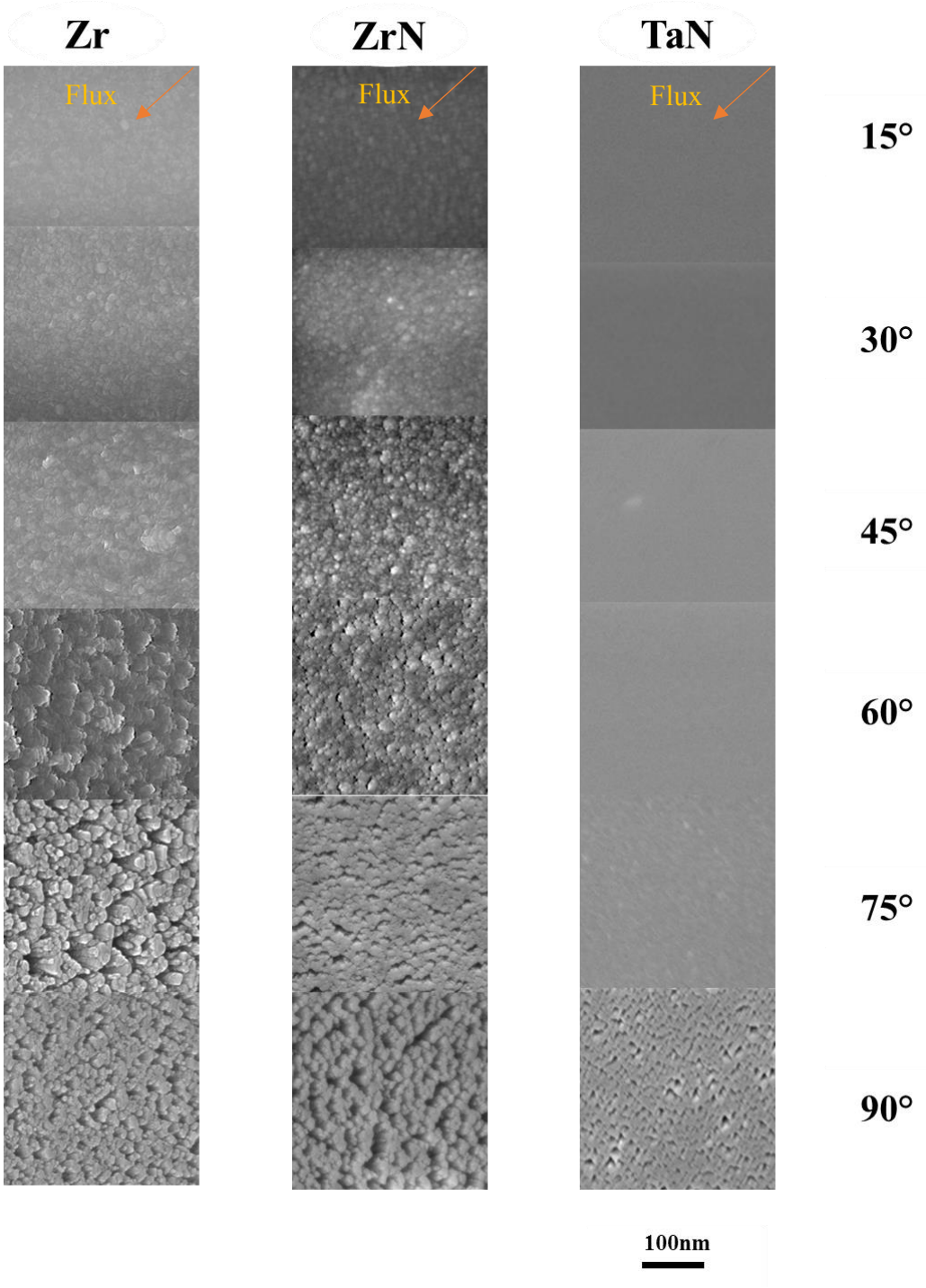


Figure IV.2 : Morphologies de surface observées au MEB des films de Zr, ZrN et TaN déposés à différents angles d'inclinaison θ du substrat.

Pour les films de Zr et de ZrN l'évolution est assez similaire. Jusqu'à des angles d'inclinaison de substrat de 45°, la surface est composée de petits sommets (une dizaine de nanomètres) de colonnes assez compacts et homogènes. Pour Zr, les sommets de colonnes ont tendance à avoir une forme hexagonale. Pour ZrN, les sommets de colonnes sont plus en formes de « chou-fleur ». A partir de θ = 60°, la morphologie change : des espaces inter-colonnaires apparaissent dû à l'effet d'ombrage. Ces porosités sont les plus fréquentes pour θ = 90°. La présence de ces vides inter-colonnaires, induits mécaniquement une augmentation de la rugosité des films. Pour les grands angles d'inclinaisons de substrats, un autre phénomène fréquemment reporté pour les films OAD est observé. Il s'agit de l'allongement dans la direction perpendiculaire au flux de particules.

Pour le TaN, les morphologies de surface sont différentes. Jusqu'à des angles d'inclinaison de substrat de 60°, les surfaces des films ne présentent pas de motifs facilement identifiables. Ce qui implique certainement une compacité de film plus élevée que pour Zr et ZrN et probablement l'absence de microstructures colonnaires (même incliné). Cependant, pour θ = 75° de petits sommets de colonnes commencent à être visibles. Pour θ = 90°, les vides inter-colonnaires, dû à l'ombrage, sont clairement visibles.

La figure IV.3 présente la microstructure en coupe des films de Zr, ZrN et TaN. Pour Zr et ZrN, les films sont tous colonnaires et homogènes sur toute leur épaisseur. Les colonnes sont inclinées dans la direction du flux incident et l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat s'accompagne d'une augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes et d'une diminution de l'épaisseur du film, comme cela était prévu par la simulation dans le chapitre 3. Les distances inter-colonnaires (limites entre les colonnes) sont plus marquées lorsque l'angle d'inclinaison θ augmente, ce qui montre clairement que la porosité augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat. Il est à noter que les couches de ZrN présentent des inclinaisons de colonnes plus faibles que celles de Zr, ce qui est une indication de la compétition entre le flux balistique et la croissance en mode réactif avec la formation d'un composé nitrure sur la surface. Pour TaN, les observations de surfaces sont confirmées : jusqu'à des angles d'inclinaison de substrat de 60°, aucune microstructure colonnaire n'est observable. Pour θ = 60°, les apparentes microstructures verticales peuvent être dues à la rupture du film lors du clivage du silicium. Pour θ = 75 et 90°, des colonnes inclinées sont clairement observables.

Globalement, la morphologie de surface et la microstructure en coupe suggèrent que les films de TaN sont plus denses que Zr et ZrN et ont une croissance moins sensible à l'aspect géométrique du flux.

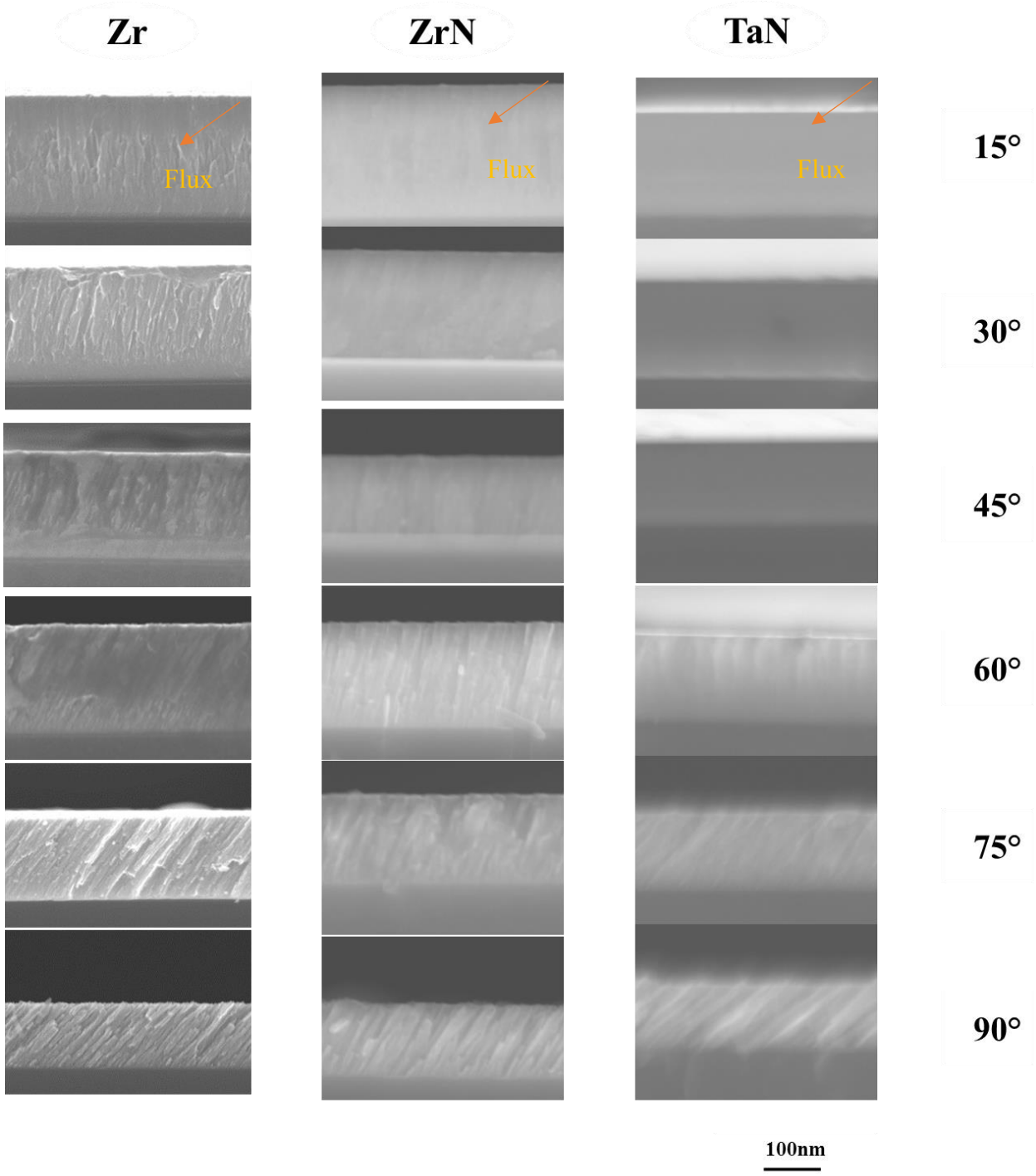


Figure IV.3 : Images MEB en coupe transverse des films de Zr, ZrN et TaN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

4.1.1.2. Epaisseur

La mesure de l'épaisseur expérimentale des films OAD (Zr, ZrN, TaN) s'effectue au MEB par l'observation de la coupe transverse de chaque revêtement. Trois mesures ont été effectuées pour déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur de chaque revêtement, car les dépôts obtenus sur un substrat incliné se caractérisent par une inhomogénéité en épaisseur (figure IV.4). L'épaisseur moyenne d'un film incliné a été calculée à partir de la différence en épaisseur entre deux extrémités (la plus proche de la source du flux et la plus éloignée) et le centre du substrat.

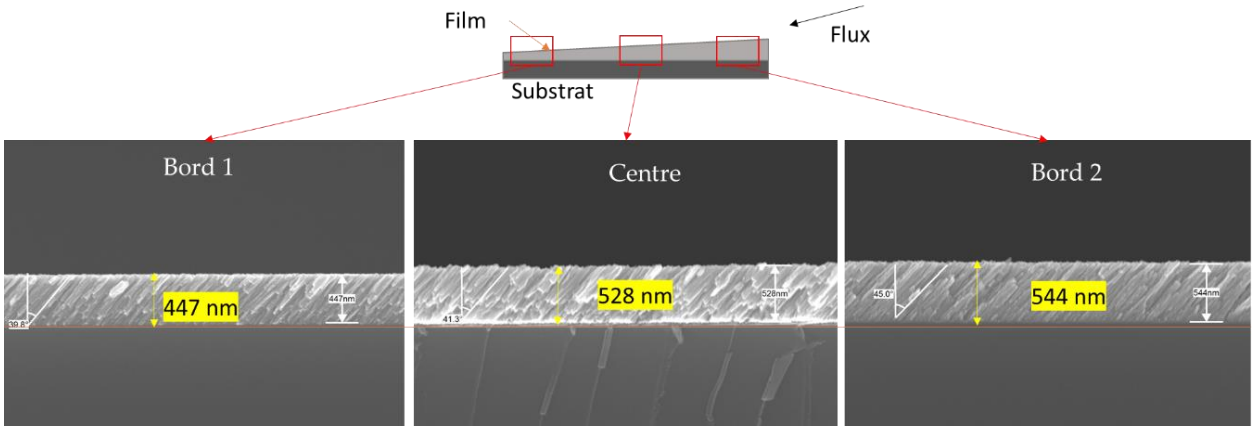


Figure IV.4 : Différence d'épaisseur entre deux extrémités et le centre d'un revêtement incliné.

Le film est plus épais du côté de l'arrivée du flux, qui se reconnait grâce à l'inclinaison des colonnes. Il n'est pas possible de visualiser le gradient d'épaisseur à l'échelle d'une image MEB, cependant à l'échelle du substrat (15 mm), ce gradient est observable.

La figure IV.5 présente une comparaison des épaisseurs normalisées des films de Zr, ZrN et TaN obtenues au MEB et du cosinus(θ) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ. Le cosinus de l'angle d'inclinaison du substrat θ est présenté comme référence. En effet, l'épaisseur théorique du film OAD devrait être proportionnelle à la surface projetée du substrat dans un plan parallèle à la cible.

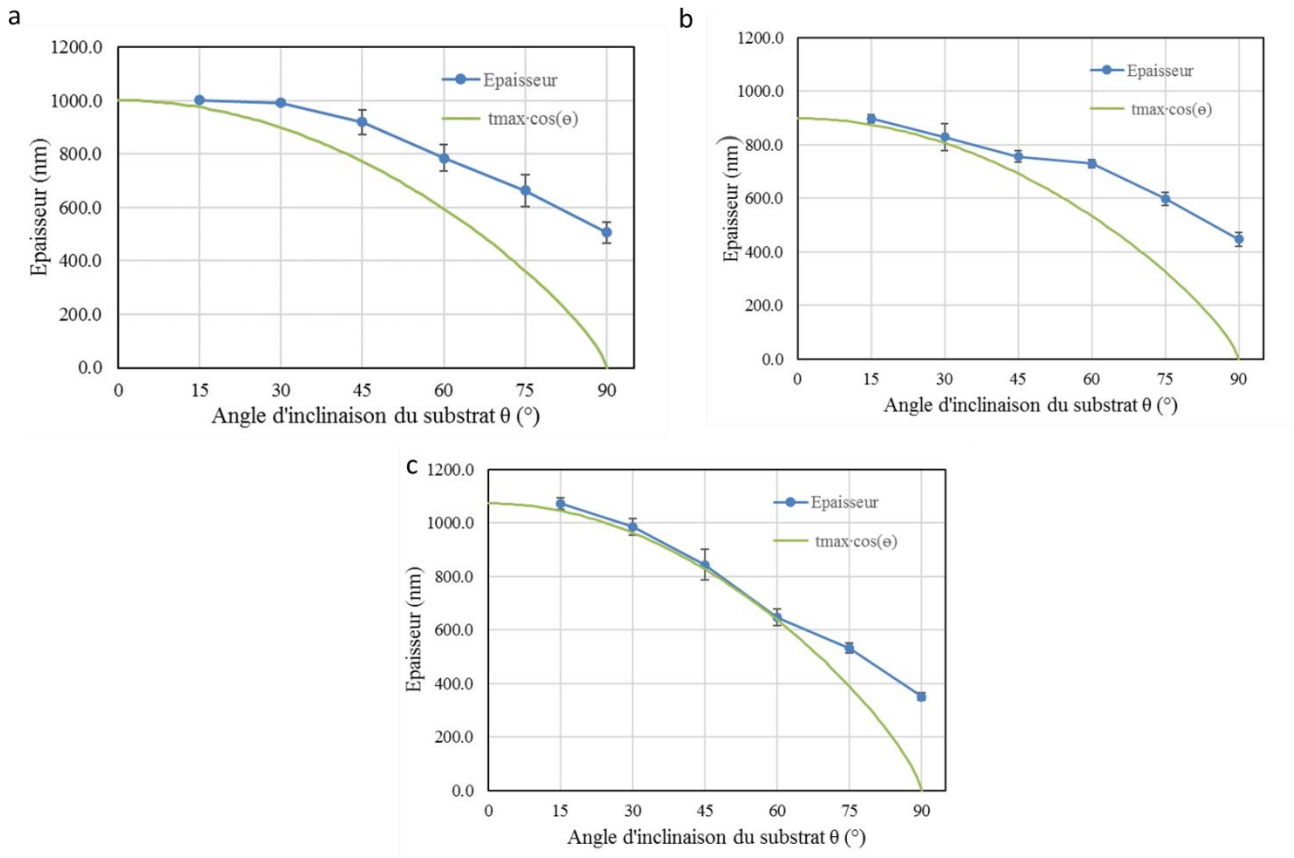


Figure IV.5 : Epaisseur expérimentale des films : (a) Zr, (b) ZrN et (c) TaN en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Comme attendu suite aux résultats de la préétude avec la simulation, l'épaisseur des trois films diminue avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat θ (Figure IV.5). L'épaisseur du film varie de 1000 à 500 nm, 898 à 446 nm et de 1070 à 350 nm pour Zr, ZrN et TaN respectivement, avec une évolution en cosinus. Cependant, les données sont légèrement supérieures à la référence cosinus attendue. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y ait une certaine dispersion dans le flux de particules et que la source ne soit pas ponctuelle. Le premier point est dû à la pression de travail et implique que les atomes subissent des collisions durant le transport, et n'ont pas de directions parallèles ; et encore moins perpendiculaires à la surface projetée. Par conséquent, des atomes provenant de tout l'espace peuvent atteindre le substrat. Le deuxième point est dû à la taille de la « racetrack » de la cible, c'est-à-dire que l'angle d'inclinaison géométrique du substrat variera de ± 5°. En combinant ces deux effets, il est évident que le nombre d'atomes arrivant sur les substrats, et par conséquent l'épaisseur du film, seront supérieurs à ceux prédits par l'évolution du cosinus. De plus pour les nitrures, l'effet de la croissance en mode réactif vient s'ajouter à l'effet balistique.

4.1.1.3. Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β

L'angle d'inclinaison des colonnes β (quand il est observable) peut être mesuré à partir des images MEB telles que présentées sur la figure IV.3. La figure IV.6 compare l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β des films de Zr, ZrN et TaN en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ et de l'angle d'incidence résultant α par rapport aux deux modèles de référence que sont la règle de Tait et la règle des tangentes (Cf. 1.1.7) [1–3].

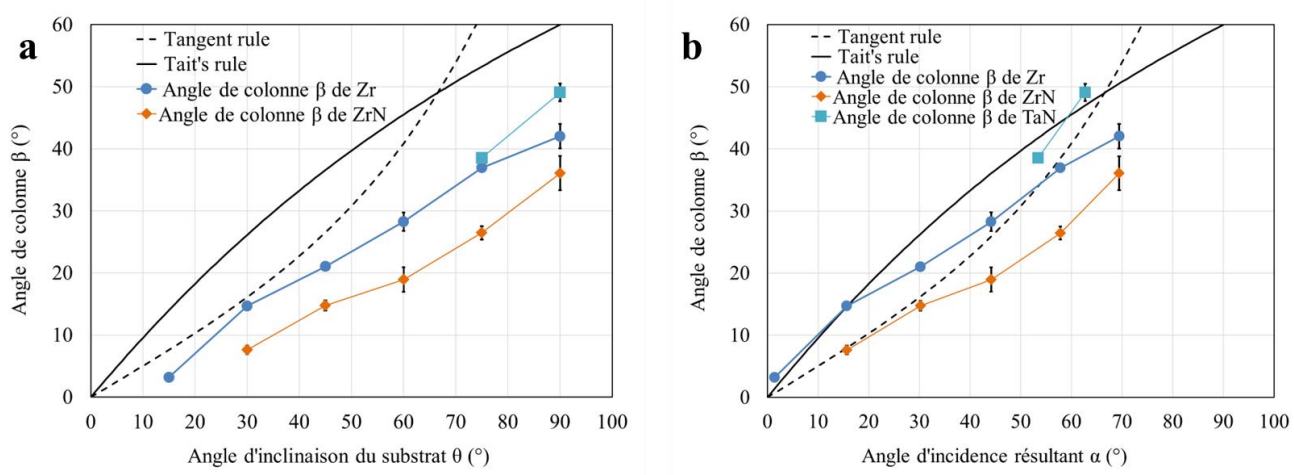


Figure IV.6 : Evolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β des films de Zr, ZrN et TaN : a- en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ, et b- en fonction de l'angle d'incidence résultant α.

Pour les films de ZrN déposés à θ = 15° et TaN déposés à θ = 15, 30, 45 et 60°, aucune valeur n'est indiquée en raison de l'absence de croissance colonnaire visible. Pour les points mesurables, il est évident que l'angle d'inclinaison des colonnes augmentent avec l'angle d'inclinaison du substrat θ. L'évolution de β en fonction de θ pour les trois revêtements ne suit aucune des règles théoriques (Figure IV.6a). Ce point a été déjà constaté et débattu dans la littérature. En particulier, il a été écrit que β dépend de la nature du matériau déposé et des conditions de dépôt [4,5]. Ce qui est certain, c'est que le flux de particules généré par pulvérisation d'une cible en présence d'un plasma se caractérise par une distribution angulaire relativement large. Ce qui fait que les particules atteignent la surface du substrat avec des angles d'incidence α variés et surtout différents de l'angle d'inclinaison du substrat θ comme cela a été discuté dans la section 1.7.1. Ainsi, ce n'est pas l'angle géométrique d'inclinaison du substrat, mais l'angle d'incidence des atomes qui dicte, par effet d'ombrage, l'inclinaison des colonnes.

La figure IV.6-b, présente l'évolution de β en fonction de l'angle d'incidence α des particules de Zr et Ta sur la base de résultats de simulation numérique utilisant le code de calcul SIMTRA. Avec cette représentation, l'évolution de β en fonction de α est de type « règle de Tait » pour les films de Zr. Pour des angles d'inclinaisons supérieurs à 15°, les valeurs d'inclinaison de la colonne sont légèrement inférieures à celles prédites par la règle de Tait. Alors que le ZrN et TaN semblent avoir une évolution de type « règle des tangentes ». Cependant, pour TaN, il est presque impossible de statuer, n'ayant que deux points à disposition et compte tenu du fait qu'ils sont dans une zone ou les deux règles sont proches. Pour ZrN, les colonnes sont notablement moins inclinées que pour Zr et que ce qui est prévu par les deux règles. Dans ce cas, il est fortement probable que la nature (au sens chimique) du matériau puisse jouer un rôle. La formation du composé ZrN se fait à la surface du film en croissance par la combinaison du flux métallique directif et du flux de gaz réactif thermalisé, donc sans aucune direction spécifique. Cela aura pour conséquence d'atténuer la contribution balistique et donc de diminuer l'inclinaison des colonnes.

4.1.1.4. Composition chimique et microstructure

La composition chimique des films de Zr, ZrN et TaN a été obtenue par EDS. L'évolution du pourcentage de N, O, Ta et Zr est présentée sur la figure IV.7.

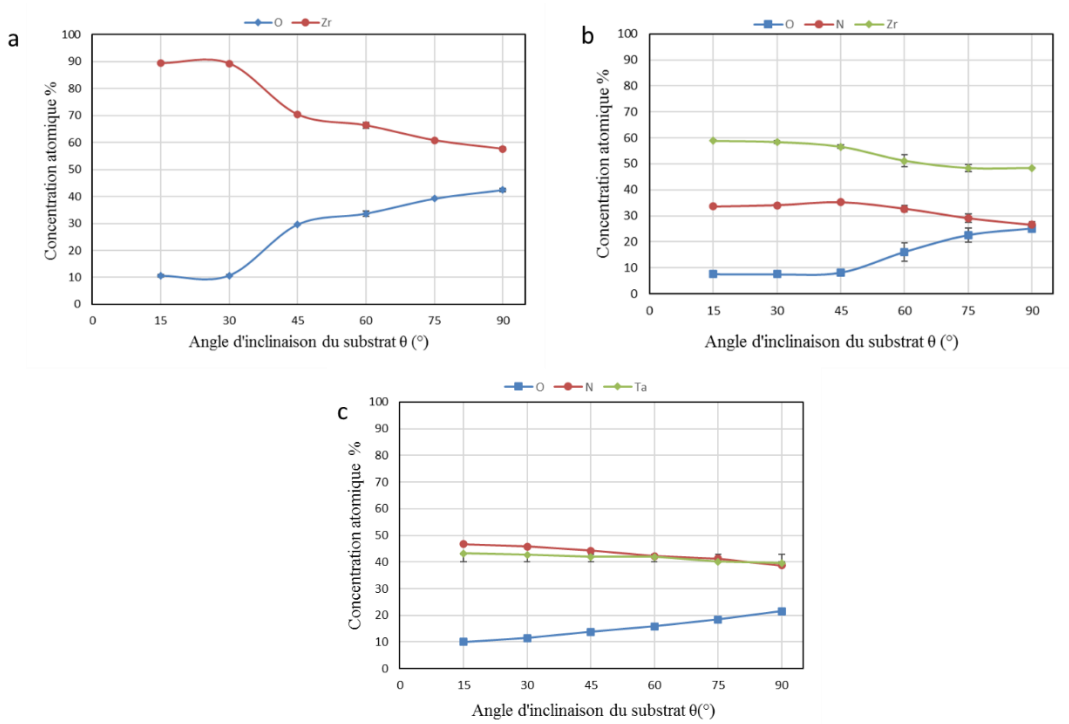


Figure IV.7 : Composition des films OAD en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ : a-Zr, b-ZrN, c-TaN.

Quel que soit le film (Zr, ZrN, TaN), la quantité d'oxygène augmente avec l'inclinaison du substrat. Cela s'explique principalement par la diminution de la vitesse de dépôt. En effet, l'intégralité d'une série de films inclinés est réalisée en un seul dépôt, ce qui implique que le taux de pulvérisation des éléments de la cible est constant, comme l'est le flux de contaminant résiduel. Par contre, du fait de l'inclinaison des substrats, la capacité des substrats à capter le flux métallique diminue, augmentant par conséquent la part du flux contaminant. Par ailleurs, pour les nitrures, la diminution du débit d'argon au profit de l'azote afin de conserver une pression de travail constante entraîne la diminution des particules ionisées dans le plasma, ce qui induit une plus faible vitesse de pulvérisation de la cible (atomes de Zr et de Ta) [6]. La présence d'oxygène serait donc due à la contamination résiduelle dans la chambre de pulvérisation [7].

La quantité d'azote dans les films de nitrures reste globalement constante par rapport au métal (Zr ou Ta). Cela prouve que le flux de gaz réactif est dominant par rapport au flux de contaminant et que c'est une phase nitrure qui se forme contaminée, par solution solide probablement, par l'oxygène. Une autre hypothèse pour l'augmentation de la quantité d'oxygène, serait la contamination par adsorption de vapeur d'eau *ex-situ* due à l'augmentation des vides inter-colonnaires observée précédemment.

4.1.1.5. Mouillabilité des films OAD

Les principaux facteurs contrôlant l'angle de contact des gouttelettes de liquide sur un solide sont la chimie et la rugosité de la surface, celles-ci étant intimement liées à la microstructure du matériau [8]. Les techniques de dépôt à angle oblique ont été largement utilisées pour contrôler la mouillabilité des matériaux, car elles permettent un contrôle précis à la fois de la chimie de surface et de la rugosité. Dans ce paragraphe, les propriétés de mouillabilité des films minces de Zr, ZrN et TaN sont présentées. Les films déposés à $\theta = 15°$ ont été choisis comme référence (non inclinés) et comparés aux films déposés à $\theta = 90°$ (OAD). Un caractère hydrophobe est observé pour les films de références de ZrN avec un angle de contact typique des gouttelettes d'eau $100.7 \pm 1.41°$ alors que le Zr et le TaN présentent un angle de contact de 69.8 ± 0.07 et 57.1 ± 5.45, respectivement, donc sont hydrophiles. Les échantillons déposés à 90° se révèlent hydrophiles quel que soit le liquide de mouillage. Les résultats obtenus pour les films de référence de ZrN sont en conformité avec ceux rapportés dans la littérature [9–13]. La figure IV.8 confirme ce qui a été mentionné au début de ce paragraphe, le contrôle de la

mouillabilité de surface en pilotant l'angle d'inclinaison du substrat θ lors d'un dépôt OAD est possible. Une diminution de l'angle de contact en fonction de θ est observée.

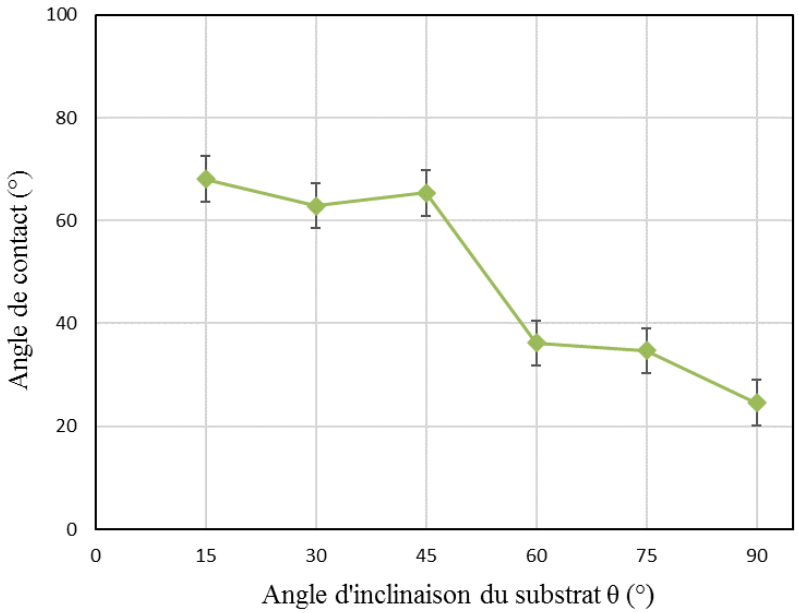


Figure IV.8 : Évolution de l'angle de contact de gouttes de monoéthylène en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ pour la série ZrN.

Un angle de contact plus important reflète généralement une énergie de surface libre plus faible. L'énergie de surface libre des films a été extraite des mesures de l'angle de contact selon le modèle OWRK (voir section 2.2.7) et est présentée dans la figure IV.9.

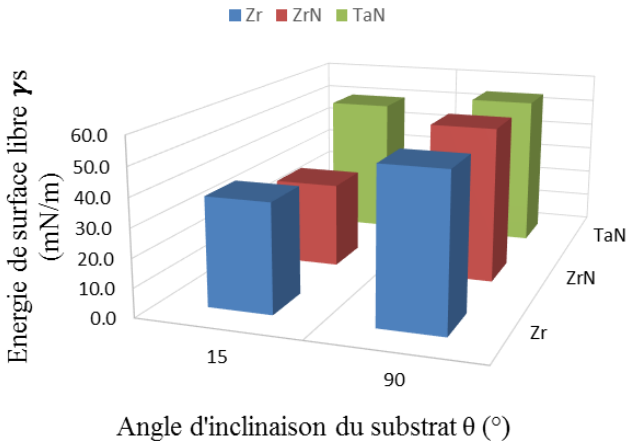


Figure IV.9 : Évolution de l'énergie de surface libre γs des films OAD de Zr, ZrN et TaN déposés à 15 et 90°.

Les valeurs obtenues sont conformes aux valeurs publiées pour les couches minces de TMN [13–15] déposées à une incidence normale : 37.8, 29.8, et 49.6 mN/m pour les films de Zr, ZrN et TaN déposés à θ = 15°, respectivement. On constate une augmentation significative de l'énergie de surface libre pour les films déposés à 90° : 53.2, 54.7 et 54.2 mN/m par rapport aux films de référence. On peut en conclure que la mouillabilité est considérablement améliorée pour les films OAD, et parmi les films OAD TMN, le TaN présente le caractère le plus mouillant. Une augmentation de la rugosité de la surface fournira une plus grande surface de contact au liquide. Cela nécessite une analyse plus appropriée, tenant compte de la topographie de surface à l'échelle nanométrique [9].

4.1.1.6. Structure des films OAD

Les diffractogrammes des films OAD de Zr sont présentés dans la figure IV.10.

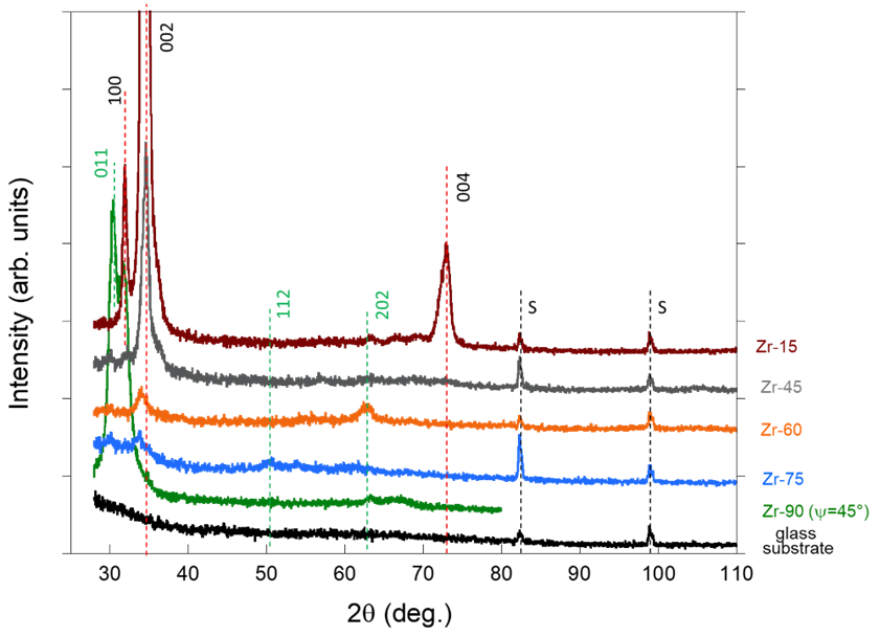


Figure IV.10 : Diffractogrammes des films OAD de Zr déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

La présence de pics de diffraction bien distincts est observée. Ces pics correspondent aux plans (100) et (002), respectivement les plans prismatique et basal attendus pour la structure hexagonale. Le plan (002) est le plus intense pour ces films. Lorsque l'angle OAD augmente, l'intensité des pics de diffraction diminue, en particulier le pic (100) n'est plus détecté pour Zr-75 et Zr-90. Cela peut s'expliquer par une diminution de cristallinité ou bien l'inclinaison de la texture de croissance, ce qui sera confirmé par les figures de pôles de la figure IV.11. Compte-

tenu de la forte inclinaison des plans de croissance pour l'échantillon Zr-90, on peut distinguer deux pics qui pourraient correspondre aux plans (011) de la structure ZrO_2 tétragonale et (100) de la structure Zr hexagonale.

La figure IV.11 montre les figures de pôles DRX des plans (100) et (002) en fonction de l'angle d'incidence de flux α.

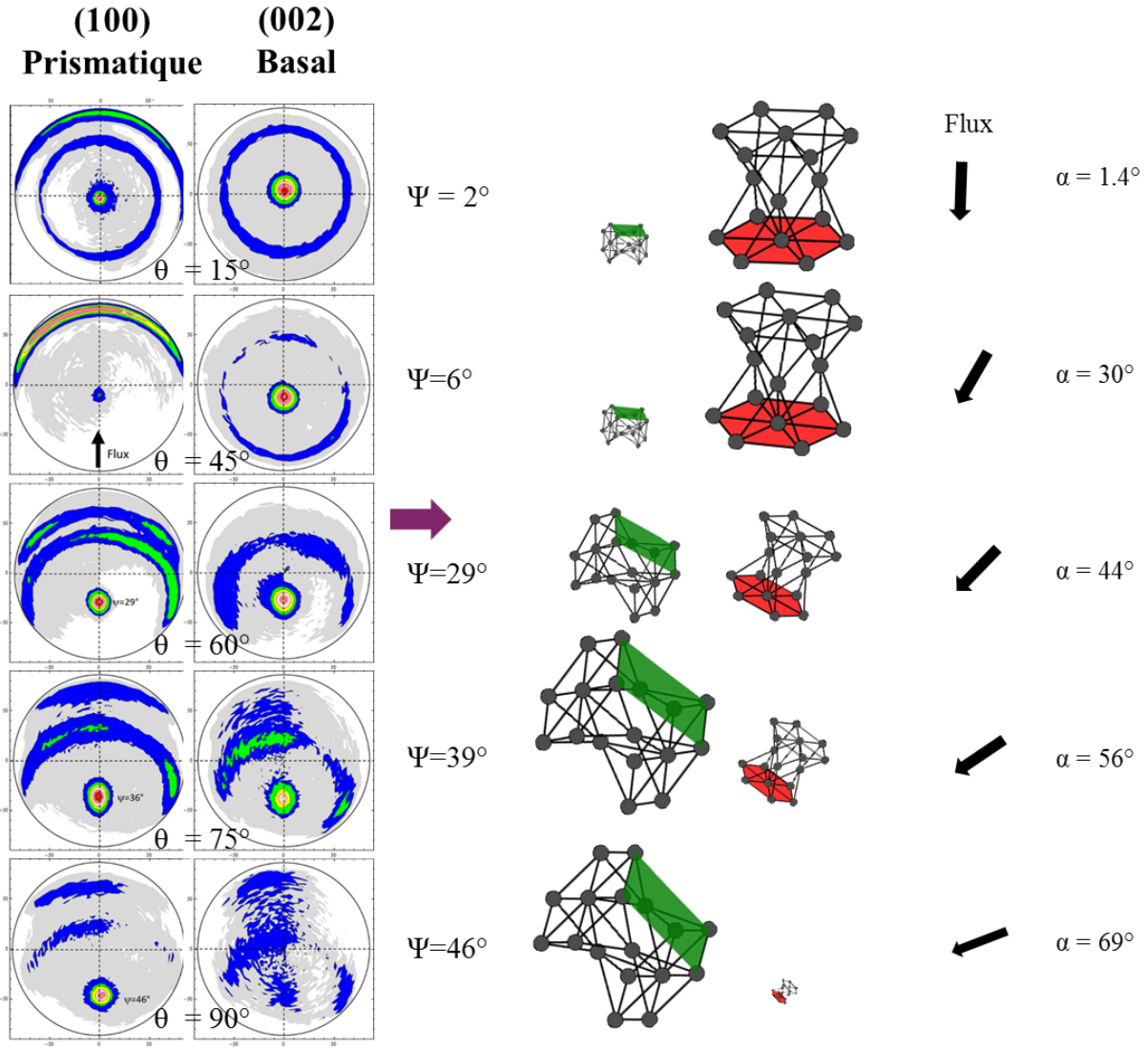


Figure IV.11 : Figures de pôles expérimentales {100}et {002} des films OAD de la phase Zr-hexagonale déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ et le plan préférentiel pour chaque angle en fonction du flux résultant incident α.

Lorsque θ = 15° (et 30°, non présenté ici), le film de Zr présente une texture de fibre mixte (100) + (002), avec une orientation préférentielle (002). Pour θ = 45°, la croissance reste préférentiellement (002) mais est légèrement inclinée en direction du flux (~5°). En revanche,

en augmentant encore l'angle d'inclinaison du substrat, pour θ = 60 et 75°, un changement d'orientation préférentielle de la couche en faveur de (100) est observée, avec une inclinaison des plans prismatiques qui augmente en direction du flux (inclinaison de 29° et 39° pour θ = 60 et 75°, respectivement). La texture reste toujours mixte (100) + (002), ce qui explique la présence des deux portions d'anneaux sur la figure de pôles (100). Lorsque θ = 90°, seule la texture (100) demeure et apparait très fortement inclinée (46°) alors que l'intensité diffractée pour (002) est très faible. En synthèse, il est à retenir un changement de l'orientation des plans de croissance à partir de α ≈ 42° et la présence préférentielle du plan basal aux faibles angles d'inclinaison de substrat (de 15 à 45°) et du plan prismatique aux plus grands angles (de 60 à 90°).

La figure IV.12 présente l'évolution de l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques (100) et (002) par rapport à la surface du film, en fonction de l'angle des colonnes β.

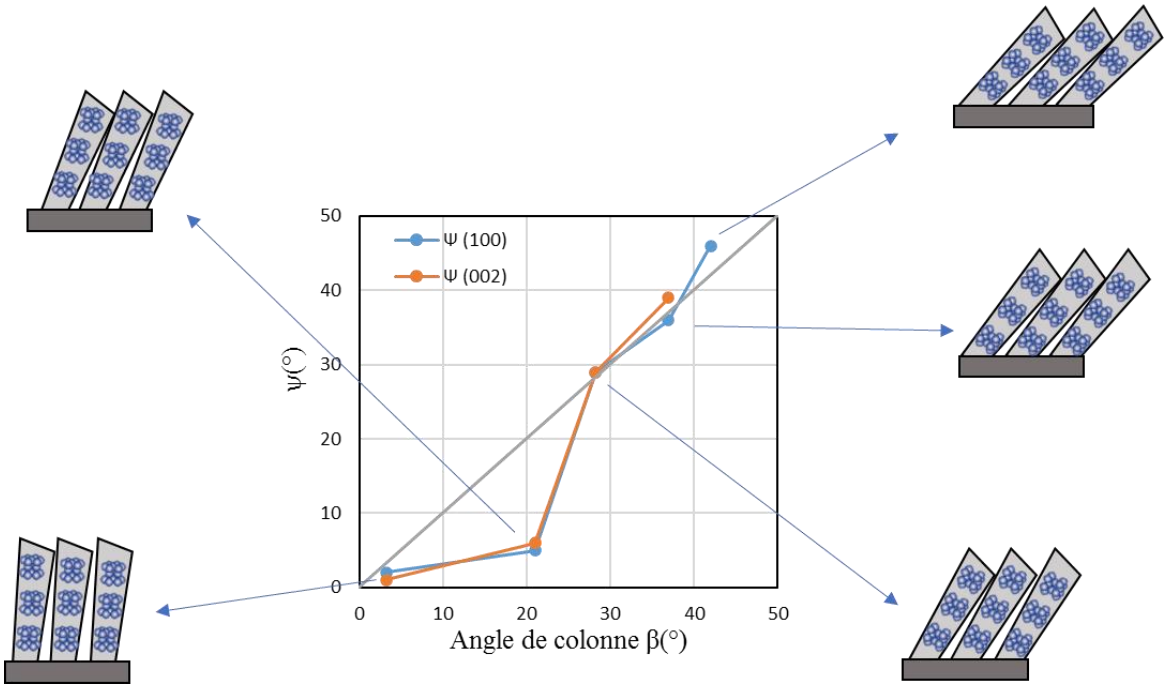


Figure IV.12 : Modèle graphique qui montre l'évolution de l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques ψ en fonction de l'angle d'inclinaison des colonnes β.

Pour des angles d'incidence inférieurs à 45°, les cristallites des plans cristallographiques $\psi_{(100)}$ et $\psi_{(002)}$ restent globalement parallèles au substrat, même si l'inclinaison des colonnes tend à les entraîner. Puis, en augmentant encore l'inclinaison du flux, les cristallites s'alignent sur la direction des colonnes. Comme souvent pour les couches OAD, un angle critique d'incidence est identifiable autour de 45°. Intuitivement cela semble logique, cependant la relation entre la

croissance des colonnes et la cristallographie reste obscure et mériterait des études spécifiques avec des équipements de caractérisation plus pointus. Ce sujet, n'étant pas au cœur de ce travail, n'a pas pu être poussé plus avant. Les diffractogrammes des nitrures OAD sont présentés à la figure IV.13.

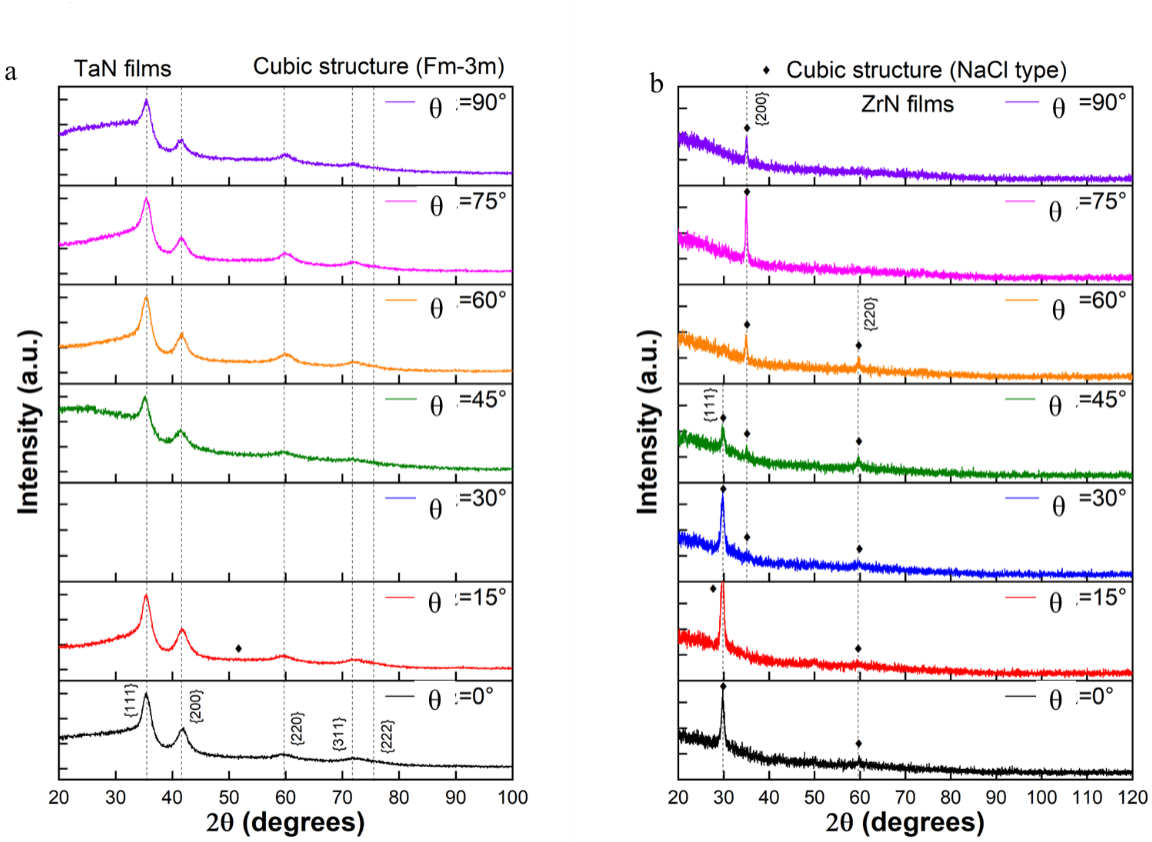


Figure IV.13 : Diffractogrammes de DRX des films OAD : a-TaN et b-ZrN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

La structure du TaN est cubique à faces centrées de type Halite « Fm-3m » (Figure IV.14).

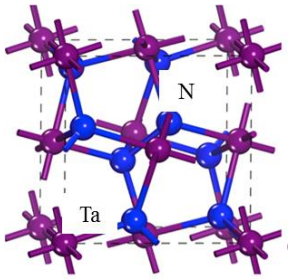


Figure IV.14 : Modèle structurel des films TaN CFC de type Halite « Fm-3m ».

Quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat, les plans (111) et (200) sont toujours les orientations préférentielles, parallèles au plan du substrat. Cela confirme la morphologie

« dense » non-colonnaire observée sur les figures IV.2 et IV.3 et la décorrélation dans ce cas de l'inclinaison des colonnes et des cristallites. Les colonnes observées à forte inclinaison de substrat sont donc uniquement dues à l'effet balistique.

Pour le ZrN, de structure cubique à faces centrées de type NaCl, une orientation préférentielle (111) est observée pour $\theta \leq 45°$, changeant pour l'orientation (200) à plus forte inclinaison. A $\theta = 45°$, les deux orientations coexistent. Des traces de l'orientation (220) sont visibles pour des inclinaisons de substrat inférieurs à 75°. Contrairement au TaN, l'orientation préférentielle parallèle au plan du substrat des cristallites de ZrN est sensible à l'inclinaison.

La figure IV.15 montre les figures de pôles expérimentales tracées avec le logiciel DIFFRAC.TEXTURE pour les deux pics de diffraction correspondant aux plans {111} et {200} de la phase Halite du TaN.

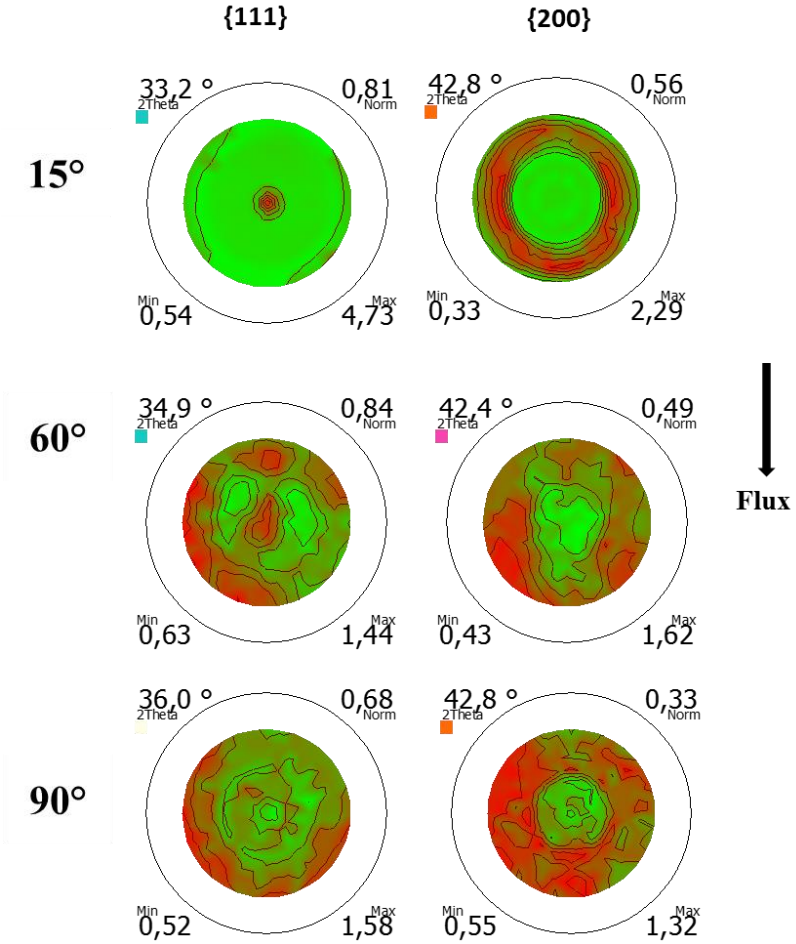


Figure IV.15 : Figures de pôles expérimentales {111}et {200} des films OAD de la phase TaN cubique à faces centrées de type Halite « Fm-3m » déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

Pour $\theta = 15°$, la figure de pôles du plan {111} présente une intensité diffractée maximale approximativement au centre avec une petite inclinaison. Cette petite déviation de la texture communément observée pour des couches réalisées par pulvérisation est certainement due au faible écart angulaire entre la normale du substrat et la direction du flux de vapeur ($\alpha = 5.6°$). Par ailleurs, la figure de pôles {200} montre un anneau autour du centre, ce qui est cohérent avec une texture en fibres des plans (111) et (200) dans un cristal cubique à faces centrées. La direction préférentielle [111] observée sur le diffractogramme de la figure IV.13 est confirmée. Les mêmes tendances sont observées pour le TaN déposé à un angle d'inclinaison du substrat $\theta = 60°$. On peut néanmoins noter une moins bonne intensité du signal avec des taches supplémentaires sur le pourtour pour le plan (111) et un anneau plus diffus et plus large pour le plan (200). Le maximum d'intensité du plan (111) ne semble plus être exactement situé au centre de la figure de pôles pour l'échantillon déposé à $\theta = 60°$, ce qui signifie que les plans (111) sont légèrement inclinés par rapport à la surface du film vers la direction du flux de vapeur entrant. Pour les films de TaN déposés avec un angle d'inclinaison de substrat encore plus grand, par exemple l'échantillon déposé à $\theta = 90°$, l'intensité diffractée pour (111) et (200) est très faible et les taches sont très diffuses. D'après le diffractogramme, les films sont toujours cristallisés, légèrement moins biens que pour les faibles inclinaisons, mais avec les mêmes orientations préférentielles par rapport au plan du substrat. Malgré l'apparition des colonnes, qui pourraient induire une direction privilégiée d'orientation des cristallites comme on a pu le voir pour les films de Zr, les films OAD de TaN semblent avoir perdu toute orientation. Cela confirme pour le TaN, l'absence de corrélation entre la microstructure (« dense » ou colonnaire inclinée) et la structure cristallographique. La formation des cristaux de TaN en mode réactif n'est pas influencée par la direction du flux d'atomes métalliques arrivant sur le film en croissance.

Les figures de pôles {111} et {200} des films OAD de ZrN pour des inclinaisons de substrat de 30, 60 et 90° sont présentées sur la figure IV.16. Les observations réalisées sur les diffractogrammes de la figure IV.13 sont confirmées. L'inversion de l'orientation préférentielle dans le plan du substrat de (111) pour les faibles inclinaisons à (200) pour les fortes inclinaisons est évidente également sur les figures de pôles. Les films de ZrN présentent une texture biaxiale légèrement inclinée, évidente pour les fortes inclinaisons quand les plans (200) sont dominants. Pour les faibles inclinaisons de substrat, avec l'orientation préférentielle (111), la texture semble néanmoins plus biaxiale que fibreuse.

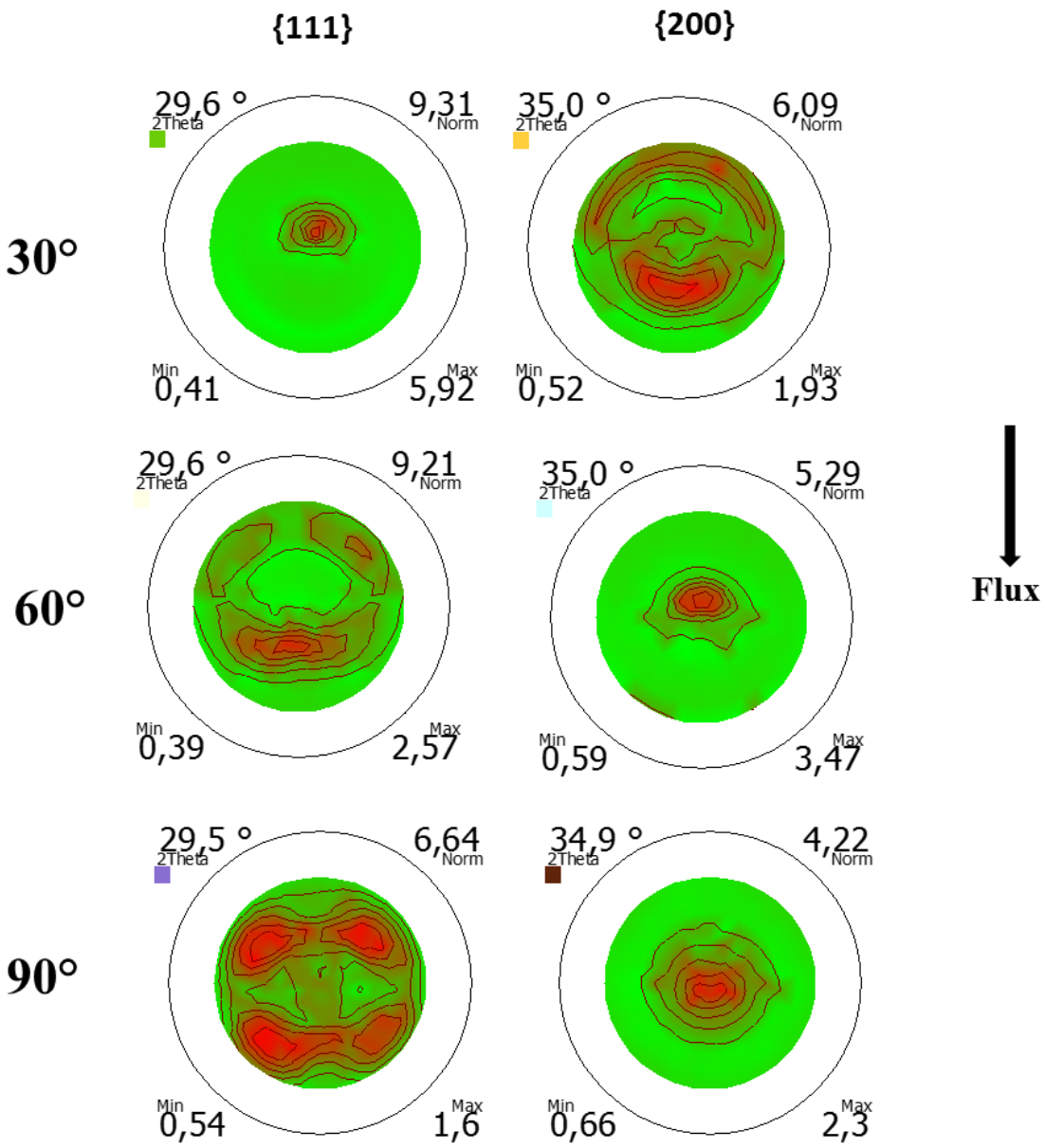


Figure IV.16 : Figures de pôles expérimentales {111}et {200} des films OAD de la phase ZrN cubique à faces centrées de type NaCl déposée à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

Contrairement au Zr et en accord avec le TaN, l'orientation des cristallites ZrN ne semble pas suivre le flux d'atomes métalliques. Il y a bien un changement d'orientation préférentielle dans le plan du substrat, mais cela est certainement plus en rapport avec la vitesse de dépôt relative. Globalement, quelle que soit l'orientation préférentielle, (111) ou (200), les cristallites se forment dans le plan du substrat, peut être en rapport avec le flux thermalisé d'azote.

4.1.2. Propriétés mécaniques

4.1.2.1. Contraintes résiduelles

La méthode de la courbure et la formule de Stoney ont été utilisées pour le calcul des contraintes internes des films obtenus. La forme des surfaces de substrats de silicium avant et après dépôt a été mesurée par un profilomètre optique, puis le logiciel Gwyddion a permis de déterminer les courbures représentatives de la déformation du substrat suite au procédé de dépôt. Enfin, la formule de Stoney donne la valeur calculée des contraintes dans le film. La Figure IV.18 présente l'évolution des contraintes résiduelles σ (MPa) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

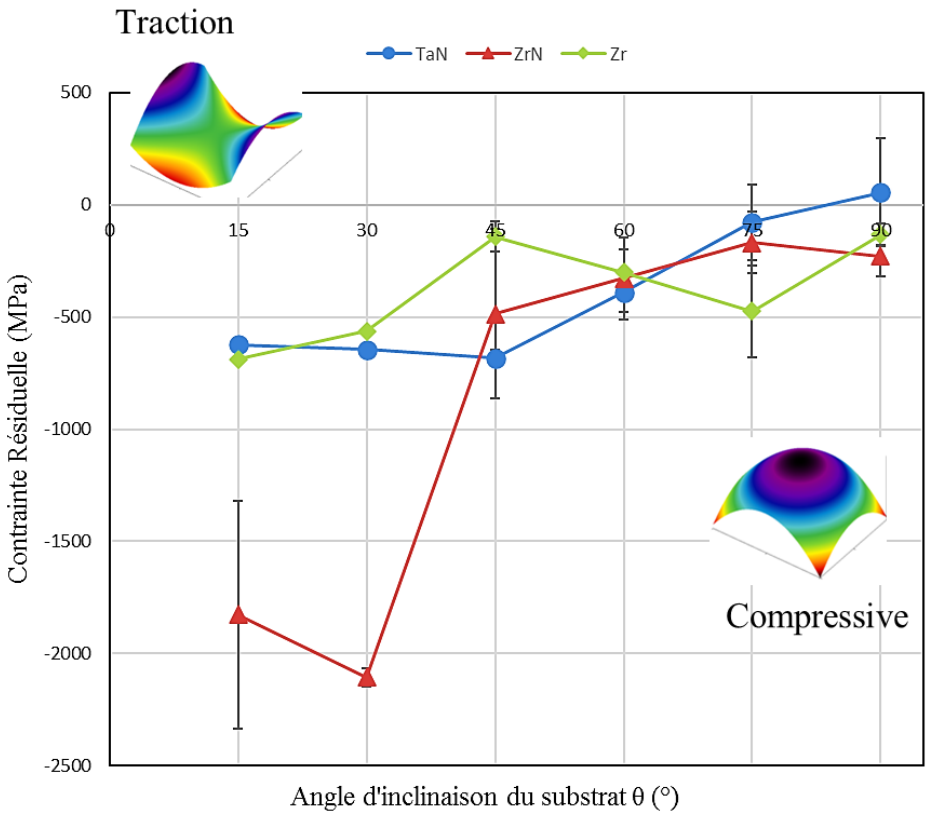


Figure IV.18 : Évolution des contraintes résiduelles σ (MPa) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Globalement, les films présentent des contraintes (de compression) plus élevées pour les angles d'inclinaisons de substrat les plus faibles : 15 et 30°. Puis, la contrainte a tendance à diminuer : soit de manière brusque pour le ZrN, passant de plus de 2 GPa à 500 MPa suivie par une décroissance lente jusqu'à environ 200 MPa ; soit de manière continue pour le TaN jusqu'à atteindre des valeurs quasi nulles (avec l'erreur, la contrainte d'une cinquantaine de MPa peut

être soit en compression, soit en tension) ; soit de manière anisotropique pour le Zr avec une première diminution de contrainte pour $\theta = 45°$ suivie d'une légère hausse moyenne (les contraintes dans la direction du flux sont faibles alors que les contraintes perpendiculaires au flux sont importantes) et finissant sur une baisse importante pour $\theta = 90°$.

La transition des contraintes de compression à traction en fonction de l'angle de dépôt nous aiderait à mieux comprendre le mécanisme de génération et de relaxation des contraintes, contrôlé par le processus de croissance des films. Le changement de comportement de la contrainte (compression/tension) ou la diminution de la valeur absolue de la contrainte en fonction de l'angle d'orientation du substrat ont déjà été observés [13–16]. La diminution du niveau de contrainte est expliquée par l'augmentation de la porosité, à savoir les vides inter-colonnaires [16,20]. En effet, la densité des films OAD est connue pour diminuer lorsque l'angle d'inclinaison du substrat augmente, et en particulier pour un angle de substrat supérieur à 60° [19,21,22]. En général, le mode de croissance le plus souvent observé pour les revêtements des nitrures des métaux de transition déposés par dépôt physique en phase vapeur est le mode « Volmer-Weber » ou « tridimensionnel ». Les films déposés en utilisant l'OAD suivent le modèle de croissance typique de Volmer-Weber avec une nucléation, une croissance et une coalescence insulaires dominées par la mobilité de surface des adatomes [23]. Il a été proposé que la génération de contraintes de compression lors de la croissance d'un film PVD est due à une augmentation du potentiel chimique de surface positif (μ_s) incitant les atomes à s'écouler dans les limites de l'îlot avec un potentiel chimique négatif (μ_{gb}) en présence du flux de croissance [24,25,26]. Sur la base de cette hypothèse, aux premiers stades de la nucléation, avant la coalescence, le film est soumis à une contrainte de compression due aux forces capillaires des surfaces des îlots [27]. La contrainte de traction est due à la formation de joints de grain lors de la coalescence des îlots. La différence de potentiel chimique entre la surface et les limites des îlots entraîne des adatomes dans les limites des îlots voisins afin de former des limites d'énergie relativement faible, ce qui conduit à une relaxation des contraintes de traction et même éventuellement à une contrainte de compression par sursaturation des limites des îlots.

Un schéma de diffusion d'adatomes dans une frontière d'îlot pendant la croissance du film est présenté sur la Figure IV.19.

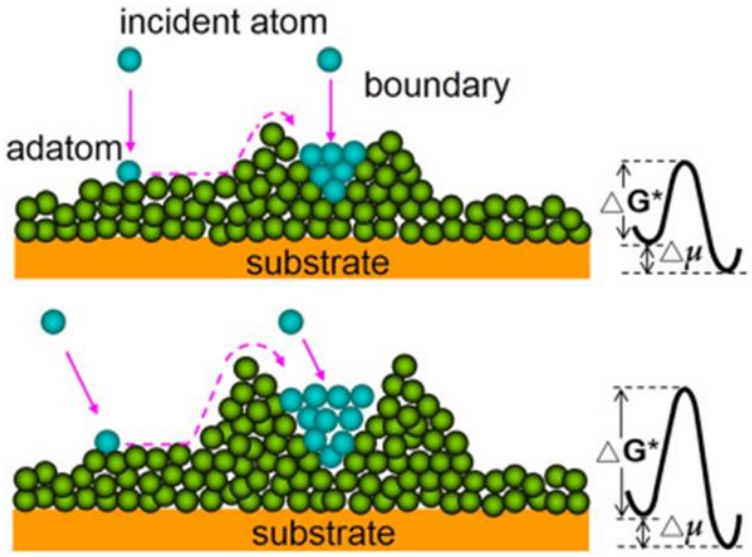


Figure IV.19 : Schéma de la diffusion des adatomes dans une limite d'îlot voisin pendant la croissance d'un film en incidence normale (ligne supérieure) et en OAD (ligne inférieure) [28].

Une relation cinétique pour le flux atomique dans une frontière d'îlot peut être écrite comme suit [26]:

$$J_{sg} \approx \frac{2Cs\ \upsilon\ \exp(-\Delta G*/kT)}{\Omega\ 1/3} \frac{\Delta\mu}{kT} \qquad \text{(IV.3)}$$

où J_{sg} est le nombre d'adatomes diffus aux frontières de l'îlot, Cs est la concentration d'adatomes sur la surface libre, $\Delta G*$ est l'énergie d'activation des adatomes entrant aux frontières de l'îlot, υ est la fréquence des vibrations atomiques, Ω est le volume, et $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique entre les adatomes de surface et les limites des îlots. Lorsque l'angle de dépôt augmente, la concentration d'adatomes sur la surface libre Cs diminue, car elle est fonction du taux de croissance et cela est traduit par l'épaisseur décroissante du film (figure IV.5).

Le potentiel chimique de surface μ_s diminue également avec l'augmentation de l'angle de dépôt, puisque le flux incident de la zone de croissance unitaire dans des conditions OAD diminue proportionnellement au cosinus de l'angle de dépôt. Par conséquent, en supposant que le potentiel chimique aux limites de l'îlot μ_{gb} est indépendant du flux de croissance, la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ diminue indéniablement avec l'augmentation de l'angle de dépôt. D'après la formule Eq. (IV.3) on peut conclure que le nombre d'adatomes diffusant vers les limites des îlots Jsg diminue lorsque l'angle de dépôt augmente. En conséquence, la contrainte de traction dans les limites des îlots n'a pas pu être relâchée de manière adéquate pendant la croissance ultérieure du film. De manière correspondante, la contrainte de compression

moyenne dans les films diminue avec l'augmentation de l'angle de dépôt, en raison de la compétition et de la médiation entre les contraintes de compression et de traction. À un angle de dépôt plus élevé, il devient plus difficile pour les atomes de diffuser dans les limites des îlots, en raison d'une forte diminution du flux incident et d'une augmentation importante de la rugosité causée par des effets d'ombrage. En d'autres termes, les adatomes doivent diffuser plus facilement au sommet de l'îlot que sur les frontières, ce qui conduit à augmenter la hauteur de l'îlot plus rapidement qui se développe donc sous la forme de colonnes bien espacées.

4.1.2.2. Dureté et module d'Young

Les essais de nanoindentation ont été menés selon la procédure décrite précédemment pour les angles suivants : 30, 60, 75 et 90°. La figure IV.20 montrent l'évolution de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) des films OAD.

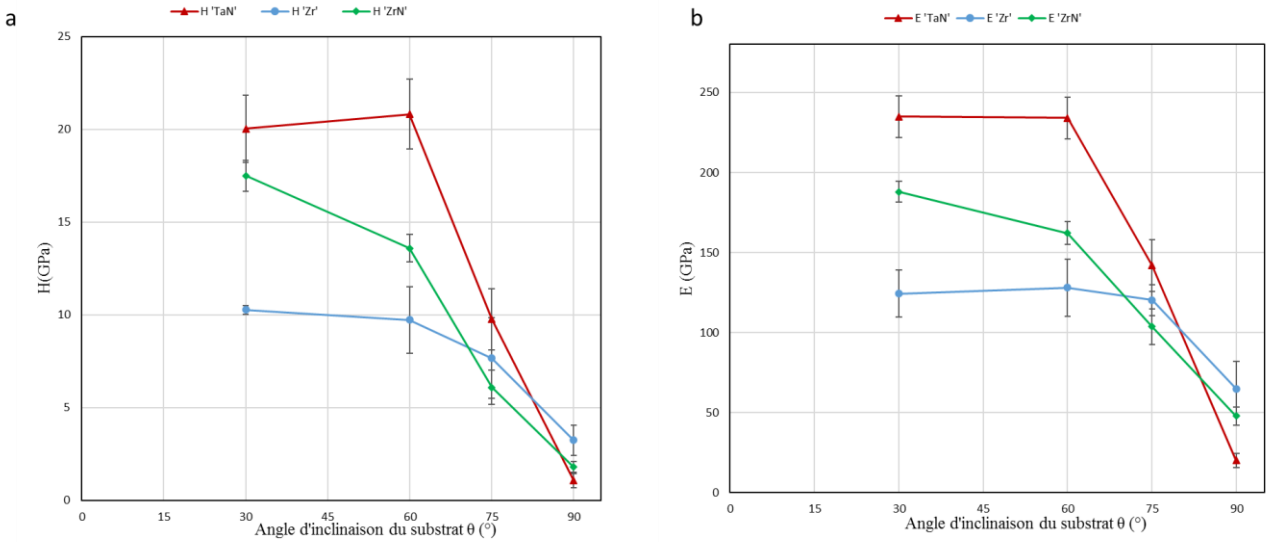


Figure IV.20 : Influence de l'angle d'inclinaison du substrat θ sur la valeur moyenne : a) de la dureté *H* et b) du module *E* des films de Zr, ZrN et TaN.

Jusqu'à θ = 60°, aussi bien la dureté que le module d'Young réduit des films de Zr, ZrN et TaN sont constants, à l'exception du ZrN où une tendance à la baisse est observée à partir de θ = 30°. Les valeurs correspondent bien à ce qui est rapporté dans la littérature en configuration de dépôt classique (θ = 0°) : la dureté vaut entre 7 et 10.5 GPa, 16 et 29 GPa et 22 et 26 GPa pour Zr, ZrN et TaN respectivement [12,29–36]. Les films de TaN présentent des propriétés mécaniques plus élevées que celles de ZrN et Zr. Avec des angles d'inclinaison de substrat plus élevés, ces paramètres diminuent fortement. Comme indiqué dans la section précédente, cela est dû à l'augmentation de la porosité avec l'angle d'inclinaison du substrat. Le vide entre les colonnes

inclinées peut amener les colonnes à se déplacer les unes par rapport aux autres et à fléchir, ce qui dissipe une partie de l'énergie mécanique fournie. Par conséquent, l'influence de la microstructure du film doit être quantifiée et dissociée afin de déterminer la contribution de chaque paramètre microstructural (morphologie (β), texture (ψ), etc.) sur les constantes d'élasticité des couches minces. Nous pouvons conclure que les constantes d'élasticité des films OAD de Zr, ZrN et TaN dépendent de nombreux facteurs (porosité, morphologie, texture, etc.) et notamment de l'angle d'inclinaison du substrat θ (ou de l'angle d'incidence α).

La figure IV.21 présente les ratios H/E, H^3/E^2 des films OAD.

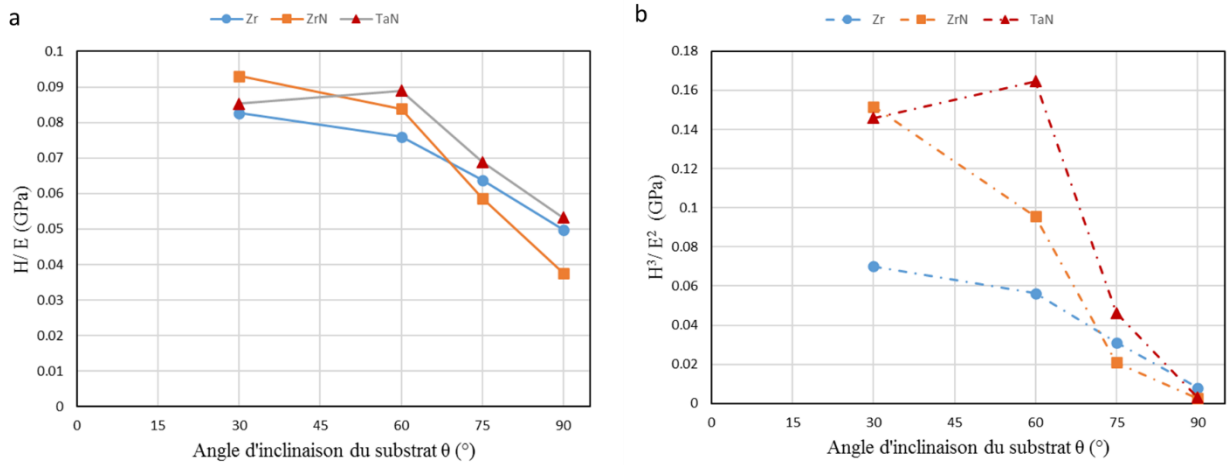


Figure IV.21 : Résistance à la déformation élastique (a) et plastique (b) des films OAD de Zr, ZrN et TaN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

Les ratios H/E et H^3/E^2 sont des paramètres quantitatifs efficaces pour analyser la résistance à la déformation élastique et plastique des revêtements. Le rapport H/E est une bonne référence de la quantité de déformation dans un film sans l'apparition d'une déformation permanente. Le rapport H^3/E^2 (c'est-à-dire, la déformation élastique à la rupture) est une estimation de la résistance à la déformation plastique et prédit leur résistance à l'usure lors d'événements de contact. Différentes investigations ont identifié une limite de H/E = 0,1 pour les revêtements à haute résistance à la déformation plastique et faible déformation élastique à la rupture [37–40]. Sur la Figure IV.21-a, on peut observer que les rapports H/E des films OAD diminuent progressivement à mesure que l'angle d'inclinaison du substrat augmente. Les films présentaient des valeurs inférieures à 0,1, ne suggérant pas une déformation élastique élevée à la rupture. Les ratios H^3/E^2 présentés sur la figure IV.21-b, montrent comme prévu, les mêmes tendances obtenues pour H/E. Les rapports H/E et H^3/E^2 diminuant, une plus grande résistance aux contraintes de cisaillement est attendue pour les faibles angles d'inclinaison de substrat.

4.1.2.3. Évolution des propriétés tribologiques

4.1.2.3.1. Coefficient de frottement

Durant les essais de frottement, la force normale F_N est maintenue constante (1, 5 et 10 N) et la force tangentielle F_T est mesurée tout le long de l'essai. En frottement de Coulomb, ce qui est le cas de nos essais, le coefficient de frottement d'un couple de matériaux est indépendant de la vitesse et de la force normale appliquée. Par conséquent, la pente de la droite formée par les couples ($F_{T\ moyen}$, F_N) donne le coefficient de frottement (COF_{moy}).

La figure IV.22 présente le COF_{moy} de chaque type de revêtement en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Les résultats présentés sont pour la force normale F_N=10N.

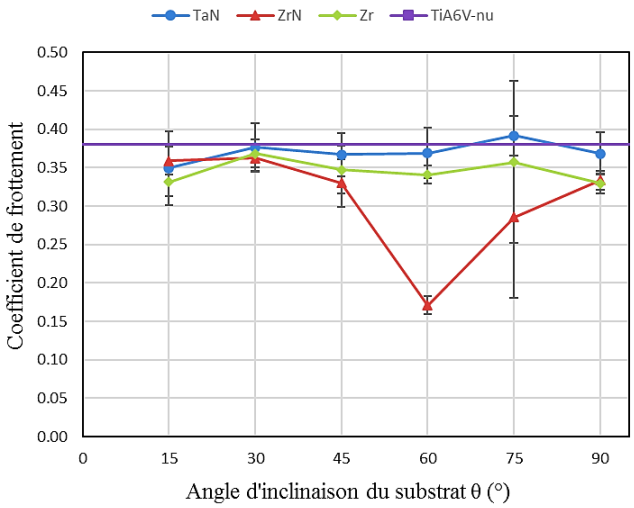


Figure IV.22 : Coefficient de frottement des films OAD (Zr, ZrN et TaN) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Les films à base de zirconium ont un coefficient de frottement légèrement plus faible que celui du substrat nu quel que soit l'angle d'inclinaison, à l'exception du ZrN à θ = 60° pour qui le coefficient de frottement est le plus faible. Pour le TaN, le COF_{moy} est indépendant de l'angle d'inclinaison. Le coefficient de frottement ne dépend donc pas de la microstructure anisotrope inclinée des films. Cela se comprend aisément au regard de la configuration en rotation de l'essai de frottement : lors d'un tour, la direction de glissement par rapport à l'inclinaison des colonnes varie en permanence. C'est donc un coefficient de frottement global qui est déterminé. Dans la littérature, des films déposés à une incidence normale sur différents substrats (Ti6Al4V, Al et acier à outils M2) ont montré un COF de : 0.5 et 0.7 pour le ZrN [41–44], 0.9 pour le TaN [45]. Les valeurs plus élevées reportées dans ces articles s'expliquent principalement par

la nature des billes utilisées, différentes du polymère utilisé dans ce travail : Si_3N_4, WC et Al_2O_3.

4.1.2.3.2. Taux d'usure

L'usure d'un matériau découle tout naturellement des frottements engendrés à sa surface. Elle s'obtient expérimentalement par la mesure du volume usé dépendant de la force appliquée et de la distance parcourue lors du test. Afin d'évaluer le comportement à l'usure des films OAD, une quantification de l'usure est réalisée après chaque essai de frottement. La quantification de la matière perdue de la surface du système bille sur plan est établie analytiquement à partir de la géométrie des traces d'usure produite en surface.

L'évolution du taux d'usure des films en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ est présentée sur la figure IV.23.

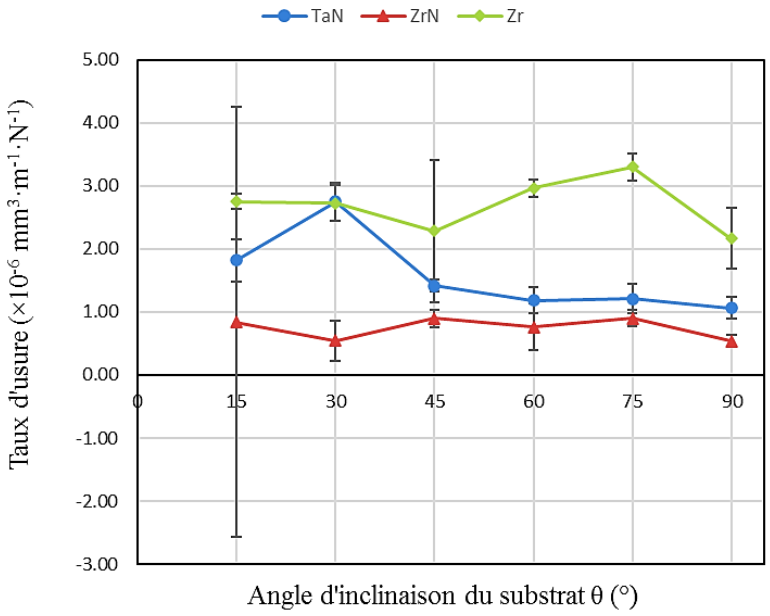


Figure IV.23 : Taux d'usure des films OAD (Zr, ZrN et TaN) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

On peut remarquer que les films de ZrN ont le taux d'usure le plus faible suivi du TaN puis du Zr. En accord avec l'évolution du COF_{moy} l'usure semble indépendante de l'angle d'inclinaison des substrats.

Un taux d'usure plus élevé est vraisemblablement dû à la difficulté de formation d'un troisième corps pulvérulent lors du contact, souvent recherché pour réduire le frottement.

Les observations de la piste de frottement des films OAD sont montrées sur la figure IV.24.

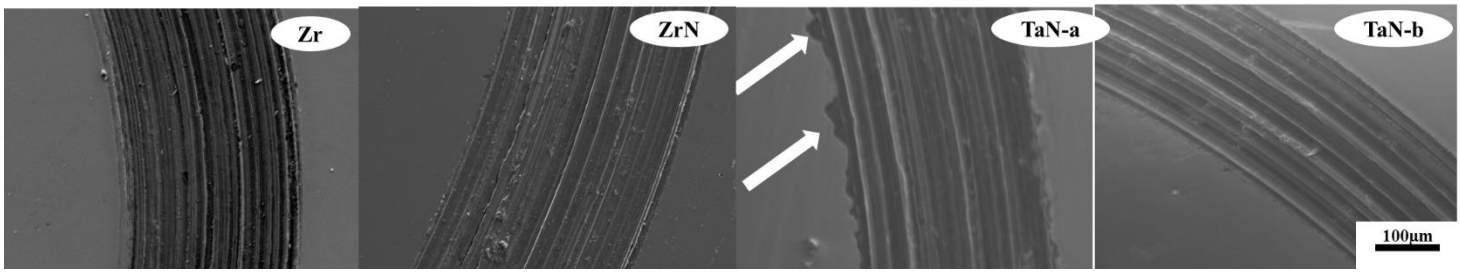


Figure IV.24 : Pistes d'usure sous une charge de 10 N pour les films OAD (Zr, ZrN, TaN) déposés à θ = 15°, sauf TaN-b qui est déposé à θ = 75°.

Les revêtements de ZrN et TaN ont la plus étroite largeur de piste d'usure en raison de leur dureté supérieure à celle de Zr. Cependant, plusieurs points d'écaillage et de délaminage distincts le long de la trace d'usure sont observés pour les films de TaN déposés à un faible angle (15, 30 et 45° (voir figure IV.24 TaN-a pour le 15°)), indiquant un mode de rupture relativement fragile. Il convient de noter que la monocouche de TaN était composée de la phase TaN CFC de type Fm-3m. L'écaillage fragile et le délaminage du revêtement au bord de la piste étaient donc attendus.

4.1.3. Comportement à la corrosion

Dans cette section, l'aptitude des revêtements OAD à protéger les alliages de Ti6Al4V et CrCoMo de la corrosion en milieu NaCl 0.9%, dit « sérum physiologique », utilisée dans le biomédical est étudiée. Le comportement de dégradation in vitro des alliages revêtus et non revêtus a été étudié par le potentiel de circuit ouvert (OCP) et la polarisation potentiodynamique [46].

Les tests de potentiel de repos sont insuffisants pour déterminer la résistance à la corrosion, notamment en ce qui concerne le court temps d'immersion (une heure a été utilisée pour les expériences). Les courbes de polarisation dynamiques sont plus appropriées pour étudier toute la gamme de résistance à la corrosion. A partir des courbes de polarisation, la densité du courant de corrosion i_{corr} est déterminée et l'efficacité de la protection est calculée par l'équation IV.4:

$$\%P.E. = 100\left(1 - \frac{i\ revêtu}{inon-revêtu}\right) \qquad (IV.4)$$

La figure IV.25-a présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert en régime permanent (E) pour les deux alliages : CoCrMo et Ti6Al4V non-revêtus et revêtus de Zr testés en fonction de l'angle d'incidence du flux. La figure IV.25-b présente l'évolution de l'efficacité de protection.

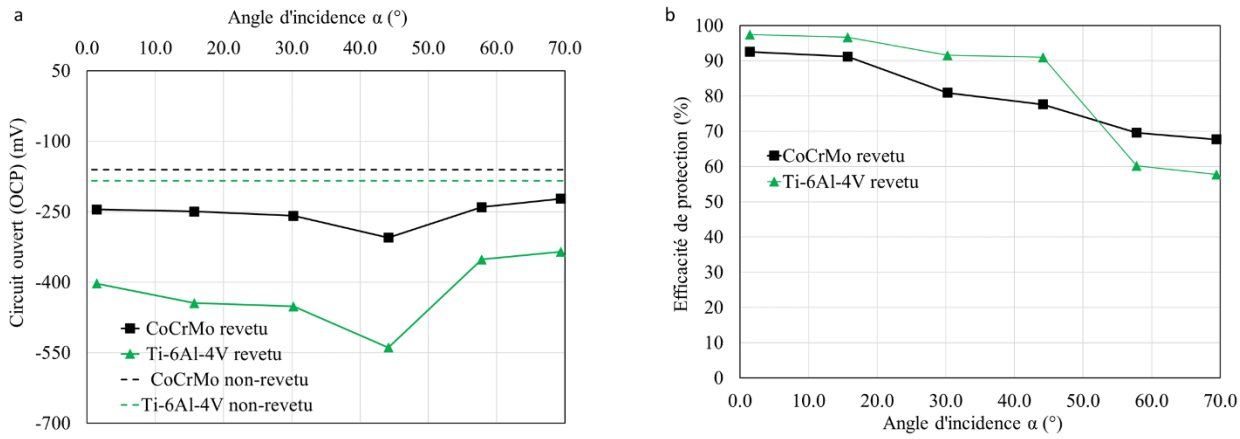


Figure IV.25 : a) Potentiel de circuit ouvert de CoCrMo et de Ti6Al4V non-revêtus et revêtus de Zr en fonction de l'angle d'incidence du flux α, et b) efficacité de protection par rapport à l'angle d'incidence du flux α pour ces mêmes alliages.

Tous les échantillons revêtus de Zr présentent un potentiel de repos négatif plus élevé, preuve que les substrats restent entièrement protégés après le dépôt du revêtement. On remarque que les échantillons de CoCrMo revêtus ont un comportement plus noble que les Ti6Al4V revêtus. Cependant, le potentiel de repos des échantillons revêtus présente des variations, qui peuvent être regroupées en deux zones. La première zone pour les angles d'incidence de flux α inférieurs à 45° (θ = 60°) et la seconde pour des angles d'incidence de flux α supérieurs à 45°. Dans la première zone, le potentiel de repos diminue continuellement de −402 à −538 mV et de −245 à −304 mV pour le Ti6Al4V et le CoCrMo revêtus, respectivement. La diminution est plus marquée pour la transition entre 30 et 44,2° (θ = 45 et 60°). Ensuite, le potentiel de repos augmente brusquement jusqu'à la deuxième zone, où une légère augmentation de −351 à −334 mV et de −240 à −222 mV est observée pour le Ti6Al4V et le CoCrMo revêtus, respectivement. Ces variations sont liées aux propriétés du film variant avec l'incidence du flux (formes des colonnes, augmentation de la rugosité et de la porosité, etc.). Même si la microstructure inclinée et poreuse a tendance à diminuer la protection, la présence du film génère un couple életrochimique qui reste plus protecteur que les substrats nus.

Suite aux essais potentiodymaniques, dans le cas du substrat de Ti6Al4V, le revêtement Zr offre une efficacité de protection entre 97 et 91 % pour les angles d'incidence inférieurs à 45°. Au-dessus de cet angle, la protection diminue à 60 %. Le même comportement est observé pour le substrat de CoCrMo, sauf que les variations sont moins importantes. La protection commence par un niveau de 93 % et diminue progressivement jusqu'à 77,6 % pour un angle d'incidence de 44,2°. Ensuite, une baisse d'environ 10 % est observée pour des angles d'incidence plus élevés. Cette efficacité de protection qui diminue, c'est-à-dire augmentation de la densité du courant de corrosion, est due à l'augmentation de la porosité du film avec l'angle d'incidence. Les porosités ouvertes induites par l'effet d'ombrage lors de la croissance permettent à la solution d'atteindre le substrat et d'échanger des ions. Néanmoins, la protection reste relativement élevée en raison d'un colmatage partiel des pores par les produits de corrosion. Ces produits entravent la dissolution anodique, protégeant le substrat.

4.1.4. Propriétés électriques

L'évolution microstructurale des films peut être mise en évidence également grâce aux propriétés électriques. L'évolution de la résistivité électrique (ρ) des couches minces OAD de Zr en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ est présentée dans la figure IV.26.

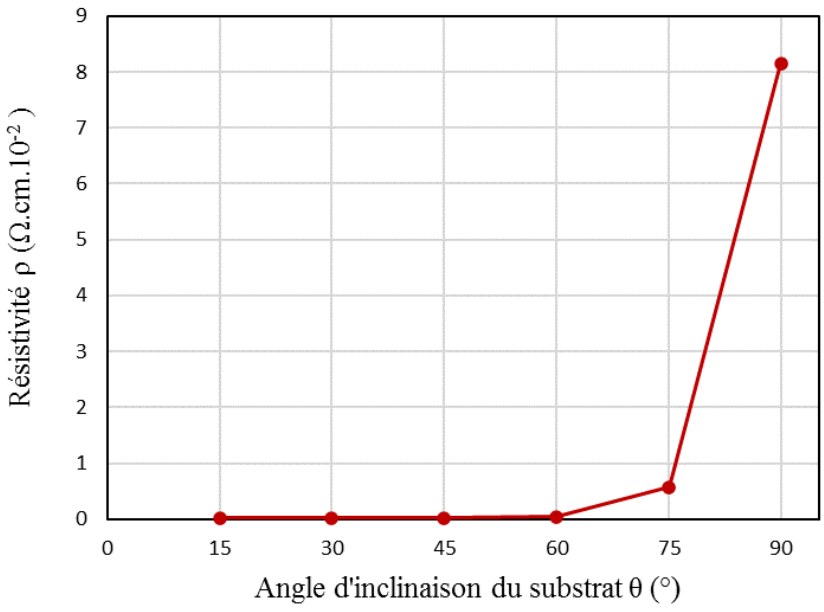


Figure IV.26 : Évolution de la résistivité électrique des films OAD de Zr en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Le changement de microstructure s'accompagne entre autres, d'une variation de la résistivité électrique à température ambiante. En effet, comme cela a été montré précédemment, l'angle d'inclinaison du substrat θ induit une augmentation de la porosité et un changement chimique avec une incorporation plus forte d'oxygène. D'un côté, l'augmentation de la porosité va rendre difficile, voire impossible, le passage des électrons d'une colonne à sa voisine. De l'autre, les oxydes ont une conductivité électrique beaucoup plus élevée que celle des métaux. Plus la proportion d'oxyde augmente dans le film (même si elle reste faible), plus la résistivité va augmenter. C'est cet effet combiné de la porosité et de l'oxygène qui explique cette augmentation importante pour les grands angles d'inclinaison des substrats.

4.1.5. Dépôt sur une tête fémorale

Les têtes fémorales ont une forme hémisphérique dont le diamètre varie de 40 à plus de 50 mm. Un modèle de 42 mm de diamètre (figure IV.27) a été réalisé à la fonderie du LaBoMaP dans le but de vérifier la modélisation faite avec le porte-substrats à inclinaisons variables.



Figure IV.27. Image de la tête fémorale positionnée sur le porte-substrat.

Sur ce modèle de tête fémorale, des substrats en silicium ont été positionnés à différentes positions correspondants aux différentes inclinaisons des substrats plans. Des films de Zr, ZrN et TaN ont ensuite été déposés dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites.

Les coupes transverses obtenues au MEB de ces couches sont montrées sur la figure IV.28.

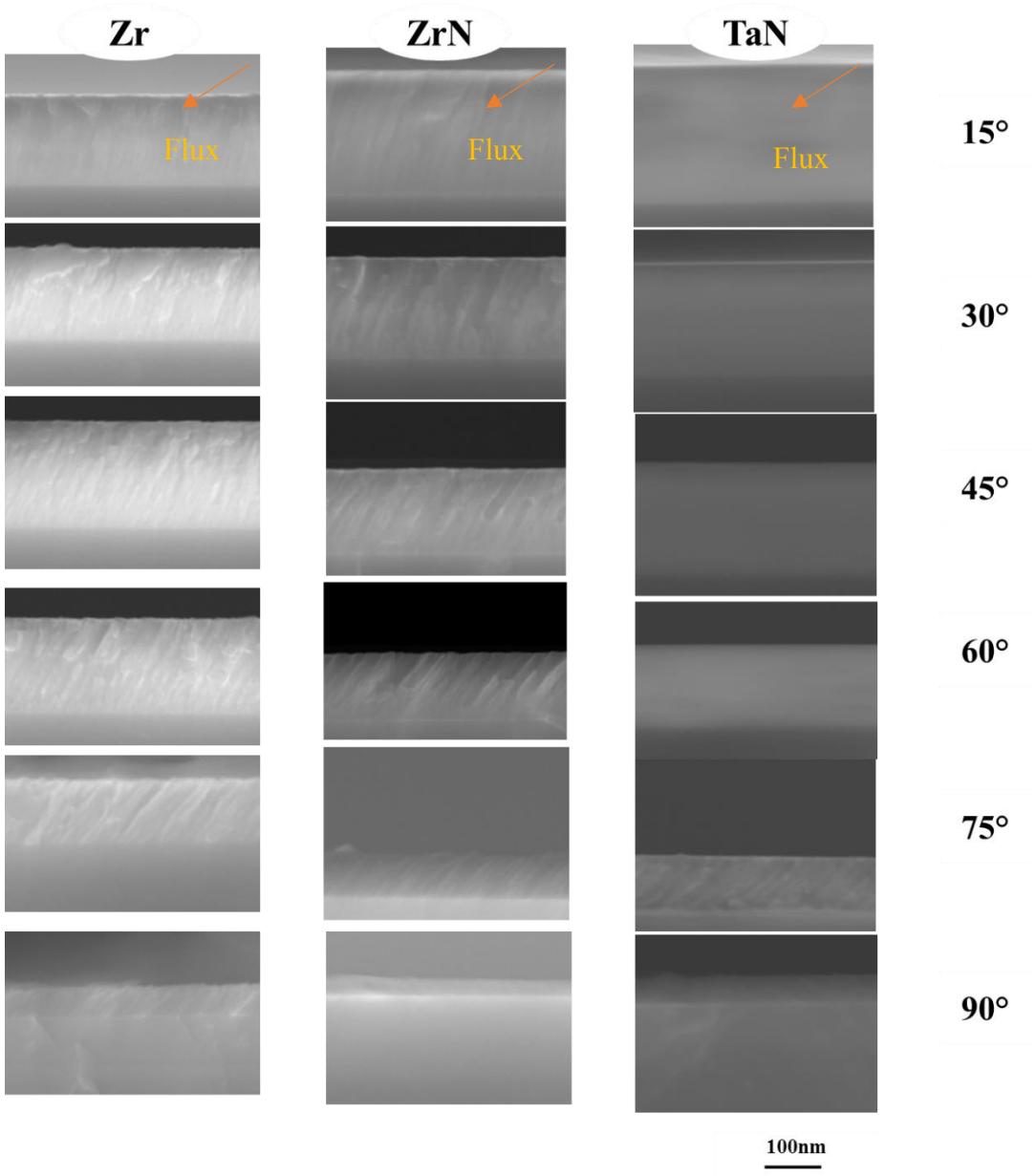


Figure IV.28. Coupes transverses obtenues au MEB des films de Zr, ZrN et TaN déposés sur un modèle de tête fémorale.

L'observation de ces images montre une très bonne corrélation entre les dépôts faits sur la tête fémorale et les dépôts faits en utilisant le porte-substrat modèle (Coupes transversales des revêtements dans la figure IV.3). Aussi bien la variation d'angle d'inclinaison des colonnes, que celle de l'épaisseur et l'absence de microstructure colonnaire se retrouvent avec cette configuration. Ces résultats confirment que l'étude des revêtements faits avec le porte-substrats à inclinaisons variables représente fidèlement le comportement et la microstructure de revêtements déposés sur une vraie tête fémorale.

4.2.Élaboration et caractérisation des multicouches

En utilisant un mouvement de substrat particulier, différents types de microstructure colonnaire peuvent être obtenus par OAD (spirales, zigzags, "S"). Deux architectures de multicouches ZrN/TaN/ZrN/TaN ont été élaborées : inclinés et zigzags en essayant de garder la même épaisseur que les monocouches de base. L'épaisseur visée ici était de l'ordre de 1.5 µm. En fonction de la vitesse de dépôt déterminée pour les monocouches de ZrN et TaN pour chaque angle d'inclinaison de substrat, la durée du dépôt de chaque sous-couche peut être déterminée. Comme le système est défini avec deux périodes, la durée de dépôt d'une sous-couche est un quart de la durée nécessaire pour obtenir l'épaisseur totale si on déposait en monocouche.

Dans le cas « multicouches inclinées », seuls les matériaux de la cible sont changés (de Zr à Ta et inversement pour la couche suivante), l'orientation des substrats étant maintenue telle quelle était. Dans le cas « multicouches zigzag », aussi bien les matériaux de la cible que l'orientation des substrats (rotation de 180° autour de la normale de chaque substrat) sont changés. Dans les deux cas, les six inclinaisons de substrats sont toujours utilisées.

4.2.1. Propriétés physico-chimiques et structurales

4.2.1.1. Morphologie des multicouches

Les multicouches OAD présentent une croissance colonnaire bien définie, avec des colonnes s'étendant sur toute l'épaisseur du film (Figure IV.29). A noter que les films déposés en zigzag à 15 et 30° se sont délaminés avant même de faire les imageries MEB. Par conséquent, seuls les films déposés à fortes inclinaisons sont présentés (soit 60, 75 et 90°).

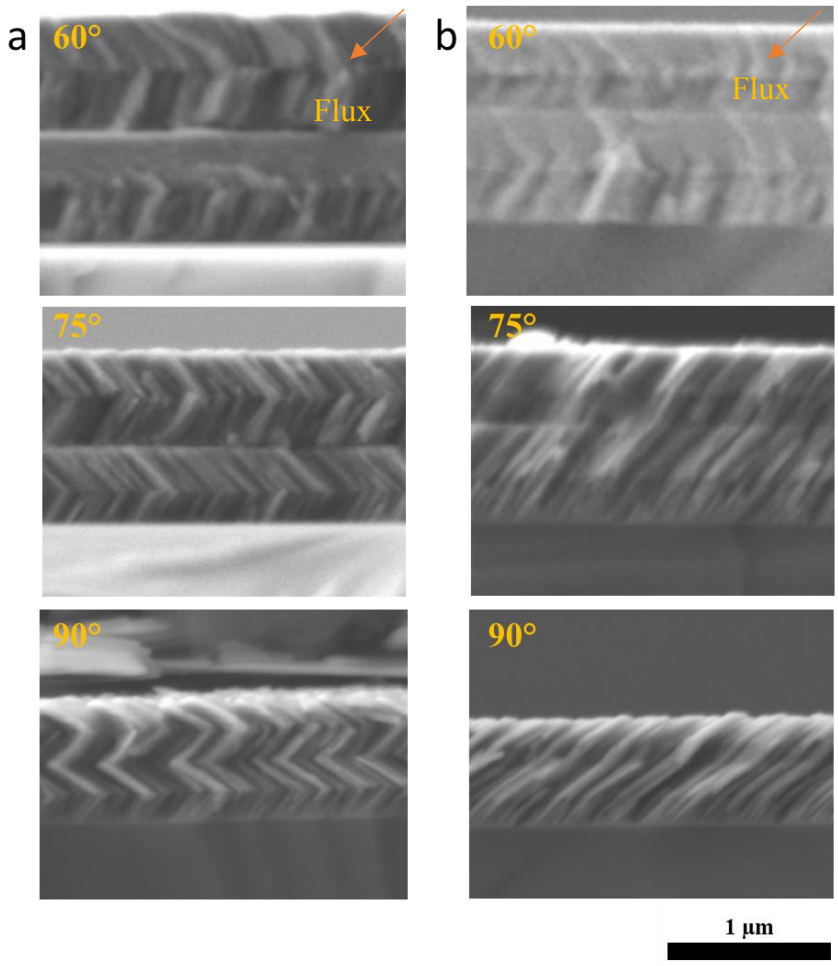


Figure IV.29 : Observations au MEB de la coupe transverse de films composés de 4 périodes (ZrN/TaN/ZrN/TaN) avec différents angles d'inclinaison du substrat θ (60, 75 et 90°) avec une architecture : a- zigzag et b- inclinée.

Étant donné que les multicouches sont préparées à basse pression et à basse température, les films déposés sur Si (100) pour les deux architectures (zigzag et inclinée) présentent une microstructure colonnaire en accord avec le modèle de zone structurale de Thornton [47]. Les colonnes sont inclinées dans la direction du flux entrant. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat θ, l'angle d'inclinaison des colonnes β par rapport à la normale au substrat augmente. Sur les dépôts (zigzag et inclinés) réalisés à θ = 60°, comme observé pour les monocouches, les sous-couches de TaN ont une apparence dense et non colonnaire. Néanmoins, et c'est surtout visible pour la sous-couche supérieure (TaN) du film multicouche zigzag, une morphologie colonnaire commence à apparaître. C'est certainement dû à l'augmentation de la rugosité qui exacerbe l'effet d'ombrage.

La petite différence d'inclinaison de colonnes à inclinaison de substrat constante qui avait été observée pour les monocouches et prédite par SIMTRA se retrouve également pour les multicouches. Le TaN présente une microstructure colonnaire un peu plus inclinée que le ZrN.

La figure IV.30 illustre la morphologie de surfaces des multicouches.

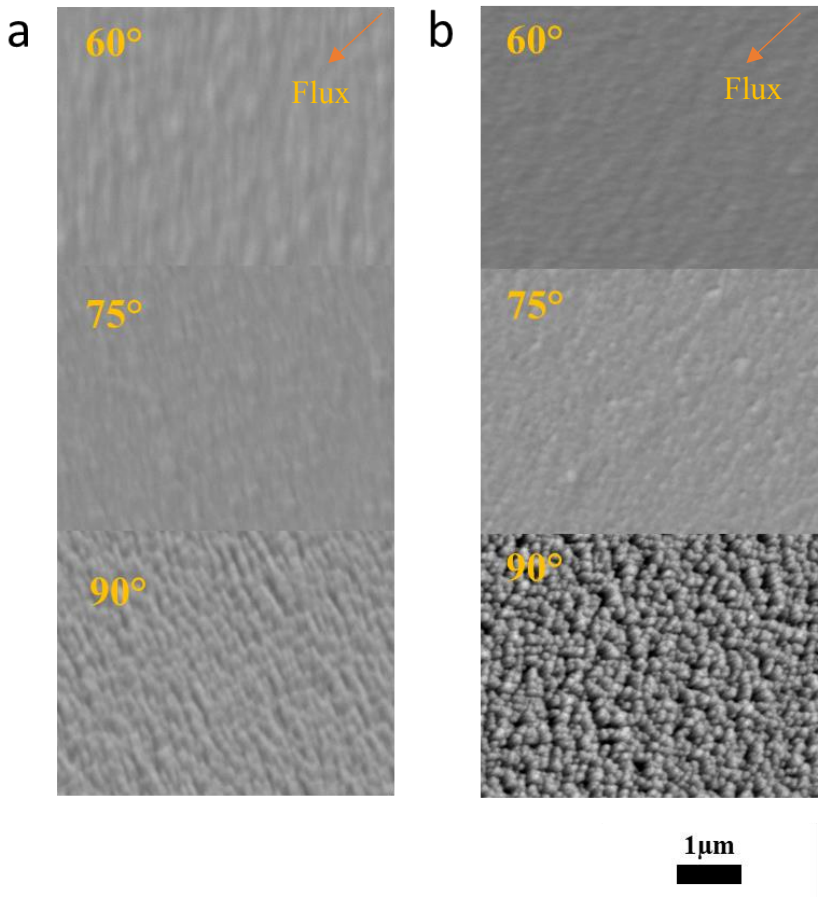


Figure IV.30 : Morphologies de surface observées au MEB des multicouches composées de 4 périodes déposées à différents angles d'inclinaison du substrat θ (60, 75 et 90°) et pour une architecture en : a- zigzag et b- inclinée.

La surface des multicouches (zigzag et inclinées) semble être assez dense, sauf pour les films déposés à θ = 90°. Etant donné que les multicouches ont une couche supérieure de TaN qui a tendance à avoir une microstructure colonnaire moins prononcée que le ZrN, cela se comprend facilement. Pour les multicouches déposées à θ = 90°, les colonnes sont petites et séparées. Un alignement perpendiculairement au flux d'atomes est visible, en particulier pour la multicouche en zigzag. Pour la multicouche inclinée, il y a une tendance à l'alignement, mais qui n'est pas systématique. Cette dissymétrie résulte de la forme de l'ombre projetée sur la colonne par ses voisines selon des angles très obliques (θ > 80°) [48].

4.2.1.2. Epaisseur

La figure IV.31 présente une comparaison entre l'épaisseur (mesurée au MEB) des deux architectures avec le cosinus θ, présenté comme référence, en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

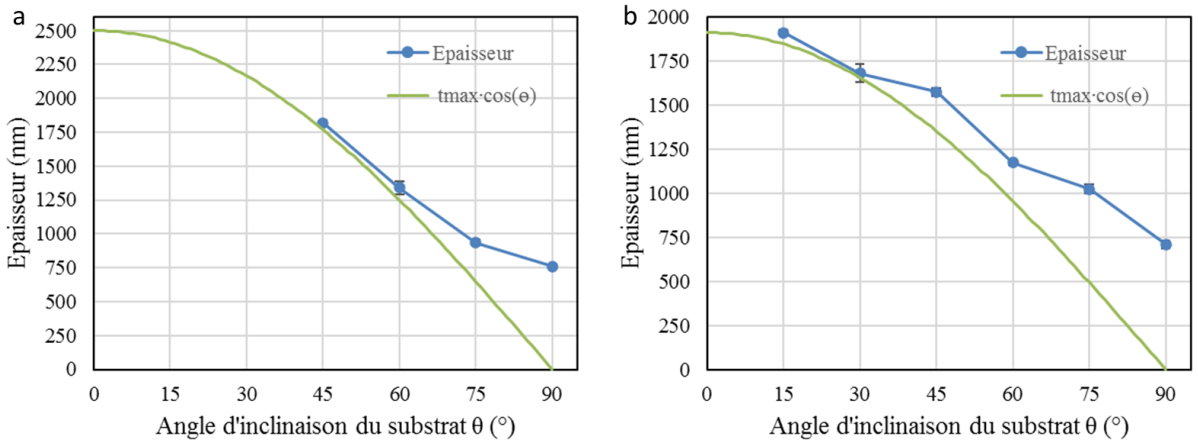


Figure IV.31 : Epaisseur expérimentale des films : (a)-zigzag et (b)-inclinés en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

L'épaisseur des deux architectures diminue avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat θ (à noter que les films zigzag déposés à 15 et 30° se sont délaminés avant la mesure de l'épaisseur au MEB). Pour les multicouches zigzag et inclinées, un comportement similaire à celui des monocouches inclinées est observé. Globalement, l'épaisseur suit la loi en cosinus sauf pour les grands angles d'inclinaison du substrat où l'épaisseur est plus élevée.

4.2.1.3. Mouillabilité des multicouches OAD

Dans ce paragraphe, les propriétés de mouillabilité des multicouches sont présentées. Les films déposés à θ = 15° ont été choisis comme référence (moins inclinés) et comparés aux films déposés à θ = 90° (OAD) pour l'architecture inclinée alors que pour l'architecture en zigzag, les films déposés à θ = 45° ont été choisis comme référence, comme dans l'étude précédente sur la mouillabilité des films monocouches de Zr, ZrN et TaN. Le film de référence est hydrophile, avec un angle de contact typique des gouttelettes de glycérine d'environ 53 et 66° pour l'architecture inclinée et en zigzag, respectivement. L'échantillon obtenu en OAD (θ = 90°) de son côté se révèle aussi hydrophile, avec une valeur de l'angle de contact de 45 et 41° pour l'architecture inclinée et en zigzag, respectivement. La même tendance est également observée lors de l'utilisation des autres liquides de mouillage.

L'énergie de surface libre γs des films de référence et obtenus en OAD a été déterminée à partir des mesures d'angle de contact selon le modèle OWRK (voir chapitre II) et est illustrée sur la figure IV.32 en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

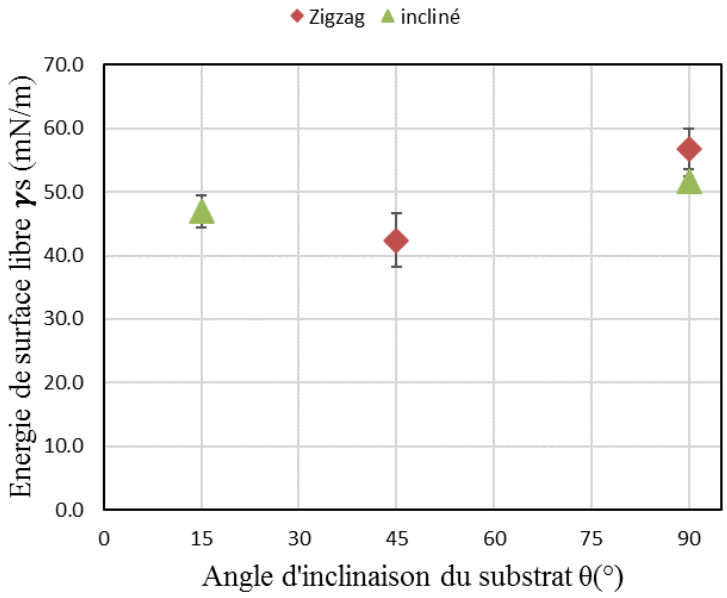


Figure IV.32 : Energie de surface libre des films : zigzag et inclinés déposés à θ = 15° (incliné), 45° (zigzag) et 90°.

Comme pour les monocouches, l'énergie de surface des multicouches (inclinées et zigzag) augmente légèrement (entre 5 et 10 mN/m) avec l'angle d'inclinaison du substrat. De plus les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des monocouches de TaN inclinées. Cela est cohérent avec le fait que la dernière sous-couche des multicouches est en TaN.

4.2.2. Propriétés mécaniques

4.2.2.1. Contraintes résiduelles

Dans cette section, l'influence de l'architecture des multicouches sur les contraintes résiduelles est présentée. La figure IV.33 montre l'évolution des contraintes résiduelles σ (MPa) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

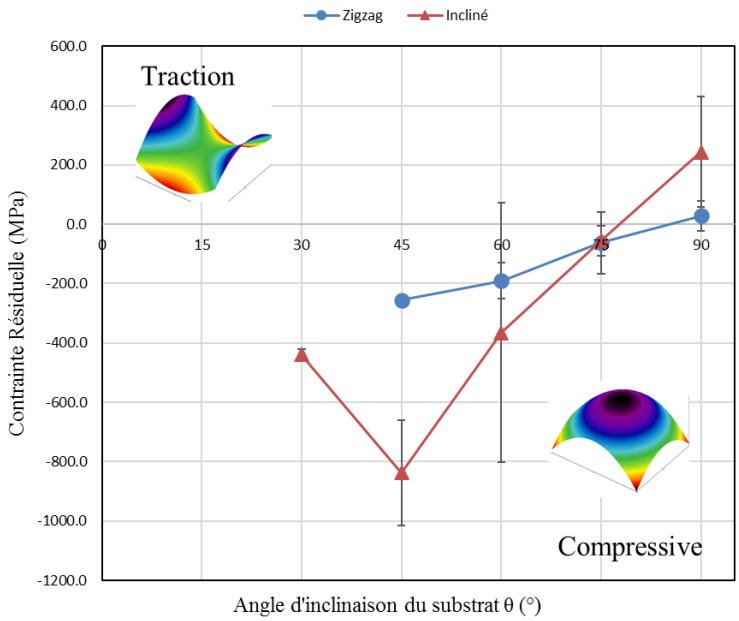


Figure IV.33 : Evolution des contraintes résiduelles σ (MPa) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ (°).

La contrainte de compression la plus élevée a été déterminée pour l'architecture inclinée à un angle de dépôt de 15° avec une valeur absolue de 7910 MPa (non représenté sur la figure IV.33). Pour 15 et 30° avec l'architecture en zigzag, les films ayant délaminés avant que la mesure de courbure ne soit possible, on ne peut que supposer que les valeurs de contraintes sont encore plus importantes. La contrainte n'est plus en compression mais en tension et vaut 27.9 et 243.6 MPa lorsque l'angle de dépôt est de 90° pour les deux architectures : en zigzag et inclinée respectivement. Cette évolution est la même que les monocouches de TaN. En valeur absolue, les multicouches en zigzag ont des faibles contraintes par rapport aux multicouches inclinées. Ces dernières présentent des contraintes supérieures à celles des monocouches, des résultats similaires ont été montrés par Bouaouina *et al.* [49].

4.2.2.2. Dureté et module d'Young

Seules les multicouches inclinées ont été caractérisées en nanoindentation. Le film à 15° incliné a fini par délaminer avant les essais de nanoindentation (et de tribologie). Par ailleurs, il est à noter que le film incliné à 30° présentait un début de délamination en bord d'échantillon ce qui peut éventuellement nuancer les résultats.

La figure IV.34, présente l'évolution de la dureté H, du module E et des rapports H/E et H^3/E^2 en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

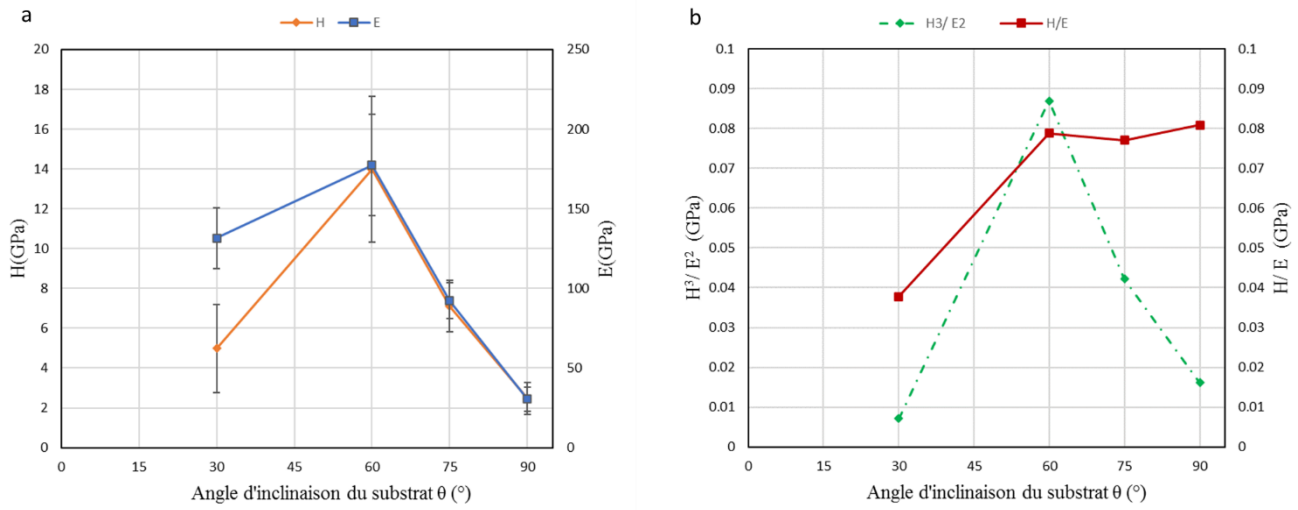


Figure IV.34 : a- Influence de l'angle d'inclinaison du substrat θ sur la valeur moyenne de la dureté H et du module E des multicouches inclinées déterminés par nanoindentation, b- Résistance à la déformation élastique et plastique des multicouches OAD déposées à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

La figure IV.34-a, montre que la dureté et le module d'Young des multicouches (inclinées et zigzag) sont en bonne cohérence avec les valeurs du ZrN monocouche incliné, sauf pour l'échantillon à θ = 30° qui présente des propriétés mécaniques plus faibles, alors qu'elles devraient être assez proches de celles du film obtenu à θ = 60°. Comme pour les monocouches (Zr, ZrN et TaN), à partir de θ = 60°, la dureté et le module d'Young diminuent de 13.98 à 2.46 GPa et de 177.3 à 30.4 GPa respectivement lorsque l'angle d'inclinaison du substrat θ augmente. La première cause, comme dans le cas des monocouches, est l'augmentation de la porosité avec l'angle d'inclinaison qui permet d'absorber une partie de l'énergie par la déformation élastique des colonnes. Le deuxième effet qui peut intervenir pour les multicouches est lié à l'épaisseur des sous-couches. Étant donné que l'épaisseur totale des films est décroissante avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison, l'épaisseur d'une période diminue

aussi. Cette diminution de la dureté en fonction de l'épaisseur des sous-couches zig-zag a été déjà observée dans d'autres travaux [50,51].

Sur la figure IV.34-b, on peut observer que les rapports H/E des films OAD pour les grands angles d'inclinaison de substrat sont constants, contrairement aux monocouches inclinées pour qui ce rapport avait tendance à diminuer. Cependant, malgré cette petite amélioration, les rapports H/E restent inférieurs à 0,1, ne suggérant pas une capacité à la déformation élastique élevée à la rupture. Les ratios H^3/E^2 présentés sur la figure IV.34-b, montrent les mêmes tendances que celles obtenues pour les monocouches inclinées avec des valeurs similaires.

4.2.2.3. Évolution des propriétés tribologiques

Seules les multicouches inclinées ont été caractérisées en tribologie.

4.2.2.3.1. Coefficient de frottement

Pour étudier l'effet protecteur des revêtements multicouches ZrN/TaN/ZrN/TaN avec une structure inclinée, des tests d'usure ont été effectués. La figure IV.35 présente l'évolution du COF_{moy} des revêtements en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

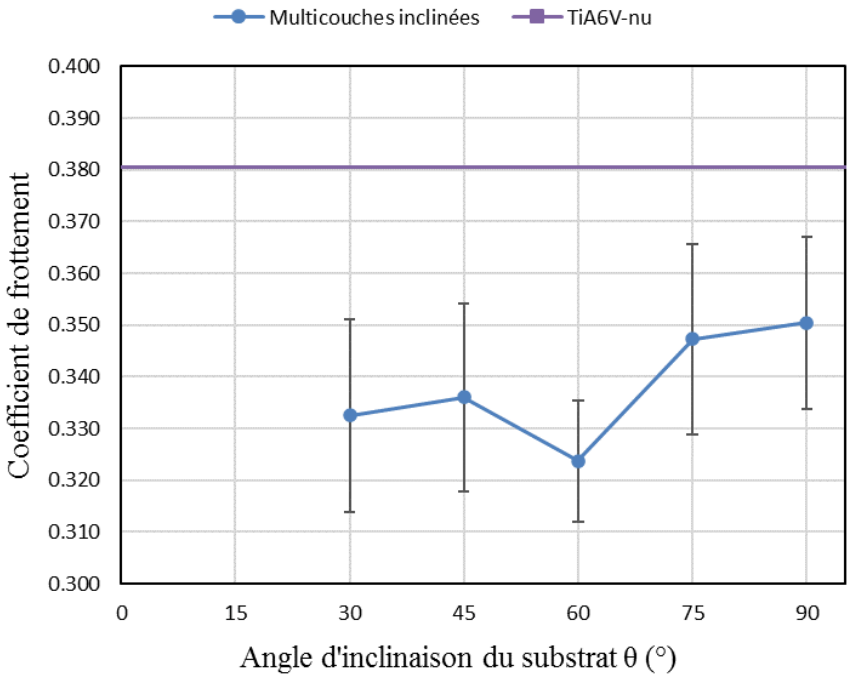


Figure IV.35 : Coefficient de frottement des multicouches inclinées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Comme pour les monocouches, le coefficient de frottement est un peu plus faible que celui du substrat de Ti6Al4V. Avec l'augmentation de l'inclinaison du substrat, le COF a une légère tendance à augmenter. Comme pour le ZrN en monocouche une valeur plus faible est observée pour l'angle θ = 60°, sans que l'on puisse être certain que cela n'est pas un artefact. On rappelle que l'angle d'inclinaison de substrat de 60° correspond dans notre cas à un angle d'incidence de 45°, donc cela pourrait expliquer le changement de comportement pour cet angle critique.

4.2.2.3.2. Taux d'usure

L'évolution du taux d'usure des multicouches inclinées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ est présentée sur la figure IV.36.

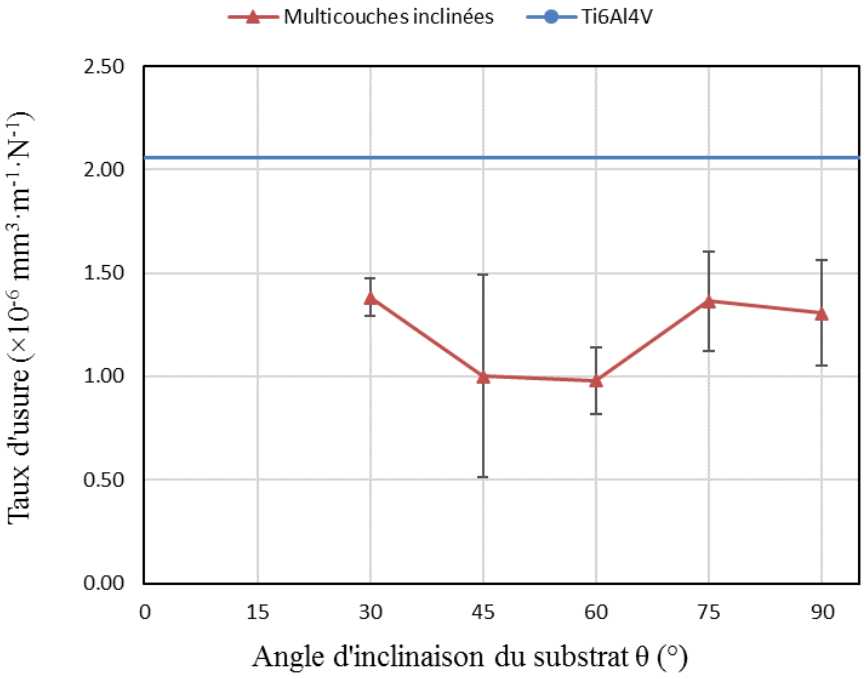


Figure IV.36 : Taux d'usure des multicouches inclinées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

On peut remarquer que le taux d'usure diminue pour les angles d'inclinaison de 30 à 60° puis augmente pour les plus grands angles. Le substrat Ti6Al4V possède un taux d'usure relativement élevé de 2.05×10^{-6} $mm^3/N{\cdot}m$. Le revêtement multicouche ZrN/TaN/ZrN/TaN incliné réduit considérablement ce taux d'usure de plus de 25 %. Les revêtements multicouches ZrN/TaN/ZrN/TaN inclinés ont des taux d'usure relativement faibles de l'ordre de grandeur de ceux des monocouches de TaN et ZrN.

Les images MEB des surfaces usées sont présentées sur la figure IV.37.

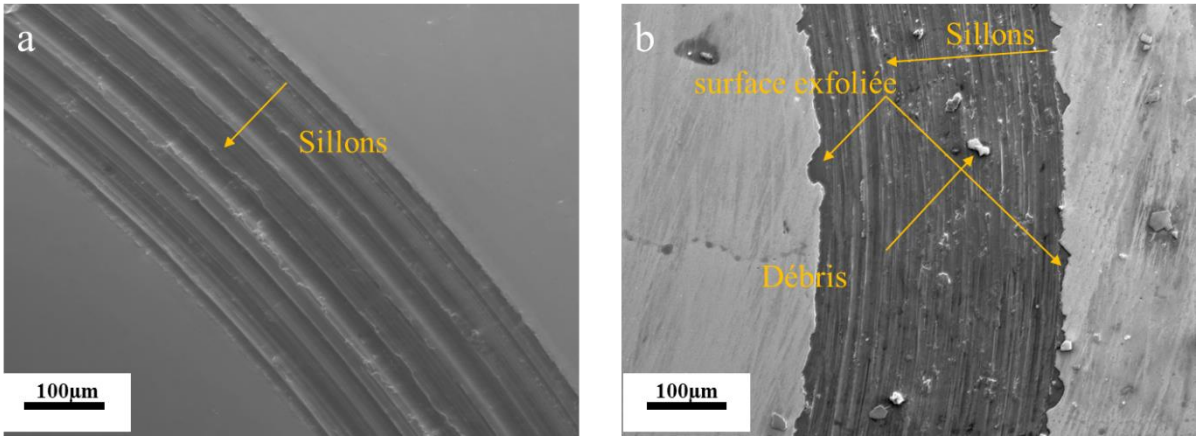


Figure IV.37 : Pistes d'usure sous une charge de 10 N : a- Ti6Al4V nu, b- revêtement multicouche incliné déposé à θ = 75°.

Le test d'usure entraîne des dommages évidents sur la surface du substrat de Ti6Al4V. Des sillons de différentes tailles sont présents parallèlement à la direction d'usure. Le revêtement multicouche présente une surface usée très endommagée avec des sillons, des débris et de la délamination, comme le montre la figure IV.37-b. Les débris sont broyés sur la surface du revêtement laissant derrière eux une surface clairement déformée.

Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'élaboration et caractérisation des films minces de Zr, ZrN, TaN et multicouches déposés par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique (OAD) à différents angles d'inclinaison du substrat θ (15, 30, 45, 60, 75 et 90°) dans le but de modéliser la tête fémorale d'une prothèse. Cette configuration de six supports du substrat en face de la cible nous a permis d'étudier la morphologie de surface, le comportement tribologique, la résistance à la corrosion et la mouillabilité des revêtements obtenus comme s'ils avaient été réalisés directement sur une vraie tête fémorale.

Les films ont été déposés sur Si, CoCrMo, Ti6Al4V et verre dans les mêmes conditions d'élaboration. Les quatre séries de revêtements présentent une structure colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes, sauf pour les revêtements de ZrN déposés à θ = 15° et de TaN déposés à θ < 60°, qui présentent une microstructure dense. Le développement des colonnes inclinées s'accompagne d'une rugosité, d'une résistivité électrique et d'une porosité plus élevée. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat, les films de Zr développent une texture fibreuse (hexagonale) et un changement d'orientation

préférentielle à partir de l'angle θ = 45°. Comparativement, une structure CFC de type NaCl été observée pour le ZrN et de type Halite « Fm-3m » pour le TaN. Avec l'augmentation de θ (angle d'inclinaison du substrat), les revêtements de ZrN passent d'une orientation préférentielle de (111) vers (022) à partir d'une inclinaison de 60°. Cependant les revêtements de TaN reste orientés selon les plans (111). Par ailleurs, l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β et de l'angle d'inclinaison des cristallites montre qu'ils sont corrélés à la direction du flux lorsque l'angle d'incidence α augmente.

De plus, les propriétés mécaniques des monocouches obtenues par OAD ont tendance à diminuer lorsque l'angle d'inclinaison augmente par rapport aux films déposés en incidence normale de la littérature.

Tous les échantillons revêtus (de Ti6Al4V et CoCrMo) présentent une meilleure résistance à la corrosion électrochimique par rapport aux substrats non revêtus. Donc les revêtements colonnaires sont une approche prometteuse pour l'utilisation en biomédical, y compris les applications d'implants, en raison de leur surface protectrice améliorée contre la corrosion dans les milieux physiologiques.

Enfin, deux architectures de multicouches ont été réalisées : inclinée et en zigzag. L'architecture en zigzag s'est délaminée pour des angles θ de 15 et 30°. En termes d'épaisseur, les multicouches (quelle que soit l'architecture) suivent la même évolution que les monocouches. Les multicouches présentent des duretés plus faibles que les monocouches mais un taux d'usure globalement équivalent. Les multicouches non pas montré avoir des caractéristiques supérieures aux monocouches.

Références

[1] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, Thin Solid Films 47 (1977) 219–233. https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2.

[2] L. Abelmann, C. Lodder, Oblique evaporation and surface diffusion, Thin Solid Films 305 (1997) 1–21. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00095-3.

[3] A. Barranco, A. Borras, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, Prog. Mater. Sci. 76 (2016) 59–153. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.

[4] Y. Zhao, Y. He, C. Brown, Composition dependent nanocolumn tilting angle during the oblique angle co-deposition, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 033106. https://doi.org/10.1063/1.3676665.

[5] H. Zhu, W. Cao, G.K. Larsen, R. Toole, Y. Zhao, Tilting angle of nanocolumnar films fabricated by oblique angle deposition, J. Vac. Sci. Technol. B. 30 (2012) 030606. https://doi.org/10.1116/1.4710999.

[6] S.R. Kiahosseini, M. Mojtahedzadeh Larijani, Effects of nitrogen gas ratio on the structural and corrosion properties of ZrN thin films grown on biodegradable magnesium alloy by ion-beam sputtering, Appl. Phys. A. 123 (2017) 759. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1389-0.

[7] P. Pokorný, J. Musil, P. Fitl, M. Novotný, J. Lančok, J. Bulíř, Contamination of Magnetron Sputtered Metallic Films by Oxygen From Residual Atmosphere in Deposition Chamber, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 416–421. https://doi.org/10.1002/ppap.201400172.

[8] R. Blossey, Self-cleaning surfaces — virtual realities, Nat. Mater. 2 (2003) 301–306. https://doi.org/10.1038/nmat856.

[9] M.F. Ismail, B. Khorshidi, M. Sadrzadeh, New insights into the impact of nanoscale surface heterogeneity on the wettability of polymeric membranes, J. Membr. Sci. 590 (2019) 117270. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117270.

[10] L. D'Avico, R. Beltrami, E. Pargoletti, S.P.M. Trasatti, G. Cappelletti, Insight into the Release Agents/PVD Coatings Interaction for Plastic Mold Technology, Coatings 10 (2020) 281. https://doi.org/10.3390/coatings10030281.

[11] J. Musil, S. Zenkin, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Haviar, Flexible hydrophobic ZrN nitride films, Vacuum 131 (2016) 34–38. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.05.020.

[12] B. Abdallah, M. Naddaf, M. A-Kharroub, Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrNx films deposited by Ar/N2 vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 298 (2013) 55–60. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.003.

[13] R. Mareus, C. Mastail, F. Anğay, N. Brunetière, G. Abadias, Study of columnar growth, texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN, ZrN and HfN thin films at glancing angle incidence, Surf. Coat. Technol. 399 (2020) 126130. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126130.

[14] A.B. Mei, B.M. Howe, C. Zhang, M. Sardela, J.N. Eckstein, L. Hultman, A. Rockett, I. Petrov, J.E. Greene, Physical properties of epitaxial ZrN/MgO(001) layers grown by reactive magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A. 31 (2013) 061516. https://doi.org/10.1116/1.4825349.

[15] U. Tripathi, A. Kumar, A. Kumar, R.S. Mulik, Electrochemical characteristics of sputter deposited ZrN nanoflowers coating for enhanced wetting and anti-corrosion properties, Surf. Coat. Technol. 440 (2022) 128466. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128466.

[16] G.G. Stoney, C.A. Parsons, The tension of metallic films deposited by electrolysis, Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character. 82 (1909) 172–175. https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021.

[17] C.-C. Jaing, M.-C. Liu, C.-C. Lee, W.-H. Cho, W.-T. Shen, C.-J. Tang, B.-H. Liao, Residual stress in obliquely deposited MgF_2 thin films, Appl. Opt. 47 (2008) C266–C270. https://doi.org/10.1364/AO.47.00C266.

[18] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, Thin Solid Films 171 (1989) 5–31. https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90030-8.

[19] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, A ballistic deposition model for films evaporated over topography, Thin Solid Films 187 (1990) 375–384. https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90058-L.

[20] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale, John Wiley & Sons, 2014.Book.

[21] L. Wang, P. Clancy, Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of polycrystalline Cu films, Surf. Sci. 473 (2001) 25–38. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00941-9.

[22] M.O. Jensen, M.J. Brett, Porosity engineering in glancing angle deposition thin films, Appl. Phys. A. 80 (2005) 763–768. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2878-5.

[23] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, J. Vac. Sci. Technol. A. 25 (2007) 1317–1335. https://doi.org/10.1116/1.2764082.

[24] X. Li, P. Ke, A. Wang, Stress reduction of Cu-doped diamond-like carbon films from ab initio calculations, AIP Adv. 5 (2015) 017111. https://doi.org/10.1063/1.4905788.

[25] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro, S.J. Hearne, Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 156103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.156103.

[26] P.R. Guduru, E. Chason, L.B. Freund, Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth, J. Mech. Phys. Solids 51 (2003) 2127–2148. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2003.09.013.

[27] W.D. Nix, B.M. Clemens, Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, J. Mater. Res. 14 (1999) 3467–3473. https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0468.

[28] Y. Lei, J. Jiang, Y. Wang, T. Bi, L. Zhang, Structure evolution and stress transition in diamond-like carbon films by glancing angle deposition, Appl. Surf. Sci. 479 (2019) 12–19. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.063.

[29] Y.H. Yang, D.J. Chen, F.B. Wu, Microstructure, hardness, and wear resistance of sputtering TaN coating by controlling RF input power, Surf. Coat. Technol. 303 (2016) 32–40. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.034.

[30] C.C. Tseng, J.H. Hsieh, S.C. Jang, Y.Y. Chang, W. Wu, Microstructural analysis and mechanical properties of TaN–Ag nanocomposite thin films, Thin Solid Films 517 (2009) 4970–4974. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.136.

[31] E. Contreras Romero, A. Hurtado Macías, J. Méndez Nonell, O. Solís Canto, M. Gómez Botero, Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings

deposited by DC magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 378 (2019) 124941. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124941.

[32] C.-E. Tsai, J. Hung, Y. Hu, D.-Y. Wang, R.M. Pilliar, R. Wang, Improving fretting corrosion resistance of CoCrMo alloy with TiSiN and ZrN coatings for orthopedic applications, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 114 (2021) 104233. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104233.

[33] G. Dorcioman, G. Socol, D. Craciun, N. Argibay, E. Lambers, M. Hanna, C.R. Taylor, V. Craciun, Wear tests of ZrC and ZrN thin films grown by pulsed laser deposition, Appl. Surf. Sci. 306 (2014) 33–36. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.048.

[34] P. Zeman, M. Zítek, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, J. Alloys Compd. 696 (2017) 1298–1306. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.098.

[35] J. Corona-Gomez, K.K. Sandhi, Q. Yang, Wear and corrosion behaviour of nanocrystalline TaN, ZrN, and TaZrN coatings deposited on biomedical grade CoCrMo alloy, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 130 (2022) 105228. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105228.

[36] A. Ul-Hamid, Synthesis, microstructural characterization and nanoindentation of Zr, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings deposited using magnetron sputtering, J. Adv. Res. 29 (2021) 107–119. https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.11.010.

[37] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 304–313. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01714-5.

[38] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 50–65. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.

[39] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, M. Brizuela, A. García-Luis, D.V. Shtansky, Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings, Thin Solid Films. 518 (2010) 5546–5552. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.038.

[40] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings, Acta Mater. 58 (2010) 1554–1564. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.063.

[41] M.A. Vasylyev, B.N. Mordyuk, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.P. Burmak, I.O. Kruhlov, V.I. Zakiev, Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary Ar+ ions treated 2024 Al-alloy, Surf. Coat. Technol. 361 (2019) 413–424. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.010.

[42] D. Valerini, M.A. Signore, L. Tapfer, E. Piscopiello, U. Galietti, A. Rizzo, Adhesion and wear of ZrN films sputtered on tungsten carbide substrates, Thin Solid Films 538 (2013) 42–47. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.116.

[43] J.M. González-Carmona, J.D. Triviño, Á. Gómez-Ovalle, C. Ortega, J.M. Alvarado-Orozco, H. Sánchez-Sthepa, A. Avila, Wear mechanisms identification using Kelvin probe force microscopy in TiN, ZrN and TiN/ZrN hard ceramic multilayers coatings, Ceram. Int. 46 (2020) 24592–24604. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.248.

[44] A. Singh, N. Kumar, P. Kuppusami, T.N. Prasanthi, P. Chandramohan, S. Dash, M.P. Srinivasan, E. Mohandas, A.K. Tyagi, Tribological properties of sputter deposited ZrN coatings on titanium modified austenitic stainless steel, Wear 280–281 (2012) 22–27. https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.013.

[45] J.H. Hsieh, T.H. Yeh, C. Li, S.Y. Chang, C.H. Chiu, C.T. Huang, Mechanical properties and antibacterial behaviors of TaN–(Ag,Cu) nanocomposite thin films after annealing, Surf. Coat. Technol. 228 (2013) S116–S119. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.022.

[46] K. Rahmouni, A. Besnard, K. Oulmi, C. Nouveau, A. Hidoussi, L. Aissani, M. Zaabat, In vitro corrosion response of CoCrMo and Ti6Al4V orthopedic implants with Zr columnar thin films, Surf. Coat. Technol. 436 (2022) 128310. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128310.

[47] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, J Vac Sci Technol. 11 (1974) 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.

[48] R. El Beainou, J.-M. Cote, V. Tissot, V. Potin, N. Martin, Resistivity anisotropy of tilted columnar W and WCu thin films, Surf. Coat. Technol. 421 (2021) 127412. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127412.

[49] B. Bouaouina, A. Besnard, S.E. Abaidia, F. Haid, Residual stress, mechanical and microstructure properties of multilayer Mo2N/CrN coating produced by R.F Magnetron discharge, Appl. Surf. Sci. 395 (2017) 117–121. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.024.

[50] J. Lintymer, N. Martin, J.-M. Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 269–272. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.066.

[51] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, J. Takadoum, Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films, Surf. Coat. Technol. 174–175 (2003) 316–323. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00413-4.

Chapitre 5
Simulation de croissance des dépôts

5. Simulation de croissance des dépôts

Introduction

Ce chapitre expose les résultats obtenus à partir des simulations numériques de transport avec SIMTRA et de croissance avec NASCAM. Cette partie permet d'étudier l'influence des paramètres de dépôts sur les propriétés énergétiques et microstructurales des métaux déposés en couches minces. Dans un premier temps, l'influence des paramètres physiques sur l'énergie, l'angle d'incidence et le nombre de particules de Zr et Ta arrivant sur le substrat a été étudiée. La seconde partie est consacrée à l'étude prédictive par kMC de la morphologie de croissance des films de Zr et Ta déposés à θ = 15, 30, 45, 60, 75 et 90°,à 0.2Pa. Les résultats obtenus à partir de ces simulations sont comparés aux résultats expérimentaux. Seuls les métaux sont utilisés car l'azote n'a pas d'influence sur le transport pour SIMTRA, mais également parce que le mode « réactif » n'était pas accessible dans la version de NASCAM utilisée.

5.1. Étude par kMC des monocouches de Zr et Ta.

5.1.1. Caractéristiques des flux de particules de Zr et Ta

Les distributions angulaires (α et φ) des particules incidentes de Zr et Ta arrivant sur le substrat sont présentées sur les figures V.1 et V.2 pour différents angles d'inclinaison du substrat θ.

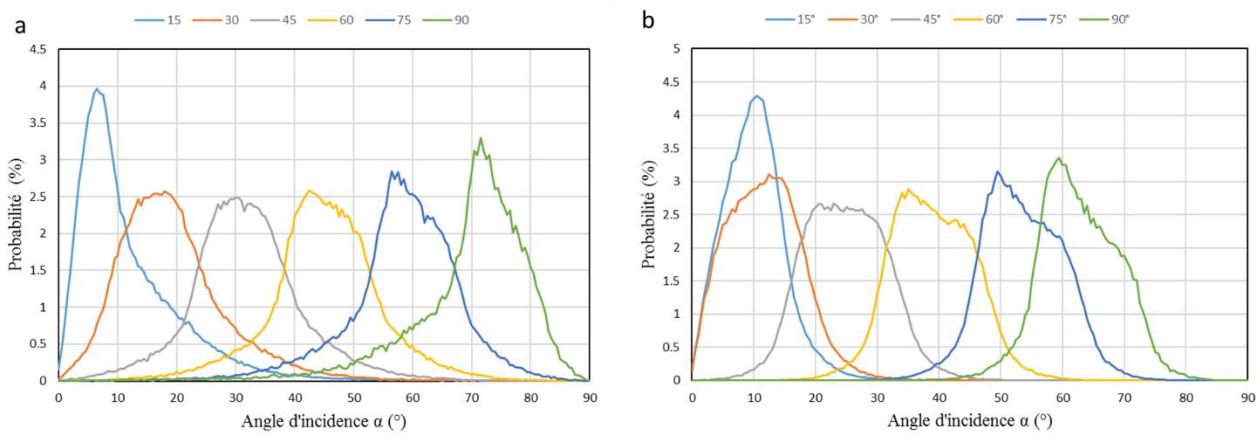


Figure V.1 : Distributions angulaires « angle d'incidence α » des particules qui atteignent le substrat, calculées à partir du code SIMTRA : a-Zr, b- Ta.

Les distributions angulaires de Zr pour θ = 30, 45, 60, 75° sont en forme de cloche et larges d'environ 15°, tandis que les distributions aux angles extrêmes θ = 15 et 90° ont une allure de distribution normale asymétrique avec une asymétrie positive et négative, respectivement. Pour

le Ta, les distributions angulaires sont en forme de cloche et plus larges que pour le Zr (un peu moins de 20°) pour θ = 30, 45, 60, 75, 90°, seul l'angle d'inclinaison θ = 15° présente une distribution normale asymétrique et plus fine que les autres angles. Comme prévu, le maximum des distributions angulaires se déplace vers les plus grands angles d'incidence avec l'angle d'inclinaison du substrat θ croissant. Les distributions (surtout visible pour le Ta) semblent composées de deux gaussiennes. Cette forme est déterminée principalement par la géométrie spécifique en forme d'anneau (et non de point) de la « racetrack » du magnétron d'où proviennent les atomes, mais aussi par la distribution angulaire initiale des atomes pulvérisés quittant la cible [1] et par le transport en phase gazeuse, durant lequel les trajectoires des atomes métalliques sont modifiées par des collisions avec des atomes d'argon.

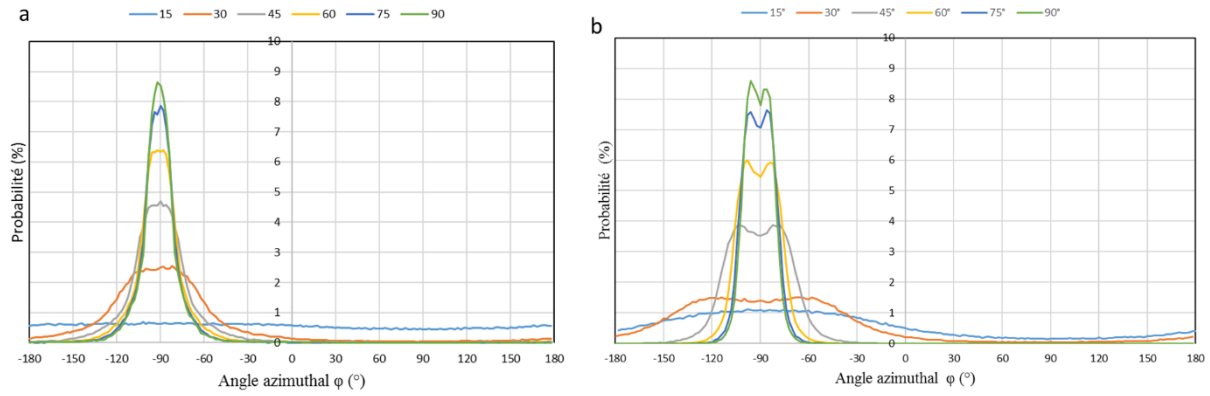


Figure V.2 : Distributions angulaires « angle azimuthal φ » des particules qui atteignent le substrat, calculées à partir du code SIMTRA : a-Zr, b- Ta.

En ce qui concerne la distribution de l'angle azimuthal pour les deux matériaux, le flux d'atomes incident présente un angle préférentiel de l'ordre de -90° ce qui correspond à la direction perpendiculaire à la cible. Les distributions s'affinent avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat, le pic correspondant au Zr étant toujours plus fin que celui du Ta. Dans le cas du Ta, pour tous les angles de substrat (sauf 15° pour qui l'inclinaison n'est pas assez marquée) les deux bosses correspondant à la racetrack sont visibles. Même si les distributions peuvent être assez larges (environ 20° pour la plus fine), le fait qu'elles soient symétriques assurent d'avoir des colonnes orientées dans une seule direction. En effet, la contribution gauche du flux est strictement compensée par la contribution droite.

La figure V.3 présente les distributions énergétiques des atomes incidents de Zr et Ta en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible.

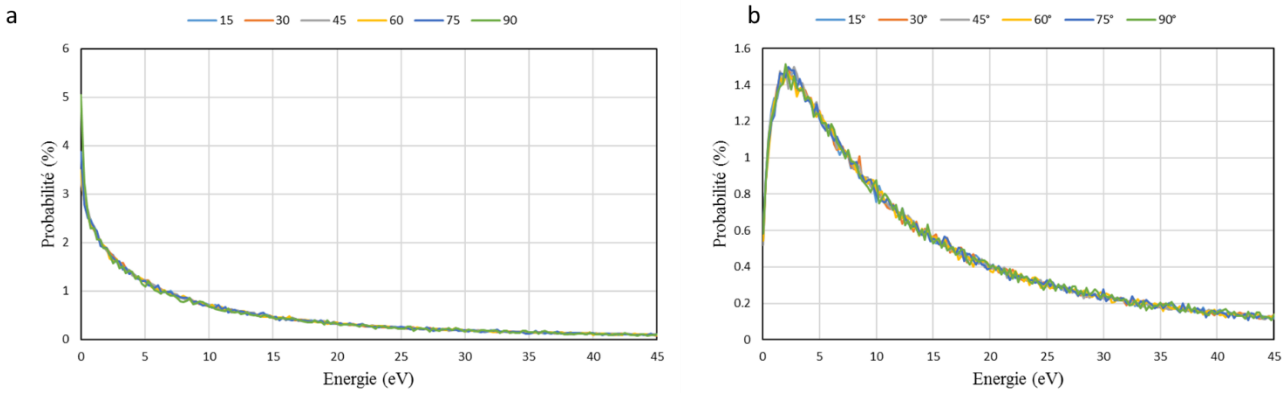


Figure V.3 Distributions énergétiques des particules qui atteignent le substrat, calculées à partir du code SIMTRA : a-Zr, b- Ta.

Quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat, pour chaque matériau, les distributions en énergie sont similaires. La dispersion la plus importante qui a été constatée (mais qui n'est pas visible sur la figure) concerne les substrats les plus inclinés, dû au plus faible nombre de particules détectées. La différence la plus marquée entre le Zr et le Ta, est la quasi-absence d'atomes thermalisés pour le Ta. Cela peut s'expliquer par l'énergie de sublimation plus élevée dans le cas du Ta (8.1 eV) que du Zr (6.33 eV). Par conséquent, suite au nombre assez faible de collisions, les atomes de Ta ne perdent pas toute leur énergie. On pourrait donc s'attendre à avoir une énergie moyenne plus élevée, d'autant plus que l'énergie moyenne initiale est également plus élevée dans le cas du Ta (voir section 3.2.1).

Le Tableau V.1 présente les valeurs moyennes de l'énergie et du nombre de collisions.

Angle d'inclinaison du substrat θ (°)	15	30	45	60	75	90
Zr						
Énergie moyenne E (eV)	13.7	13.8	13.8	13.9	13.7	13.5
Nombre de collisions	3	3	3	3	3	3
Ta						
Énergie moyenne E (eV)	11.2	11.3	11.2	11.3	11.2	11.4
Nombre de collisions	2	2	2	2	2	2

Tableau V.1 : Influence de l'angle d'inclinaison du substrat θ sur l'énergie moyenne des particules de Zr et Ta pulvérisées et le nombre de collisions pendant le transport en phase gazeuse, calculées à partir du code SIMTRA.

Contrairement à ce qui était attendu, le Zr est en moyenne plus énergétique que le Ta quand il atteint les substrats. Par contre, le Ta subit en moyenne deux collisions alors que le Zr en subit en moyenne trois. Comme attendu, le dépôt se passe en configuration quasi- balistique [2]. Pour une même pression de travail, avec la même géométrie du système, on pourrait s'attendre à avoir le même nombre de collisions, comme le libre parcours moyen est constant.

Lors d'une collision, le Ta, étant plus lourd, va avoir tendance à peu changer de trajectoire et donc, nécessairement, il perd plus d'énergie que le Zr qui, étant plus léger, va voir sa trajectoire changer de manière plus importante. On peut conclure que les atomes de Ta sont initialement plus énergétiques que les atomes de Zr. En revanche, les atomes de Ta perdent plus d'énergie par rapport aux atomes de Zr lors du transport.

La figure V.4 présente l'angle d'incidence résultant ($\alpha_{rés}$) du flux d'atomes arrivant sur le substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Pour rappel, l'angle d'incidence résultant intègre à la fois la distribution de l'angle d'incidence et celle de l'angle azimuthal.

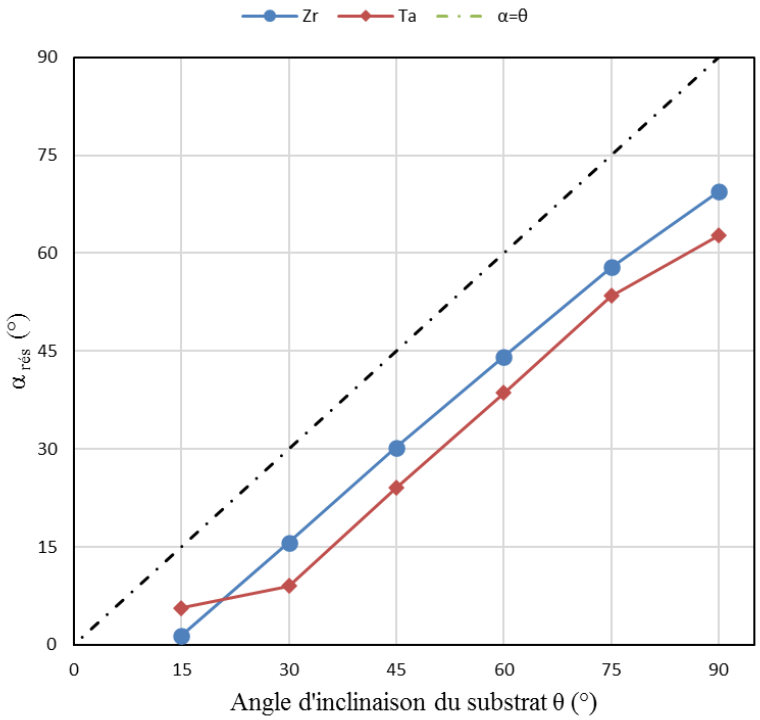


Figure V.4 : Angle d'incidence résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat.

La ligne pointillée représente l'égalité absolue des deux angles et sert de référence. L'incidence du flux de l'angle α n'est pas égale à l'angle d'inclinaison du substrat θ car cela dépend de la géométrie du système de dépôt (dimension de la cible, distance cible-substrat, position des porte-substrats, pression de travail). Un décalage de 14°, 9.5°, augmentant à 21°, 27.3°, avec

l'angle d'inclinaison du substrat, est observé, pour le Zr et le Ta respectivement. La principale contribution de ce décalage est due à la géométrie (arctan (3/12) ≈ 14°, voir section 3.3.1), tandis que la petite augmentation pour les grands angles d'inclinaison du substrat provient de l'augmentation de la fraction d'atomes thermalisés par rapport à la fraction d'atomes balistiques. Ces atomes non directifs atteignant le substrat ont tendance à diminuer l'angle d'incidence.

La figure V.5 présente l'angle azimuthal résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat.

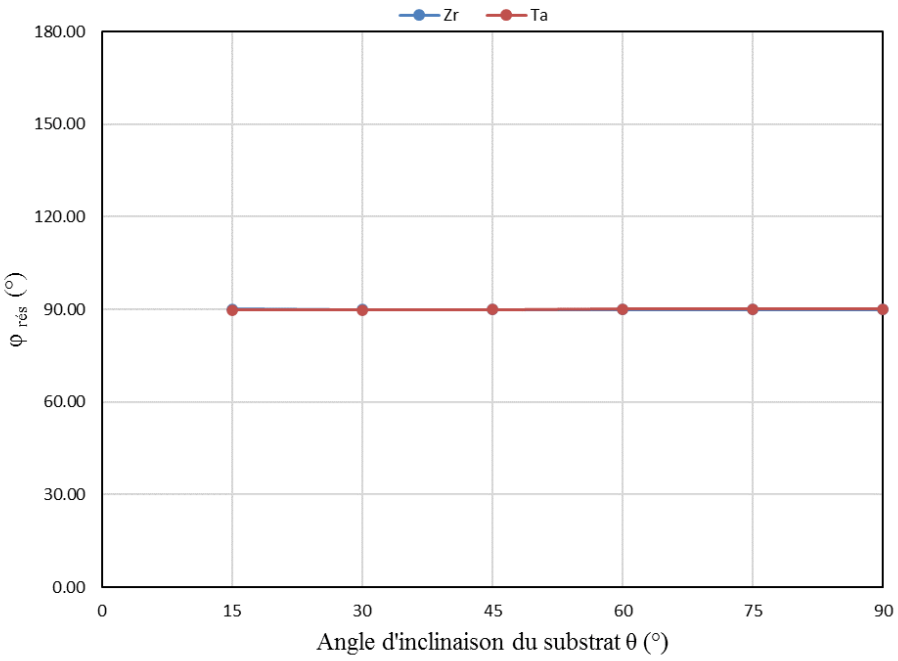


Figure V.5 : Angle azimuthal résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat.

Comme illustré sur la figure V.5, l'angle azimuthal résultant du Ta et du Zr est constant et égal à 90° quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. Cela confirme que les colonnes seront inclinées dans une direction unique et constante sur les substrats. La différence de signe entre l'angle d'incidence résultant et les distributions de la figure V.2 est simplement calculatoire et n'as pas de signification particulière.

La simulation avec les paramètres expérimentaux précis (mesures de tension, de pression, de température, géométrie du système) permet d'avoir une description fine du flux d'atomes atteignant le substrat.

5.1.2. Nombre de particules arrivant sur le substrat

L'évolution du nombre de particules normalisé collecté par le substrat est présentée à la figure V.6 en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

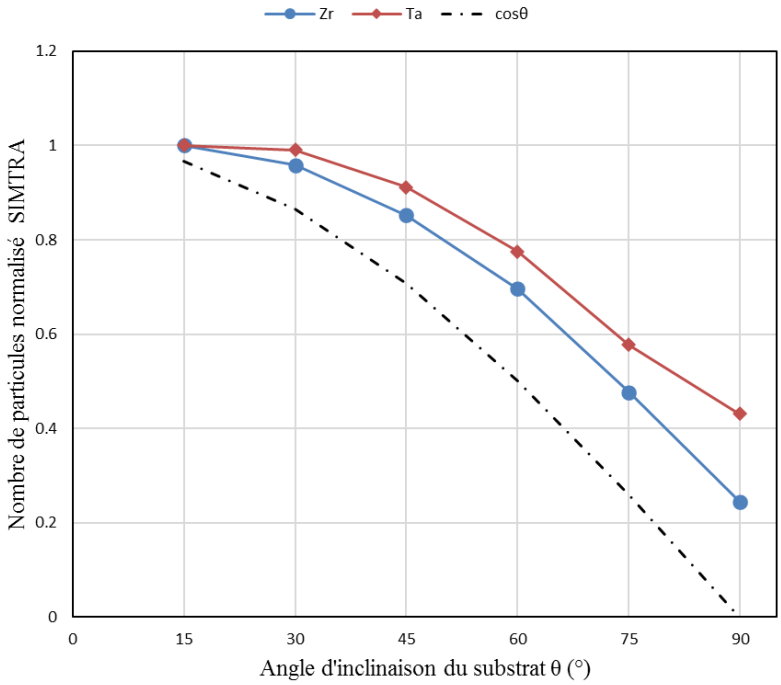


Figure V.6 : Nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Le profil du nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA montre une tendance similaire à celle de la variation de l'épaisseur obtenue expérimentalement et montrée dans le chapitre IV (Figure IV.5). Une évolution en cosinus est observée pour les deux matériaux. Cependant, les données sont légèrement supérieures à la référence du cosinus. Ceci peut s'expliquer comme suit : il y a une certaine dispersion dans le flux de particules et la source n'est pas ponctuelle. Pour un angle d'inclinaison du substrat supérieur à 60°, on observe une légère augmentation pour le Ta, le même résultat a été observé expérimentalement.

La figure V.7 présente le nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA en fonction de l'épaisseur normalisée de la couche métallique de Zr obtenue expérimentalement.

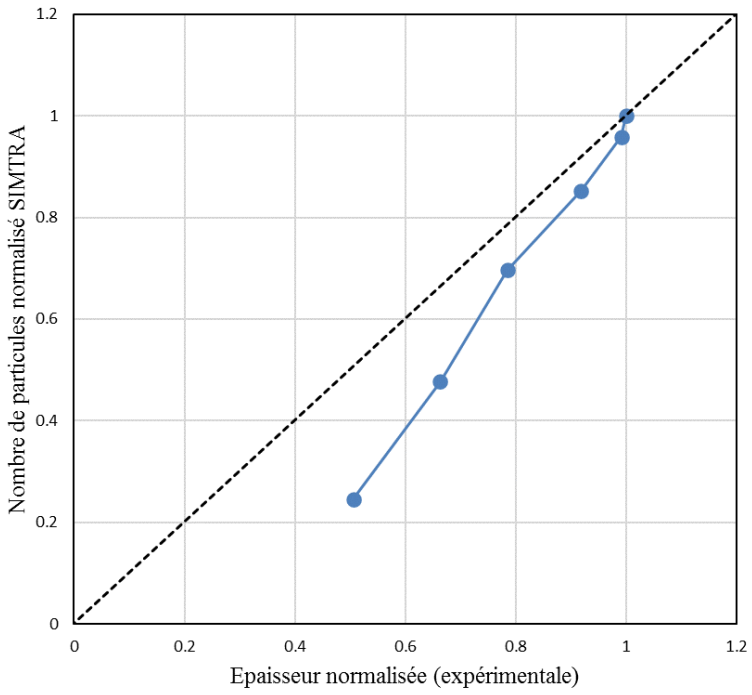


Figure V.7 : Nombre d'atomes normalisés obtenu avec SIMTRA en fonction de l'épaisseur expérimentale.

On remarque une très bonne corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et calculés avec SIMTRA. En tenant compte de tous les paramètres opératoires mentionnés précédemment et selon la configuration particulière de notre système, la simulation avec le logiciel SIMTRA confirme l'influence du transport des atomes de la cible sur l'épaisseur des films. La courbe est déplacée vers la droite par rapport à la droite de référence. Ceci veut dire que l'épaisseur normalisée expérimentale est plus élevée que le nombre d'atomes normalisé. Cela peut se comprendre, car le nombre de particules détectées n'est pas l'épaisseur du film, qui intègre également la porosité. En effet, à nombre d'atomes constant, un film plus poreux sera plus épais qu'un film dense. Pour avoir une prédiction fiable de l'épaisseur il est indispensable de réaliser des simulations de croissance avec NASCAM.

5.2.Morphologie de croissance des films monocouches

NASCAM permet de simuler la morphologie de croissance des couches minces de Zr et Ta en utilisant les distributions angulaires et énergétiques issues de SIMTRA comme paramètres d'entrée. Dans cette partie, les simulations faites pour le Zr sont présentées.Des résultats similaires sont obtenus pour le Ta, mais comme expérimentalement, ces films se sont délaminés, les résultats numériques ne sont pas présentés.

5.2.1. Analyse en coupe transverse des monocouches

Les vues en coupe transverse pour les films de Zr déposés à θ = 15, 30, 45, 60, 75, 90° sont présentées dans la figure V.8.

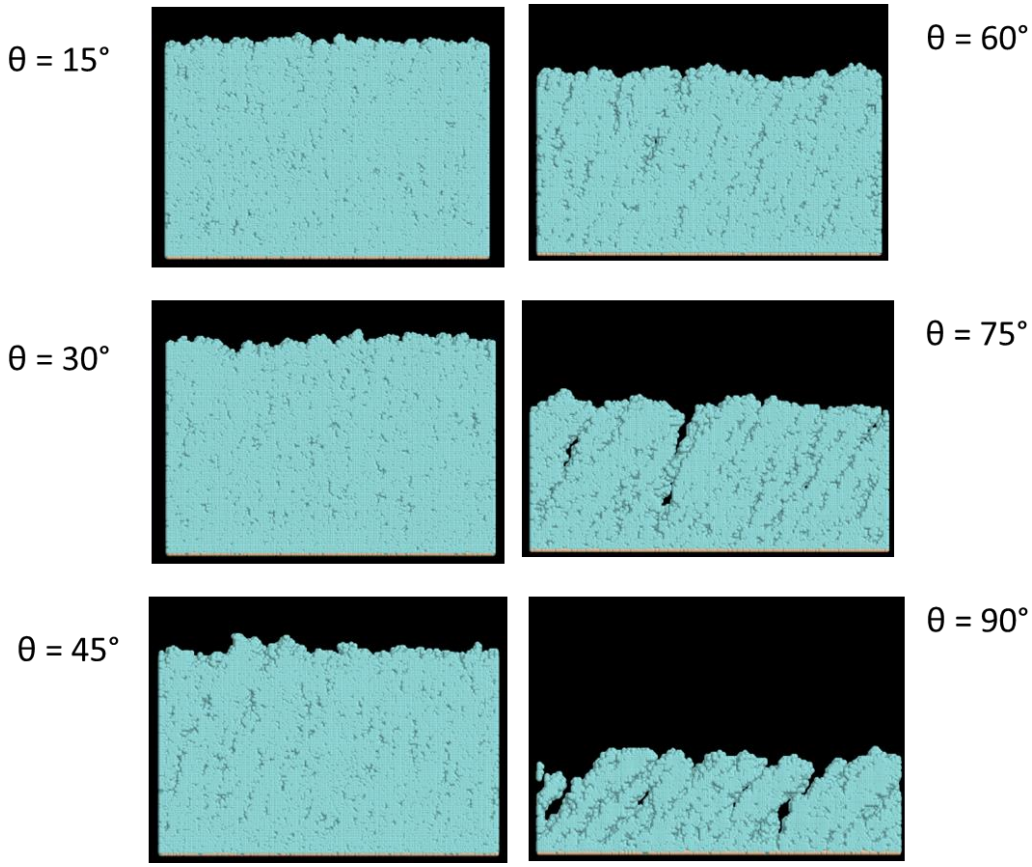


Figure V.8 : Images en coupe transverse (dans le plan yz) de la morphologie de croissance de Zr obtenues avec NASCAM en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Ces simulations corrèlent bien aux résultats expérimentaux : la croissance morphologique prévue peut être simulée de façon correcte : c'est-à-dire, des colonnes définies, qui s'inclinent vers le flux d'atomes et dépendent de l'angle d'orientation du substrat. De plus, l'épaisseur diminue avec l'augmentation de l'inclinaison des substrats. Pour θ = 15°, le dépôt de zirconium

présente une microstructure relativement dense. L'angle d'inclinaison des colonnes β et le nombre de vides intercolonnaires augmentent avec l'angle d'inclinaison du substrat. L'angle d'inclinaison des colonnes (β) est déduit de mesures réalisées sur les images obtenues par MEB et sur les images obtenues avec NASCAM. Une moyenne de cinq valeurs a ensuite été calculée. La figure V.9 présente l'angle d'inclinaison des colonnes en fonction de l'angle d'incidence résultant du flux arrivant sur le substrat obtenu avec SIMTRA.

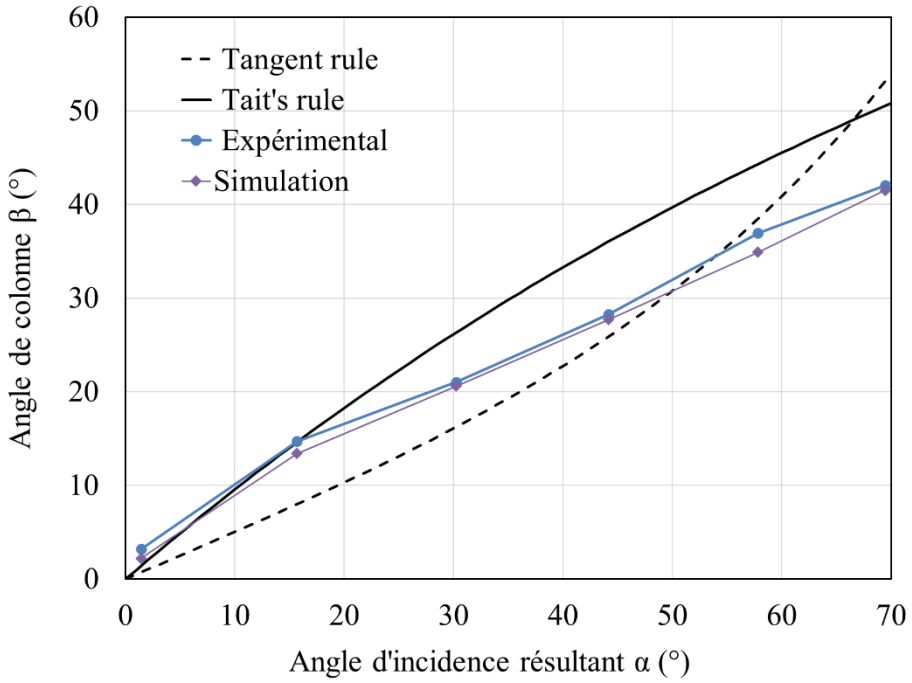


Figure V.9 : Angle d'inclinaison des colonnes en fonction de l'angle d'incidence résultant du flux obtenu avec SIMTRA.

L'angle d'inclinaison des colonnes (expérimental et numérique) a été comparé aux deux modèles théoriques déjà présentés : la règle des tangentes et la règle de Tait [4]. La plupart du temps, pour des films OAD réalisés par pulvérisation, les mesures expérimentales présentent des écarts importants par rapport aux lois théoriques aux grands angles [2]. Cela est dû au fait que c'est l'angle d'inclinaison des substrats qui est utilisé sur l'axe x alors qu'il faut utiliser l'angle d'incidence résultant obtenu par SIMTRA.

Jusqu'à un angle d'incidence d'environ 15°, la règle de Tait est suivie parfaitement. Au-dessus de cet angle une légère déviation est observée (jusqu'à un peu moins de 10°). Cela s'explique par le fait que ces deux règles ont été élaborées dans une configuration où l'intégralité des atomes du flux suivent des trajectoires strictement parallèles. Ce qui n'est évidemment pas le cas avec la pulvérisation. L'angle d'incidence résultant permet de décrire correctement le flux,

mais n'implique pas que tous les atomes arrivent avec cet angle. La dispersion présentée sur les figures V.1 et V.2 reste valable.

Sur la figure V.10, une excellente corrélation linéaire entre les angles des colonnes obtenus expérimentalement et les angles des colonnes obtenus par la simulation est constaté.

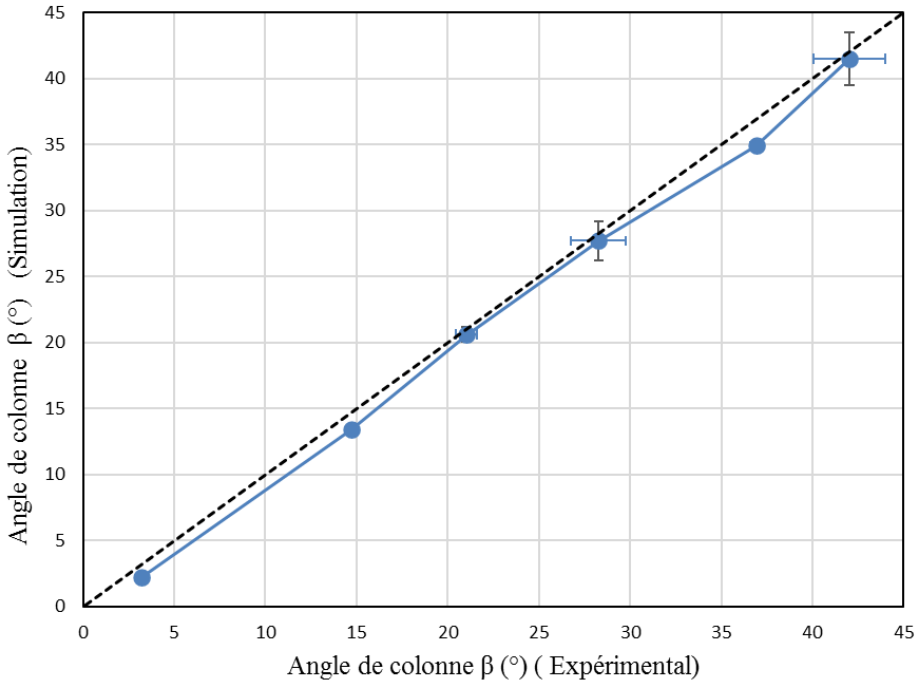


Figure V.10. Angle de colonne β (°) obtenu par NASCAM en fonction de l'angle de colonne β (°) expérimental.

Cette corrélation parfaite confirme que la simulation de croissance de NASCAM associée à la modélisation fine du système dans SIMTRA est la plus performante pour prédire l'angle des colonnes, contrairement aux modèles qui sont à la fois trop génériques et trop spécialisés.

Pour confirmer l'augmentation de la porosité et de la rugosité des revêtements observée sur les images MEB, nous exposons dans ce qui suit les résultats de calcul avec le logiciel NASCAM de la densité de ces revêtements ainsi que de leur rugosité en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible.

5.2.2. Densité et rugosité des dépôts

Généralement, la densité des films est influencée par la formation de porosités avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat [5] et l'association de colonnes dans la direction transversale au flux incident entraîne la formation de vides inter et intra-colonnaires. Cette porosité est due principalement à l'ombrage atomique.

La figure V.11 présente les profils de densité et de porosité des couches minces de Zr obtenues avec NASCAM.

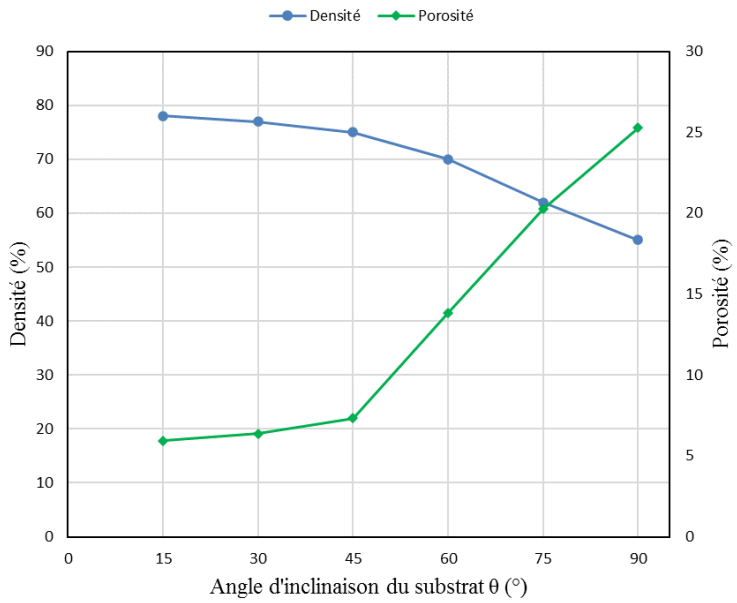


Figure V.11 : Densité et porosité obtenues avec NASCAM des films de Zr en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

Dans NASCAM, cette densité correspond à un taux de remplissage moyen : c'est la quantité de sites « pleins » comparé à la quantité totale de sites. Cette valeur est donc assez sensible à la présence de sites vides seuls qui sont des artefacts de simulation. Les valeurs présentées ici ne sont donc pas vraies dans l'absolu, mais l'évolution est pertinente. Dans la réalité, pour des films élaborés sous incidence normale, le taux de porosité ne doit pas être supérieur à 1 %.

Dans le cas des films de Zr obtenu en OAD, la porosité reste globalement constante jusqu'à une inclinaison de substrat de 45°, même si une légère augmentation est observable. Ensuite, pour des angles d'inclinaison plus grands, la porosité augmente d'environ 20 %. La simulation de croissance de NASCAM, confirme aussi bien les observations directes au MEB que les déductions indirectes réalisées à partir de l'analyse des propriétés. De plus, cela correspond tout à fait à ce qui est dit dans la littérature OAD (voir section 1.7).

La figure V.12 présente l'évolution de la rugosité des films de Zr simulés en fonction de l'angle d'inclinaison des substrats.

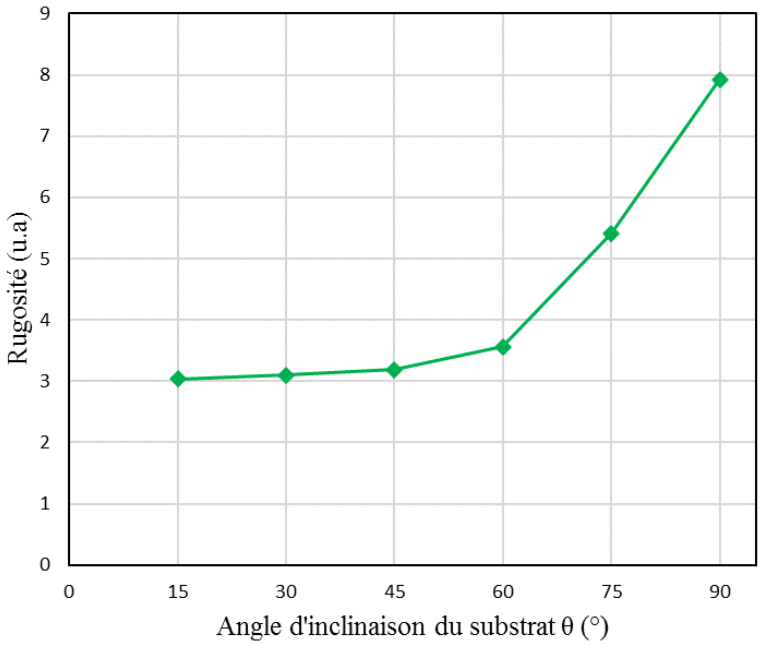


Figure V.12 : Évolution de la rugosité des films de Zr simulés à différents angles d'inclinaison du substrat θ.

Les films avec une architecture inclinée montrent une rugosité qui augmente avec l'angle des substrats. Encore une fois, comme attendu pour des films obtenus en OAD, deux zones sont observées : une zone où il y a peu d'évolution pour de faibles angles d'inclinaison de substrat ($\theta \leq 45°$) et une zone ($\theta > 45°$) où la rugosité augmente assez fortement avec l'inclinaison.

Il est à noter que la rugosité, en tant que valeur, comprend aussi bien le changement morphologique des sommets des colonnes que la porosité. Il est très difficile de dissocier les deux contributions, néanmoins on peut estimer que l'augmentation de la porosité va créer des variations d'altitudes plus importante que la morphologie des colonnes.

5.3.Morphologie de croissance des films multicouches

NASCAM a été utilisé afin d'étudier la morphologie de croissance des multicouches en utilisant les distributions angulaires et énergétiques issues de SIMTRA et avec un nombre égal de particules (pour Zr et Ta) déposées selon le cas de l'expérimental comme paramètres d'entrée. Dans cette partie, on présente les simulations faites pour l'architecture inclinée.

5.3.1. Analyse en coupe transverse des multicouches

Les vues en coupe transverse pour les multicouches déposées à θ = 15 ,30 ,45 ,60 ,75 et 90° sont présentées dans la figure V.13.

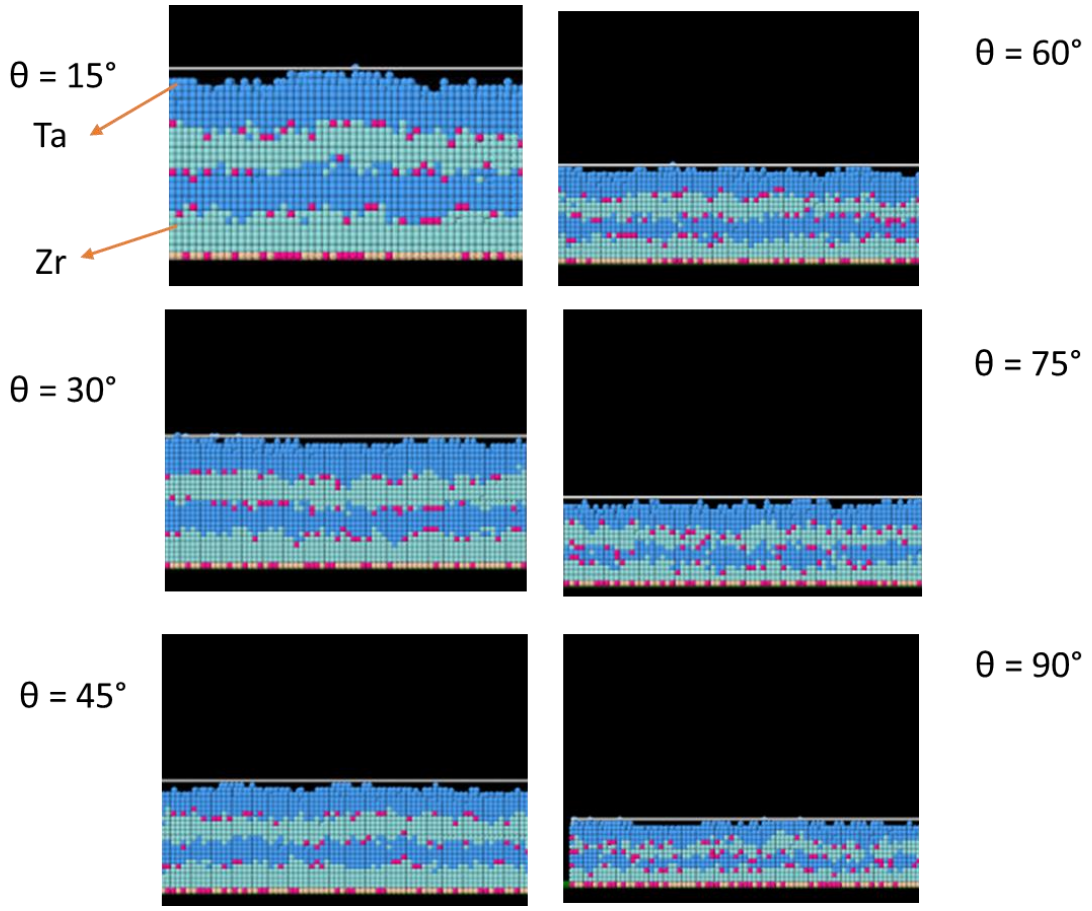


Figure V.13. Images en coupe transverse (dans le plan yz) de la morphologie de croissance des multicouches inclinées (Zr/Ta/Zr/Ta) obtenue avec NASCAM en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

La représentation choisie correspond à une coupe transverse dans le plan (y, z) de la densité de la couche projetée le long de l'axe x. Les atomes « roses » correspondent à des atomes qui ont

été repulvérisés. Ils sont principalement présents aux interfaces car les conditions de dépôts changent brusquement.

Même si l'échelle de la simulation ne permet pas de voir les microstructures colonnaires, ces résultats sont en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux : les différentes couches sont bien présentes et l'épaisseur diminue avec l'angle d'inclinaison des substrats.

5.3.2. Densité et rugosité des multicouches

Le profil de densité moyenne des multicouches est présenté sur la figure V.14.

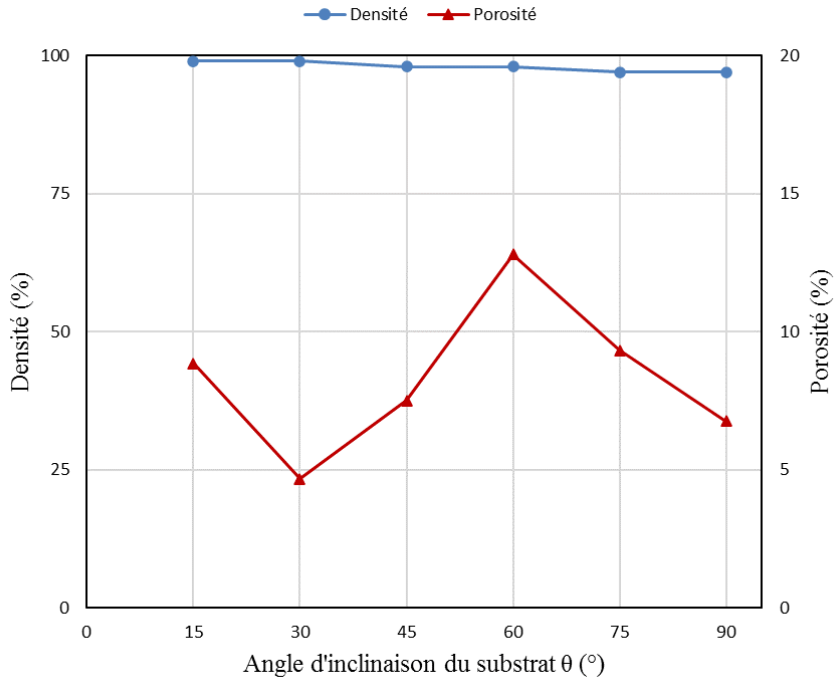
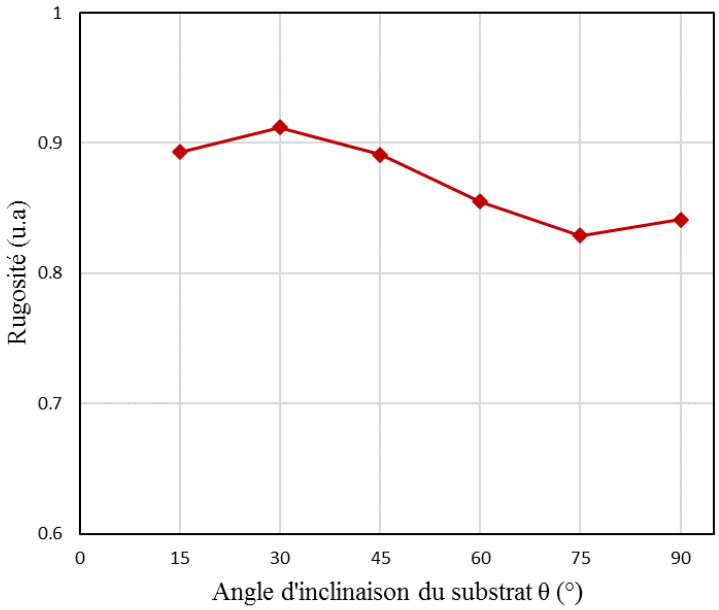


Figure V.14 : Densité et porosité obtenues avec NASCAM des multicouches en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat θ.

La densité moyenne a été calculée à partir de l'occupation des sites dans chaque couche. L'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat θ conduit à une diminution de la densité des multicouches comme cela avait été observé pour les monocouches. Cependant, les variations sont beaucoup moins marquées par rapport aux monocouches et la densité des multicouches est quasiment identique avec une très faible variation (autour de 3 %). Le très faible nombre d'atomes impliqués dans chaque sous-couche simulée est en cause. En effet, la microstructure colonnaire n'ayant pas le temps de se mettre en place, les sous-couches restent dans la configuration dense des premiers stades de croissance.

La figure V.15 présente l'évolution de la rugosité simulée.



Figue V.15 : Évolution de la rugosité des multicouches inclinées simulée pour différents angles d'inclinaison du substrat θ.

Comme précédemment, le faible nombre d'atomes impliqués dans ces simulations ne permet pas d'avoir réellement la microstructure attendue ainsi que l'évolution de la rugosité supposée. La rugosité simulée est très faible et ses variations également à cause de la faible variation d'altitude que l'on peut observer sur la figure V.13.

Conclusion

L'étude par simulation numérique décrite dans ce chapitre a porté sur deux aspects différents : le premier concerne une approche comparative entre résultats obtenus par simulation Monte-Carlo cinétique avec le code NASCAM et les résultats expérimentaux. Le premier aspect de l'étude par kMC a révélé que les films obtenus présentent une microstructure colonnaire avec des colonnes inclinées vers la direction du flux des particules incidentes. Les propriétés de morphologie des films varient en fonction de l'angle d'incidence (qui découle de l'angle d'inclinaison du substrat). Dans un second temps, les angles des colonnes sont en bonne concordance avec les images MEB et avec les modèles théoriques si on prend comme référence l'angle d'incidence résultant. La comparaison du profil du nombre d'atomes normalisés avec l'épaisseur du dépôt mesurée expérimentalement permet de distinguer les couches poreuses des couches denses.

Références

[1] A.M. Engwall, L.B. Bayu Aji, A.A. Baker, S.J. Shin, J.H. Bae, S.K. McCall, J.D. Moody, S.O. Kucheyev, Effect of substrate tilt on sputter deposited AuTa films, Appl. Surf. Sci. 547 (2021) 149010. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149010.

[2] A. Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive., Thèse de doctorat, n° tel-01418118.

[3] A. Besnard, Relations structure-conductivité électrique dans des films de chrome architecturés, Thèse de doctorat

[4] J.M. LaForge, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of crystalline zinc oxide nanorods, Thin Solid Films 519 (2011) 3530–3537. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.241.

[5] S.-H. Woo, C.K. Hwangbo, Optical Anisotropy of TiO_2 and MgF_2 Thin Films Prepared by Glancing Angle Deposition, J.-KOREAN Phys. Soc. 49 (2006) 2136.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'intérêt des travaux présentés dans cette thèse est d'apporter une meilleure compréhension du développement des propriétés mécaniques, tribologiques et microstructurales d'une prothèse de hanche totale revêtue avec des matériaux de protection de type TMN obtenus par pulvérisation DC cathodique. Afin d'atteindre cet objectif, la technique OAD a été utilisée afin de modéliser une tête fémorale face à une cible fixe (source de la matière du revêtement de protection). Le procédé de pulvérisation a été décomposé en trois étapes : l'éjection des atomes à partir d'une source solide, le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat au sein d'une atmosphère raréfiée, et enfin les étapes de germination et croissance du film sur le substrat. Selon ces trois étapes, nous avons choisi trois logiciels correspondants et permettant de simuler un de ces trois phénomènes de pulvérisation. Ainsi, SRIM est un logiciel simulant l'éjection de matière de la cible suite à l'impact avec un ion, SIMTRA simule le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat. Enfin, NASCAM permet de simuler en trois dimensions la croissance de couches minces. L'étude numérique a été couplée à l'étude expérimentale servant de référence. Ce couplage permet une analyse approfondie du processus de dépôt qui régit l'évolution microstructurale au cours de la croissance. En premier lieu une étude paramétrique numérique a permis de valider le choix des paramètres d'élaboration des revêtements. Seul le calcul avec le logiciel SIMTRA permet de déterminer l'incidence des particules atteignant la surface du substrat en prenant en compte la globalité de l'enceinte et de ses éléments internes. Le contrôle du flux a été défini par deux angles : l'angle d'incidence α et l'angle azimuthal ϕ.

Pour modéliser la forme hémisphérique de la tête fémorale, nous avons développé un porte-substrat constitué de six supports. L'objectif de ce type de porte-substrat est de minimiser le nombre de variables du système de pulvérisation en ne réalisant qu'un dépôt pour l'ensemble des échantillons. Il a été montré que ce porte-substrat modélise réellement la tête fémorale.

Les propriétés morphologiques des films ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Les caractéristiques microstructurales telles que la structure cristalline, la texture des films, la résistivité et la mouillabilité de surface, ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), par la méthode quatre pointes de Van der Pauw et par la méthode de la goutte posée. Aussi les propriétés mécaniques, tribologiques et la résistance à la corrosion ont été évaluées. Les films minces obtenus par OAD présentent une morphologie de croissance colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes, sauf pour les films de ZrN déposés à $\theta = 15°$ et de TaN déposés à $\theta < 60°$, pour lesquels les couches

présentent une microstructure dense. Une augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes β a été observée lorsque l'angle d'inclinaison du substrat θ croit, et cette augmentation est plus importante pour les films OAD de TaN. Pour les films de Zr, les valeurs de β saturent autour d'une valeur de 42°.

Du point de vue de la mouillabilité, l'angle de contact formé entre une gouttelette déposée et la surface du film diminue avec l'augmentation de l'angle θ, ce qui permet de contrôler la mouillabilité de surface des monocouches OAD et multicouches architecturées. Les films OAD (θ = 90°) s'avèrent hydrophiles comparativement aux films de référence obtenus en incidence faible (θ = 15°).

L'approche multi-échelles en « cascade » réalisée à partir des trois logiciels cités précédemment permet de mieux comprendre le processus de pulvérisation cathodique et l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie de croissance des films minces. La simulation du processus de dépôt par pulvérisation magnétron réactive permet de reproduire ou de prédire certaines propriétés morphologiques et microstructurales du film mince simulé vers la direction du flux des particules entrant telle que la porosité des revêtements. La prédiction morphologique des couches de Zr montre une microstructure colonnaire avec des colonnes inclinées. De plus, l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β suit la loi de Tait pour ces deux types de simulations, si l'on considère l'angle géométrique d'inclinaison du substrat.

L'analyse des figures de pôles DRX révèle que les films de Zr développent une texture fibreuse (hexagonale) et un changement d'orientation préférentielle à partir de l'angle θ = 45°. Le ZrN présente une structure CFC de type NaCl alors que le TaN présente une structure CFC de type Halite « Fm-3m ». Avec l'augmentation de θ (angle d'inclinaison du substrat), les revêtements de ZrN changent d'orientation préférentielle de (111) vers (022) à partir de 60°. Cependant les revêtements de TaN restent orientés selon les plans (111). Nous signalons que l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes β et l'angle d'inclinaison des cristallites sont bien corrélés avec la direction du flux lorsque l'angle d'incidence α augmente.

Perspectives

Cette étude a permis de caractériser les propriétés mécaniques, structurales et tribologiques des nitrures de transitions déposés en OAD et de déterminer les angles critiques pour chaque propriété. Pour approfondir la compréhension de ces mécanismes, plusieurs axes de recherche sont proposés :

1- Des analyses supplémentaires par EBSD permettraient de compléter cette étude notamment pour la structure et la texture des couches.

2- L'analyse des films OAD par MEB et par diffraction de DRX, nous a permis de faire des constats respectivement sur la morphologie et sur la texture en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Pour essayer d'expliquer les différences observées entre ces textures, il sera utile de mener une caractérisation de la sous-structure par Microscopie électronique en transmission (MET).

3- Il serait intéressant d'étudier la cristallisation des films de TaN déposés à $\theta = 75$ et 90° par l'ajout d'une sous-couche métallique nanométrique afin d'améliorer l'adhésion et /ou augmenter l'épaisseur.

4- Il sera intéressant dans les prochaines études de faire des essais de cytologie et de tribologie in vitro et in vivo.

5- Enfin, d'après la littérature, les nitrures dopés en Ag et Cu présentent un meilleur comportement biocompatible. Pour cette raison, il sera intéressant d'étudier des films OAD dopés avec ces éléments métalliques.

Résumé

Dans ce travail, la technique OAD est utilisée pour modéliser la tête fémorale d'une prothèse orthopédique. L'objectif est de mieux comprendre l'influence de l'angle d'incidence sur la morphologie de films de nitrures de métaux de transition déposés par OAD, pour estimer le comportement de ces revêtements sur une prothèse de hanche réelle. La méthodologie employée s'appuie sur une approche à la fois expérimentale (pulvérisation DC magnétron réactive) et numérique (SRIM, SIMTRA et NASCAM).

Les systèmes étudiés sont les métaux de transitions du groupe IV et leurs nitrures (TaN, ZrN) avec les multicouches architecturées, matériaux prometteurs pour des applications biomédicales. Structure cristalline, texture et morphologie de croissance sont étudiées par DRX, imagerie MEB et certaines de leurs propriétés (tribologique, résistance à la corrosion, résistivité électrique et mouillabilité) ont été déterminées. Les résultats expérimentaux et numériques se complètent mutuellement et permettent une meilleure compréhension des nombreux aspects de l'étude.

Mots clés : pulvérisation magnétron DC ; OAD ; TaN ; ZrN ; Monte Carlo cinétique ; tête fémorale.

Abstract

In this work, the OAD technique is used to model the femoral head of an orthopedic prosthesis. The aim is to better understand the influence of the angle of incidence on the morphology of thin films of transition metal nitrides deposited by OAD, to evaluate the behavior of these coatings on a real femoral head of a hip prosthesis. The methodology used is based on an approach that is both experimental (reactive DC magnetron sputtering) and digital (SRIM, SIMTRA and NASCAM).

The systems studied are transition metals of group IV and their nitrides compounds (TaN, ZrN) with structured multilayers, promising materials for biomedical applications. The crystalline structure, texture and growth morphology are studied by XRD, SEM imaging and some of their properties (tribological, corrosion resistance, electrical resistivity, and wettability) have been determined. The experimental and numerical results complement each other and allow a better understanding of the many aspects of the study.

Keywords: DC magnetron sputtering; OAD; TaN; ZrN; Kinetic Monte Carlo; femoral head.

ملخص

في هذا العمل ، يتم استخدام تقنية OAD لنمذجة رأس الفخذ لطرف اصطناعي. يهدف العمل الذي تم إجراؤه في هذه الأطروحة إلى فهم تأثير زاوية السقوط على شكل الأغشية الرقيقة لنتريد المعادن الانتقالية (TMN) المودعة بواسطة OAD مما يعطي فكرة عن سلوك هذه الطلاءات على رأس الفخذ. من طرف اصطناعي. تعتمد المنهجية المستخدمة على نهج تجريبي (ترسيب بواسطة رشاش المغنطرون التفاعلي) والرقمي متعدد المقاييس (رموز مونت كارلو: SRIM و SIMTRA و NASCAM).

الأنظمة التي تمت دراستها هي معادن انتقالية ومجموعة ثنائية TMNs، (ZrN و TaN)طبقات متعددة منظمة ، مواد واعدة للتطبيقات الطبية الحيوية. تمت دراسة التركيب البلوري والملمس ومورفولوجيا النمو عن طريق حيود الأشعة السينية وتصوير SEM وتقييم بعض خواصها (ترايبولوجي ، تآكل ، مقاومة كهربائية ، وقابلية للبلل). النتائج التجريبية والرقمية تكمل بعضها البعض وتسمح بفهم أفضل للعديد من جوانب الدراسة.

الكلمات الرئيسية: طلاءات عمودية ؛ رشاش المغنطرون التفاعلي DC. OAD؛ علم التشكل المورفولوجيا؛ الرطوبة. الحركية مونت كارلو الأطراف الصناعية من المعدن على المعدن (MoM) ، بما في ذلك CoCrMo و Ti6Al4V.

Khaoula RAHMOUNI

Étude structurale, mécanique et tribologique de multicouches ZrN/TaN pour des applications biomédicales.

Résumé

Dans ce travail, la technique OAD est utilisée pour modéliser la tête fémorale d'une prothèse orthopédique. L'objectif est de mieux comprendre l'influence de l'angle d'incidence sur la morphologie de films de nitrures de métaux de transition déposés par OAD, pour estimer le comportement de ces revêtements sur une prothèse de hanche réelle. La méthodologie employée s'appuie sur une approche à la fois expérimentale (pulvérisation DC magnétron réactive) et numérique (SRIM, SIMTRA et NASCAM).

Les systèmes étudiés sont les métaux de transitions du groupe IV et leurs nitrures (TaN, ZrN) avec les multicouches architecturées, matériaux prometteurs pour des applications biomédicales. Structure cristalline, texture et morphologie de croissance sont étudiées par DRX, imagerie MEB et certaines de leurs propriétés (tribologique, résistance à la corrosion, résistivité électrique et mouillabilité) ont été déterminées. Les résultats expérimentaux et numériques se complètent mutuellement et permettent une meilleure compréhension des nombreux aspects de l'étude.

Mots clés : pulvérisation magnétron DC ; OAD ; TaN ; ZrN ; Monte Carlo cinétique ; tête fémorale.

Abstract

In this work, the OAD technique is used to model the femoral head of an orthopedic prosthesis. The aim is to better understand the influence of the angle of incidence on the morphology of thin films of transition metal nitrides deposited by OAD, to evaluate the behavior of these coatings on a real femoral head of a hip prosthesis. The methodology used is based on an approach that is both experimental (reactive DC magnetron sputtering) and digital (SRIM, SIMTRA and NASCAM).

The systems studied are transition metals of group IV and their nitrides compounds (TaN, ZrN) with structured multilayers, promising materials for biomedical applications. The crystalline structure, texture and growth morphology are studied by XRD, SEM imaging and some of their properties (tribological, corrosion resistance, electrical resistivity, and wettability) have been determined. The experimental and numerical results complement each other and allow a better understanding of the many aspects of the study.

Keywords: DC magnetron sputtering; OAD; TaN; ZrN; Kinetic Monte Carlo; femoral head.