## UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE ARDENNE UFR SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

Année 2006

 $n^{\circ}$  :

#### THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du titre de :

#### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE ARDENNE

Spécialité : PHYSIQUE

Par Nicolas DUMELIE

# Contribution à la microanalyse X des revêtements superficiels. Application aux biomatériaux

soutenue le 11 décembre 2006

Membres du jury :

M. H. OUDADESSE,	Professeur, Université de Rennes (Rapporteur)
M. C. MERLET,	Ingénieur de recherche CNRS (H.D.R.), Université de
	Montpellier, (Rapporteur)
M. E. BRES,	Professeur, Université de Lille (Examinateur)
M. F. GRILLON,	Ingénieur de recherche CNRS, ENSMP Evry (Examinateur)
M. G. BALOSSIER,	Professeur, Université de Reims (Co-directeur de la thèse)
M. H. BENHAYOUNE,	Maître de Conférences (H.D.R.), Université de Reims (Directeur
	de thèse)

"The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not *'Eureka!'* (I found it!) but *'That's funny* ..." Isaac Asimov (1920 - 1992)

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique de l'unité INSERM ERM 0203 dirigée par Madame Dominique LAURENT-MAQUIN, Professeur praticien à l'université de Reims Champagne Ardenne que je remercie pour m'avoir accueilli au sein de son unité.

Je remercie Monsieur Hicham BENHAYOUNE pour avoir dirigé et encadré ce travail. J'ai particulièrement bénéficié de ses compétences et de son dynamisme qui m'ont permis de mener ce travail à terme. Qu'il reçoive ici le témoignage de toute ma sympathie.

Je remercie également Monsieur Gérard BALOSSIER responsable du Laboratoire de Microscopie Electronique et co-directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour toute l'aide qu'il m'a donnée tout au long de ces trois années de mon doctorat.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Hassane OUDADESSE, Professeur à l'Université de Rennes, et à Monsieur Claude MERLET, Ingénieur recherche C.N.R.S. à l'Université de Montpellier et Directeur du service "Microsonde Sud", pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la charge de rapporter ce travail.

Je suis très reconnaissant également à Monsieur Etienne BRES, Professeur à l'Université de Lille et Monsieur François GRILLON, Ingénieur de recherche C.N.R.S. et Chef de groupe au Centre des Matériaux d'Evry, pour avoir accepté de participer à mon jury.

Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide du personnel technique du laboratoire. Je remercie tout particulièrement Monsieur Alain PERCHET pour sa compétence, sa disponibilité et son inventivité tout au long de ces trois années ainsi que pour toute l'aide technique qu'il m'a apportée dans la réalisation des échantillons et des dispositifs expérimentaux.

Je remercie également Madame Sylvie BOUTHORS pour son aide et sa patience visà-vis des différents petits tracas que j'ai pu engendrer avec mes dispositifs expérimentaux. Je remercie Monsieur Jean-Louis NICOLAS pour sa précieuse aide et ses conseils en matière d'électronique et de développements informatiques, Mme Laurence WORTHAM pour les échantillons qu'elle m'a préparés, Monsieur Francis DELIGNY, pour avoir géré toutes sortes de problèmes informatiques.

J'exprime ma gratitude à tous les membres du laboratoire que j'ai côtoyés depuis mon arrivée au laboratoire et qui m'ont apporté leur aide ou leur soutien et leur gentillesse.

Je remercie aussi les collègues avec qui j'ai donné des enseignements à l'UFR Sciences, pour leur aide et leurs conseils, et je remercie Messieurs Guy SALACE et Michael MOLINARI qui furent mes deux tuteurs de monitorat successifs au cours de ces trois années et qui m'ont beaucoup apporté tant du point de vue pédagogique que scientifique.

Je remercie ma famille et mes proches pour m'avoir permis d'effectuer les études que j'ai souhaité poursuivre et pour leur soutien. Je leur dédie ce manuscrit ainsi qu'à Myriam, qui n'a pas cessé de me soutenir, de m'encourager à chaque moment et à Samuel, mon fils, qui m'émerveille un peu plus chaque jour.

## SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	i
SOMMAIRE	iii
INTRODUCTION GENERALE	vi

## **PARTIE I :**

#### ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS DE PHOSPHATES DE CALCIUM Introduction de la partie I

Introduction de la partie I	1
Chapitre I :	
Notions générales sur les biomatériaux	2
A. Notions sur les biomatériaux	2
B. Notions de biocompatibilité d'un implant	4
C. Les phosphates de calcium (CaP)	5
D. Elaboration de revêtements de phosphates de calcium	8
1. Elaboration par projection plasma :	8
2. Elaboration par voie humide :	9
3. Elaboration par pulvérisation	. 11
E. Conclusion	. 11
Chapitre II :	
Electrodéposition de phosphates de calcium.	. 13
A. Principe de l'électrodéposition	. 13
1. La cellule d'électrodéposition	. 13
2. La solution électrolytique	. 14
3. Les modes de dépôts	. 14
B. Aperçu des mécanismes réactionnels	. 15
1. Généralités sur l'électrodépostion des céramiques :	. 15
2. Cas de l'électrodéposition des phosphates de calcium	. 15
C. Conclusion	. 19
Chapitre III :	
La microanalyse X quantitative	. 20
A. Principe général de la microanalyse quantitative par sonde électronique	. 20
1. Interaction électrons-matière	. 20
2. Interaction photons matière	. 23
3. Principe de la quantification	. 24
B. Les modèles de quantification en microanalyse X :	. 25
1. Fonction $\phi(\rho z)$ :	. 25
2. Les modèles de correction ZAF :	. 27
3. Les modèles de correction $\phi(\rho z)$ :	. 28
4. Utilisation du logiciel STRATAGem :	. 33
C. Les outils de la microanalyse X	. 36
1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	. 36
2. Le Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS)	. 37
D. Conclusion :	. 38

## **Chapitre IV :**

Première approche de caractérisation des revêtements électrodéposés	
A. Position du problème et but de l'étude	
1. Problème de la rugosité	
2. Cas des phosphates de calcium	
3. But de l'étude	
B. Principe de la méthodologie de caractérisation	
C. Application	
1. Matériels et méthodes	
2. Résultats expérimentaux	
3. Discussion	
D. Conclusion	
Conclusions de la partie I	

#### **PARTIE II :**

## CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRAT HETEROGENE

Introduction de la partie II	56
Chapitre I :	
Influence de l'hétérogénéité du substrat sur l'émission X et erreurs de quantificati	ons
associées	57
A. Introduction	57
B. Mise en évidence des effets d'hétérogénéité	59
1. Cas d'un film mono-élément	59
2. Cas d'un film bi-éléments	63
C. Conclusion	66
Chapitre II :	
TF_Quantif : un modèle de quantification de films minces sur substrat hétérogène	68
A. Aspects théoriques (et historiques) du Formalisme Auger	68
1. Principe de base du Formalisme Auger : corrélation émission X - émission Au	uger 69
2. Linéarité de l'émission X en fonction de l'épaisseur d'un film : première	
application	71
3. Expression analytique de la fonction $\phi(0)$	72
B. Détermination des concentrations de films minces multi-éléments	74
1. Théorie	74
2. Procédure itérative et applications	75
C. TF_Quantif : nouvel algorithme de quantification	77
1. Théorie et schéma d'itération	77
2. Test de l'algorithme et comparaison avec STRATAGem	81
D. Conclusion	
Chapitre III :	
Domaines de validité de TF_Quantif et limitations d'épaisseur	86
A. Influence du ralentissement des électrons dans le film :	87
1. Ecart à la linéarité associée au ralentissement des électrons incidents :	88
2. Ecart à la linéarité associée au ralentissement des électrons rétrodiffusés :	89
3. Ecart à la linéarité total	
B. Influence de l'absorption :	
1. Cas d'un film mono-élément :	
2. Cas d'un film bi-éléments	100
C. Epaisseur limite globale	101

1 Cas d'un film mans flément	101
1. Cas a un mim mono-element :	, 101
2. Cas d'un film bi-élément :	. 102
D. Conclusion	. 103
Chapitre IV :	
Cartographies X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes	. 104
A. Développements logiciels	. 105
1. STRATAMap	105
2. TF_QLine et TF_QMap	. 106
B. Développement instrumental	. 107
1. Principe:	. 107
2. Montage :	. 108
C. Résultats expérimentaux et comparaison avec STRATAGem	. 109
1. Application de TF_QLine : Profilométrie	. 109
2. Application de TF_QMap : Cartographies quantitatives	. 114
D. Applications aux phosphates de calcium	. 126
1. Procédure expérimentale :	. 126
E. Conclusion	. 133
Conclusion de la partie II	135

## **PARTIE III :**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE	
PERSPECTIVES :	
A. Elaboration des revêtements phosphocalciques électrodéposés	
B. Développement de l'algorithme TF_Quantif	
1. Développement de formules de fluorescence	
2. Analyse par différence	
C. Cartographie quantitative de films minces rugueux	

## **REFERENCES ET ANNEXES**

REFERENCES	144
ANNEXE I : Coefficients A1, A2 et B1 des branches parabolique de la fonction \$\$	(ρz) : 148
ANNEXE II :	
Méthode de préparation des revêtements prothétiques pour le M.E.T. :	149
ANNEXE III :	
Principe de fonctionnement du M.E.B.T.	150
ANNEXE IV :	
Formules de fluorescence	151
A. Fluorescence caractéristique	151
B. Fluorescence continue	152
ANNEXE V :	
Ecart à la linéarité du aux électrons incidents	153
Liste des tableaux :	156
Liste des Figures	157

## **INTRODUCTION GENERALE**

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie Electronique Analytique (L.M.E.A) de l'unité INSERM ERM 0203. Cette unité regroupe à la fois des biologistes et des physiciens dont la problématique de recherche concerne les interfaces Biomatériaux/Tissus Hôtes.

Les biomatériaux sont des matériaux qui doivent être mis au contact de tissus vivants sans altérer ces derniers ; ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique et maxillofaciale. L'une des thématiques de cette unité INSERM est l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des phosphates de calcium.

Au L.M.E.A, cette élaboration est réalisée par électrodéposition sous forme de revêtements prothétiques sur substrat de Ti6Al4V et la caractérisation est principalement réalisée par microscopie électronique associée à la microanalyse X. En outre, ces techniques font l'objet d'un constant développement méthodologique et instrumental.

Ainsi, ce travail de thèse s'inscrit dans cet axe de recherche et s'articule autour de trois grandes parties :

<u>Dans la première partie</u>, nous nous intéressons à l'élaboration des revêtements prothétiques phosphocalciques par électrodéposition ainsi qu'à leur caractérisation physicochimique.

Dans un premier temps, nous introduisons les notions générales sur les biomatériaux et leur élaboration (Chapitre I). Puis, dans le chapitre II nous détaillons les mécanismes de formation des différents phosphates de calcium lors de l'électrodéposition. Le chapitre III présente le principe de l'une des techniques de caractérisation que nous utilisons au laboratoire à savoir la microanalyse X ainsi que ses modèles de quantification. Enfin, le chapitre IV est consacré à une approche de caractérisation par microanalyse X des revêtements électrodéposés que nous avons mise au point et qui met en oeuvre la complémentarité de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie électronique à balayage transmission (MEBT). Cette méthodologie permet de s'affranchir des problèmes liés à la surface de l'échantillon qui, dans le cas des revêtements électrodéposés est assez hétérogène.

D'un point de vue médical, il est préférable d'avoir un revêtement le plus uniforme possible en composition chimique et en épaisseur. Pour contrôler cette homogénéité, la cartographie quantitative des éléments par microanalyse X s'avère être un outil très intéressant car elle permet d'effectuer des analyses quantitatives multiples sur de grandes zones du revêtement. Cependant, cette technique se heurte aux problèmes de l'hétérogénéité de l'échantillon (film et substrat).

Dans la seconde partie de ce travail, nous présentons donc les développements méthodologiques que nous avons mis en œuvre pour résoudre ces problèmes.

Le premier chapitre évoque l'influence de l'hétérogénéité du substrat sur l'émission X qui entraîne des erreurs lors de l'utilisation des logiciels de quantification usuels. Le second chapitre présente le nouvel algorithme de quantification, appelé "TF\_Quantif", que nous préconisons pour quantifier des films minces sur substrats hétérogènes. Dans le chapitre III, nous évaluons l'épaisseur maximale des films minces pour laquelle TF\_Quantif est valide. Enfin dans le chapitre IV, nous présentons les développements logiciels et instrumentaux pour appliquer TF\_Quantif dans le cas des profils quantitatifs (TF\_QLine) et des cartographies quantitatives (TF\_QMap). Les résultats obtenus par ces logiciels dans le cas de différents films minces sur substrat hétérogène ont été comparés à ceux obtenus par un logiciel commercial (STRATAGem, SAMx, France).

Concernant l'application aux biomatériaux, TF\_QMap a été appliqué avec succès dans le cas d'un revêtement phosphocalcique déposé sur un substrat hétérogène. Néanmoins, les résultats ont montré que outre les hétérogénéités de l'échantillon, d'autres effets tels que la rugosité de la surface tend à perturber les résultats d'analyses. Ceci indique qu'il est nécessaire d'aller plus loin dans le développement de la méthodologie proposée pour réaliser des cartographies élémentaires quantitatives. Cela ouvre de ce fait la voie à de nombreuses perspectives que nous détaillons dans la dernière partie.

## PARTIE I : ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS DE PHOSPHATES DE CALCIUM

### **INTRODUCTION DE LA PARTIE I**

Cette partie correspond aux premières études visant à améliorer la caractérisation physico-chimique des revêtements par microanalyse X et elle se divise en quatre chapitres.

Le chapitre I aborde les notions fondamentales sur les biomatériaux et plus particulièrement sur les phosphates de calcium et leurs méthodes d'élaboration sous forme de revêtements prothétiques.

Le chapitre II traite de l'électrodéposition des phosphates de calcium et présente certaines hypothèses que nous avons formulées quant aux réactions se déroulant lors de la formation des ces revêtements phosphocalciques.

Le chapitre III présente la méthode de caractérisation qui est couramment utilisée au laboratoire à savoir, la microanalyse X associée à la microscopie électronique à balayage ainsi que les modèles de calculs de concentrations utilisés dans le cas de l'analyse d'échantillons stratifiés.

Enfin, dans le chapitre IV nous évoquons les difficultés associées à la caractérisation physico-chimique des revêtements électrodéposés par microanalyse X et nous proposons une première approche expérimentale afin d'améliorer cette caractérisation physico-chimique. Cette méthodologie est ensuite appliquée dans le cadre d'une étude sur l'influence de la densité de courant, paramètre essentiel de l'électrodéposition.

# CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES SUR LES BIOMATERIAUX.

Dans ce chapitre, nous présentons les biomatériaux de manière générale et plus particulièrement les phosphates de calcium. Nous nous sommes principalement intéressés à ces matériaux en tant que revêtements prothétiques. Afin de mieux cerner le sujet, nous introduisons la notion de biomatériaux et nous revenons succinctement sur leur historique pour arriver à la notion de revêtements prothétiques phosphocalciques.

#### **A. NOTIONS SUR LES BIOMATERIAUX**

Il existe plusieurs définitions possibles pour un biomatériau. Une des plus généralistes définit un biomatériau comme toute substance, ou association de substance (non pharmacologique), d'origine synthétique ou naturelle, qui peut être utilisée pendant un certain temps (> 3 semaines) comme un système ou une partie d'un système qui traite, augmente ou remplace tout tissu, organe ou fonction du corps humain [1]. La notion de durée permet de faire la différence entre les matériels implantés dans le corps humain et le matériel couramment utilisé en chirurgie tel que le matériel de suture (fils, agrafe) ou les aiguilles et les cathéters qui ne sont pas destinés à rester en contact avec le corps humain sur de longues périodes.

Comme le montre la figure I-1, les dispositifs implantables et par conséquent, les biomatériaux qui les constituent, sont nombreux et touchent toutes les branches de la chirurgie (orthopédique, vasculaire, dentaire, ORL,...). La nature et l'application de ces biomatériaux sont très étendues, néanmoins, il est possible de les classer en 4 grandes catégories : les métaux, les polymères, les céramiques et les composites comme le montre le tableau I-1 (d'après Park [2]).

#### PARTIE I : ELABORATION ET CARACTERISATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM Chapitre I : Notions générales sur les biomatériaux

Matériaux	Avantages	Inconvénients	Exemples d'application
<u>Métaux :</u>	Résistant, dur,	Peut se corroder,	Prothèses articulaires, plaques
Alliages de Ti , Alliages de	ductile	dense, difficile à	et vis pour les os, prothèses
Co-Cr, Acier inox, Au, Ag,		fabriquer	dentaires,
Pt,			
<u>Céramiques :</u>	Très	Pas élastique,	Revêtements pour les implants
Oxyde d'aluminium, Zircone,	biocompatible,	friable,	orthopédiques et dentaires,
Phosphates de calcium,	inerte, résistant à	difficile à	comblement osseux, tête
	la compression	fabriquer	fémorale pour les prothèses de
			hanches,
Polymères :	Facile à	Peu résistant, se	Sutures, vaisseaux sanguin,
Nylon, Silicone, Polyester,	fabriquer,	déforme avec le	prothèses pour tissus mous et
Polyméthyle méthacrylate,	élastique	temps, peut se	cartilages (nez, oreille),
		dégrader	implants de la cornée
Composite :	Résistant, fait sur	Difficile à	valve cardiaque, prothèse
Carbone-carbone, Ciments	mesure	fabriquer	articulaires,
osseux renforcés par des			
fibres ou des fils			
métalliques,			

Tableau I-1: Les catégories de biomatériaux



Figure I-1: Les biomatériaux dans le corps humain [3]

Les premiers biomatériaux connus sont l'or et le bois (pour les traitements dentaires) et leur utilisation remontent à l'Antiquité. Plus tard, les métaux et l'ivoire ont été utilisés pour soigner les fractures, néanmoins, les applications étaient limitées du fait des complications post-opératoires liées aux infections. Ce n'est qu'avec J. Lister et l'apparition de la chirurgie aseptique, dans les années 1860, que l'implantation de prothèses et de biomatériaux dans le corps humain a pu se développer.

Les métaux ont été utilisés dans un premier temps en tant que plaques et vis pour la réduction des fractures, cependant du fait de leur mauvaise conception mécanique, ces plaques cassaient facilement. L'utilisation d'alliages tels que l'acier ou les alliages cobaltchrome a permis d'améliorer la résistance mécanique des implants, et il fut ainsi possible de poser les premières prothèses de hanche (par P.Wiles en 1938). A la fin des années 40, le titane et ses alliages sont devenus commercialement disponibles pour les implants, ce qui a permis d'améliorer la qualité des prothèses

#### **B.** NOTIONS DE BIOCOMPATIBILITE D'UN IMPLANT

La biocompatibilité est une notion qui va de pair avec les biomatériaux ; en effet, un biomatériau est défini comme biocompatible lorsqu'il est capable de remplir sa fonction sans effets adverses sur l'environnement biologique dans lequel il doit fonctionner [4]. Dans le cas d'une prothèse métallique, outre sa résistance mécanique, d'autres facteurs seront à prendre en compte pour évaluer sa biocompatibilité. Ainsi, l'usure de la prothèse au cours du temps, les débris qui peuvent éventuellement apparaître et sa résistance à la corrosion sont des éléments à prendre en considération. Si les métaux ont une excellente résistance mécanique, leur résistance à la corrosion reste un problème. En effet, les fluides biologiques sont des milieux corrosifs qui sont très agressifs pour les implants métalliques. Ainsi, comme l'ont montré de nombreux auteurs, ces différents alliages sont à plus ou moins long terme dégradés et re-larguent des ions métalliques dans les tissus proches de leur site d'implantation [5, 6].

Les alliages de titane présentent une meilleure résistance à la corrosion et sont largement utilisés en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale. Cependant, il a été montré que les ions métalliques issus des ces alliages peuvent induire des réactions plus ou moins importantes au sein des tissus à leur contact, allant de la simple décoloration des tissus au décèlement de la prothèse [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Afin de limiter, voire d'empêcher le re-largage d'ions métalliques, diverses méthodes consistant à créer un film protecteur à la surface de la prothèse ont été développées. L'une d'elle consiste à déposer un revêtement constitué de phosphate de calcium [13]. L'avantage est, d'une part de créer une barrière protectrice et biocompatible entre la prothèse et le tissu hôte, et, d'autre part, dans le cas des prothèses de hanches, d'améliorer l'intégration de la prothèse [14].

## C. LES PHOSPHATES DE CALCIUM (CAP)

Les phosphates de calcium entrent dans la catégorie des biomatériaux céramiques (ou biocéramiques) dit bioactifs [13]. En effet contrairement aux céramiques bio-inertes (telles que l'alumine ou le zircone), les céramiques bioactives vont interagir avec le milieu dans lequel elles sont implantées et vont former (dans le cas des phosphates de calcium) des liens étroits avec l'os.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux orthophosphates de calcium (contenant les ions  $PO_4^{3-}$ ) car ce sont les céramiques que l'on retrouve le plus facilement en milieux biologiques ; sous forme d'hydroxyapatite carbonatée, ces sont les constituants inorganiques les plus important des tissus durs (os, dents, émail). On peut aussi les retrouver sous d'autres formes telles que la brushite dans le cas des calcifications pathologiques tels que les calculs urinaires.

Le tableau I-2 regroupe les principaux orthophosphates de calcium classés suivant la valeur de leur rapport de concentration atomique de calcium et de phosphore (rapport Ca/P).

La solubilité de ces CaP est un facteur important car elle permettra de prévoir le comportement in vivo de ces biomatériaux. En effet, plus le CaP sera soluble et plus il sera facilement et rapidement dégradé après l'implantation. La figure I-2 présente les isothermes de solubilité de différents phosphates de calcium à 37° en fonction du pH [15]. Comme on peut le voir, ces orthophosphates de calcium peuvent donc être classé en fonction de leur solubilité. Ainsi par ordre croissant de solubilité et pour un pH voisin de 7, (conditions de l'*in-vivo*) on aura HA< CDHA < $\beta$ -TCP<OCP<DCPA<DCPD<TTCP  $\approx \alpha$ -TCP< MMCP [16]. Il est à noter qu'un CaP très soluble peut voir sa composition évoluer vers un CaP plus stable dont la dégradation sera plus lente.

#### PARTIE I : ELABORATION ET CARACTERISATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM Chapitre I : Notions générales sur les biomatériaux

Composé	Formule	Rapport Ca/P
Phosphate de calcium monohydrate (MCPM)	$Ca(H_2PO_4)_2 H_2O$	0,5
Phosphate de calcium anhydre (MCPA)	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5
Phosphate dicalcique dihydrate ("Brushite" DCPD)	Ca(HPO <sub>4</sub> ) 2H <sub>2</sub> O	1
Phosphate dicalcique anhydre (DCPA)	Ca(HPO <sub>4</sub> )	1
Phosphate octocalcique (OCP)	Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	1,33
$\alpha$ - tricalcium phosphate ( $\alpha$ -TCP)	$\alpha$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5
$\beta$ - tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP)	$\beta$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5
Phosphate de calcium amorphe (ACP)	$Ca_x(PO_4)_y nH_2O$	1,2-2,2
Hydroxyapatite déficitaire en calcium	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$	1,5-
(CDHA)	(0 < x < 1)	1,67
Hydroxyapatite stoechiométrique (HA)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,67
Phosphate tétracalcique (TTCP)	$Ca_4(PO_4)_2O$	2

Tableau I-2: Les différents orthophosphates de calcium utilisés en tant que biomatériaux



Figure I-2: Isothermes de solubilité de différents phosphates de calcium à 37° [15]

L'hydroxyapatite stoechiométrique (HA) est l'un des phosphates de calcium le plus utilisé en tant que revêtement prothétique. Sa structure cristalline étant très proche de celle de partie minérale de l'os et sa stabilité dans le temps étant très bonne, elle s'est rapidement imposée comme le matériau de revêtement idéal pour les prothèses orthopédiques. Par ailleurs, l'élaboration des revêtements prothétiques se fait industriellement à haute température par la technique dite de projection par torche à plasma. L'hydroxyapatite est utilisée en tant que matériaux de départ sous forme de poudre, et, de part sa stabilité, c'est l'un des orthophosphates de calcium qui se prête le mieux à un tel traitement.

L'hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA) se rencontre principalement en milieu biologique et s'obtient par voie aqueuse à basse température (précipitation, électrodéposition). On verra que c'est l'un des composés que l'on obtient le plus facilement dans les revêtements électrodéposés. Généralement, la CDHA est faiblement cristalline et son rapport de Ca/P peut varier de 1,5 à 1,67.

Les phosphates tricalciques ( $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP) ne sont pas utilisés en tant que revêtements prothétiques. On les retrouve principalement dans les ciments osseux et dans les matériaux de comblements. Le  $\beta$ -TCP est la phase la plus stable à température ambiante. Mélangé à de l'HA, il est utilisé comme ciment dit ciment biphasique. Ces phosphates tricalciques peuvent être obtenus par traitement à haute température (>800°C) à partir de CDHA.

Le phosphate octocalcique (OCP) est un phosphate de calcium dont la structure est très proche de l'HA et plusieurs études ont montrée que c'était un précurseur de l'hydroxyapatite. Ce phosphate de calcium peut s'obtenir par voie humide à basse température, et peut être utilisé comme revêtement prothétique.

Le DCPA ou monétite s'obtient par voie humide à une température de 100°C ou à partir de DCPD chauffé à une température de 80°C. Il est couramment utilisé comme composant dans les ciments osseux.

Le DCPD ou brushite se rencontre couramment dans les tissus biologiques (os, calculs rénaux). Il est considéré comme un produit intermédiaire dans la phase de minéralisation de l'os ainsi que dans l'évolution du phosphate de calcium en HA. Il peut être élaboré par précipitation ou par électrodéposition ; il est biocompatible, biodégradable,

ostéoconducteur et il peut être utilisé en tant que revêtement prothétique comme c'est le cas dans le produit Excia<sup>®</sup> Hip System de la société Aesculap.

**Le phosphate tétracalcique (TTCP)** est l'orthophosphate de calcium le plus basique. Mélangé à des CaP plus acide, il est utilisé dans les ciments osseux. Il est obtenu à haute température (>1300°C) à partir d'un mélange équimolaire de DCPA et de calcite CaCO<sub>3</sub>.

#### **D.** ELABORATION DE REVETEMENTS DE PHOSPHATES DE CALCIUM

De Groot et al ont classé les méthodes d'élaboration des revêtements en trois grandes catégories [13] : les techniques d'élaboration par projection plasma, les techniques par voie humide et les techniques par pulvérisation. Nous nous intéresserons particulièrement aux deux premières catégories car ce sont celles que l'on retrouvera le plus souvent dans les produits commerciaux.

#### 1. ELABORATION PAR PROJECTION PLASMA :

On distingue trois grandes méthodes d'élaboration : la projection plasma atmosphérique, la projection plasma basse pression ou sous vide et la projection au oxygaz à haute vélocité.

La technique la plus utilisée au niveau industriel est la projection plasma atmosphérique. Le principe est de créer un plasma à l'aide d'un arc électrique entre deux électrodes. Le plasma créé forme une flamme dans laquelle on va injecter une poudre d'hydroxyapatite (HA) qui est ainsi projetée sur la surface de la prothèse (figure I-3). La température du plasma est très élevée jusqu'à 20000°K dans le plasma, mais décroît très rapidement en fonction de la distance (environ 2000° à 3000°K à 6 cm des électrodes). Suivant leur taille, les grains d'HA vont plus ou moins fondre en surface et adhérer à la surface de la cible. La cible quant à elle est maintenue à une température comprise entre 100 et 150°C.

En théorie, le revêtement obtenu est de même nature que la poudre de départ, cependant, du fait des hautes températures, certaines transitions de phases peuvent avoir lieu au niveau des grains d'HA. Ainsi, d'autres phosphates de calcium pourront être présents dans le dépôt tels que des phosphates tricalcique (du type  $\beta$ -TCP) ou tétracalcique (TTCP) ainsi que des phases amorphes de CaP [17].Les dépôts subissent alors un retraitement à l'issu de la projection afin d'améliorer le taux de cristallinité ainsi que sa composition.



Figure I-3: Schéma de principe de la projection plasma

La projection plasma sous vide ou à basse température permet d'obtenir des vitesses de projections plus rapides ainsi que des flammes plus grandes. L'avantage est de pouvoir améliorer l'adhésion du revêtement. Cependant, les basses pressions ont tendance à favoriser l'augmentation en température du substrat et cette technique nécessite une enceinte contrôlée en pression

La projection à oxygaz haute vélocité consiste à créer une flamme à l'aide d'un canon dans lequel sont injectés de l'oxygène, un comburant (hydrogène, propylène, acétylène) et la poudre d'HA. La poudre est ainsi projetée à très grande vitesse sur le substrat, et il en résulte un dépôt très dense avec une très bonne adhésion au substrat.

#### 2. ELABORATION PAR VOIE HUMIDE :

Là aussi, plusieurs techniques ont été développées ; on peut distinguer deux modes différents d'élaboration. Le premier mode d'élaboration regroupe les techniques que l'ont pourrait qualifier de techniques "passives" dans le sens où le dépôt de phosphates de calcium n'est pas directement effectué, mais croit à la surface de la prothèse suite à une modification adéquate de sa surface ; on parle de dépôts biomimétiques. On peut ici citer les travaux de Kokubo [18], qui, dans ce domaine a été l'un des pionniers. La méthode qu'il a développée consiste à créer un film mince de titanate de sodium NaTiO<sub>3</sub> par une attaque chimique de la surface de la prothèse. Ce film de titanate sert alors pour une croissance d'un revêtement d'apatite osseuse dans milieu biologique simulé tel que le SBF ("simulated body fluid") ou dans une solution de Hanck (Hanck's balanced salt solution).

Le second mode d'élaboration regroupe les techniques d'élaboration "actives". On distinguera les dépôts effectués par sol-gel, par électrophorèse et par électrodéposition.

### 2.1. Le procédé sol-gel :

Cette technique consiste à obtenir dans un premier temps une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide (sol) puis de créer un réseau tridimensionnel stable de ces particules colloïdale ou d'un agencement de ces particules colloïdales (gel) à l'aide de précurseurs chimiques appropriés. Le revêtement est obtenu en plongeant la prothèse dans la phase encore liquide de la préparation (dip-coating). L'épaisseur du revêtement est contrôlée par la vitesse de trempage de la prothèse. Les revêtements ainsi obtenus subissent ensuite un recuit à différentes températures afin de créer le revêtement d'HA.

## 2.2. L'électrophorèse :

L'électrophorèse consiste à mettre en solution une poudre d'hydroxyapatite ou tout autre phosphate de calcium ; puis à l'aide d'une différence de potentiel appliqué entre une électrode et la prothèse, les particules de CaP sont attirées à la surface de la prothèse pour constituer un revêtement. La solution utilisée est souvent de l'éthanol ou toute solution ayant une permittivité diélectrique élevée pour permettre de charger les particules de CaP et ainsi faciliter leur migration. L'avantage de cette méthode est qu'elle est relativement simple à mettre en œuvre, elle permet d'obtenir des dépôts assez homogènes et s'applique à des géométries complexes. Néanmoins, cette technique nécessite d'avoir une poudre de CaP comme matériau de départ.

#### 2.3. L'électrodéposition

Dans ce cas, on cherche à obtenir un revêtement de phosphate de calcium à partir de solutions électrolytiques contenant des ions calcium et des ions phosphates à l'aide d'une cellule électrochimique (figure I-4). La composition de la solution électrolytique peut varier. Ainsi, Shirkhanzadeh[19, 20], l'un des précurseurs de l'électrodéposition des phosphates de calcium, a utilisé une solution électrolytique faite à base de sels de calcium et de phosphore dissous dans du chlorure de sodium et dont le pH est stabilisé à 4,4 par l'ajout d'acide chlorhydrique. Plus couramment, les solutions électrolytiques sont réalisées à l'aide de nitrate de calcium et d'hydrogénophosphate d'ammonium  $NH_4H_2PO_4$  dissous dans de l'eau distillée. Les dépôts sont couramment effectués à  $60^{\circ}C$ ; Ban et Maruno ont montré qu'il était aussi

possible d'obtenir un revêtement de phosphate de calcium dans une solution de SBF (simulated body fluid) à température de 37° [21].

L'intérêt de cette méthode est la possibilité d'effectuer des dépôts sur des échantillons ayant une géométrie complexe et de pouvoir contrôler, comme nous le verrons dans le second chapitre, la nature et l'épaisseur des revêtements. L'autre intérêt est que cette méthode, contrairement à l'électrophorèse ne nécessite pas d'avoir le matériau à déposer sous forme de poudre.



Figure I-4 : Schéma de la cellule d'électrodéposition

#### 3. ELABORATION PAR PULVERISATION

Les techniques d'élaboration par pulvérisation reposent toutes sur le même principe : une cible constituée du matériau à déposer est soumise à un bombardement par des atomes d'un gaz ionisé ou à une ablation par laser qui a pour effet d'arracher des atomes de la cible qui vont ensuite se déposer sur le substrat. On citera ainsi les techniques de pulvérisation magnétron RF ou de pulvérisation à laser pulsé.

## **E.** CONCLUSION

Au sein du laboratoire, la technique d'élaboration que nous avons mis en place est l'électrodéposition. A notre connaissance, cette méthode n'est utilisée dans aucun laboratoire en France bien que les intérêts de cette technique soient multiples : elle est simple à mettre en œuvre, elle ne nécessite pas de disposer de poudre de phosphate de calcium et elle permet de travailler à basse température. Par ailleurs, cette technique est l'une des seules avec la torche plasma à être couramment utilisées dans le cadre des revêtements faisant l'objet d'une commercialisation au niveau international (Aesculap, Dot-Coating).

Ainsi, outre le développement des revêtements électrodéposés et de leur étude sur le plan physico-chimique et biologique, l'un des objectifs du laboratoire à long terme est d'aboutir à un transfert de technologie dans le domaine des revêtements prothétiques.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter d'une manière plus détaillée cette technique d'élaboration ainsi qu'un aperçu des mécanismes réactionnels que nous avons pu déduire à partir des études menées sur cette méthode.

# CHAPITRE II : ELECTRODEPOSITION DE PHOSPHATES DE CALCIUM.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode d'élaboration des revêtements prothétiques phosphocalciques que nous utilisons au laboratoire. Dans un premier temps, nous exposerons le principe de l'électrodéposition des phosphates de calcium puis, nous proposerons une explication des mécanismes réactionnels qui nous permettent d'obtenir différents types de phosphates de calcium.

## A. PRINCIPE DE L'ELECTRODEPOSITION

L'électrodéposition des phosphates de calcium a d'abord été initiée par Schirkanzadeh [19,20] à partir de sel de calcium et de phosphates. Le but est de déposer un revêtement de phosphate de calcium à la surface d'une prothèse. L'opération est effectuée dans une cellule d'électrodéposition dans laquelle baigne la prothèse sur laquelle on va effectuer le dépôt. De manière générale, la solution électrolytique utilisée pour le bain contient des ions phosphate et des ions calcium et est relativement acide (avec un pH voisin de 4).

#### 1. <u>LA CELLULE D'ELECTRODEPOSITION</u>

La cellule d'électrodéposition consiste en un montage classique d'électrochimie à trois électrodes. Les figure II-1(a) et (b) montrent respectivement une vue globale du montage expérimental que nous utilisons au laboratoire et une vue détaillée de la cellule d'électrodéposition. L'électrode de travail (ou cathode) est constituée par le substrat (alliage de titane TA6V) sur lequel on va effectuer le dépôt, la contre-électrode (ou anode) est en graphite et une électrode calomel KCl saturée est utilisée comme électrode de référence.



Figure II-1: (a) Vue globale du montage expérimental pour la réalisation de revêtements prothétiques et (b) détail de la cellule d'électrodéposition



#### 2. <u>LA SOLUTION ELECTROLYTIQUE</u>

Les solutions électrolytiques consistent en un mélange de deux solutions de  $Ca_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (à 0,042 Moles/l) et de  $NH_4H_2PO_4$  (à 0,125 Moles/l). Les concentrations des différentes solutions sont choisies pour obtenir un rapport Ca/P d'environ 1,67. On dispose alors d'une solution électrolytique contenant des ions  $Ca^{2+}$  ainsi que des ions  $H_2PO_4^-$ . Le pH de la solution est de 4,4 à 60°C.

#### 3. <u>Les modes de depots</u>

On peut distinguer deux modes de dépôts : le mode à potentiel constant (mode potentiométrique) et le mode à courant constant (le mode galvanostatique). La première méthode consiste à imposer une différence de potentiel constant au cours du temps entre l'anode et la cathode, la seconde consiste à imposer un courant constant. Dans le cas des études menées au laboratoire, nous avons travaillé en mode galvanostatique. En effet, bien que l'électrodéposition de céramiques phosphocalciques présente des mécanismes plus compliqués que ceux de l'électrodéposition classique de métaux, ce mode de dépôt suit la loi de Faraday [22] qui lie la quantité de matière déposée (i.e. l'épaisseur du revêtement) à l'intensité du courant utilisé ainsi qu'au temps de dépôt ; en se plaçant à courant constant, on contrôle plus facilement l'épaisseur du revêtement.

Du fait de la géométrie variable des échantillons sur lesquels on peut avoir à effectuer un dépôt, on utilisera la densité de courant (en mA/cm<sup>2</sup>) comme paramètre de dépôt, plutôt qu'une valeur de courant (en mA).

## **B.** APERÇU DES MECANISMES REACTIONNELS

### 1. <u>GENERALITES SUR L'ELECTRODEPOSITION DES CERAMIQUES :</u>

D'après Zhitomirsky [23], lors d'une électrodéposition cathodique, plusieurs réactions se passent à la surface de l'électrode qui génèrent un certain nombre d'ion HO<sup>-</sup>:

 $2H_2O+2e^- \Leftrightarrow H_2+2OH^ NO_3^-+H_2O+2e^- \Leftrightarrow NO_2^-+2OH^ O_2+2H_2O+4e^- \Leftrightarrow 4OH^-$ 

Ces trois réactions ont pour effet d'augmenter localement le pH à la surface de la cathode. Les ions métalliques ou les complexes alors hydrolysés par les OH<sup>-</sup> produits forment des oxydes, des hydroxydes ou des peroxydes se déposant à la surface de la cathode.

## 2. <u>CAS DE L'ELECTRODEPOSITION DES PHOSPHATES DE CALCIUM</u>

Les mécanismes de formation de dépôts de phosphate de calcium par électrodéposition sont complexes car ils font intervenir plusieurs espèces chimiques et plusieurs types de réactions. Par ailleurs, beaucoup de paramètres entrent en jeu : ainsi, Ban et Maruno ont montré que la température du bain jouait un rôle sur la cristallinité du revêtement de CaP électrodéposé en SBF (simulated body fluid) [24]. Zhang *et al.* ont montré à l'aide d'une sonde locale de pH [25] que la valeur du pH à l'interface entre la cathode (substrat de TA6V) et la solution était directement reliée à la densité de courant utilisée. Par ailleurs, Yen et Lin [26] ainsi que Kuo et Yen [27] ont démontré que le potentiel cathodique jouait aussi un rôle dans la nature des phosphates de calcium électrodéposés.

Ainsi, à partir de ces travaux ainsi que de nos propres données expérimentales, nous avons cherché à établir les différentes réactions possibles lors de l'électrodéposition donnant différents types de phosphate de calcium.

#### 2.1.Descriptifs des réactions chimiques possibles :

On peut distinguer trois types de réactions chimiques se déroulant au cours de l'électrodéposition : des réactions électrochimiques, des réactions acido-basiques, ainsi que des réactions de précipitation.

Les réactions électrochimiques font intervenir principalement l'eau ainsi que les ions phosphates et ce, en fonction du potentiel cathodique ainsi que du pH local à la surface de la cathode [27] :

$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{e}^{\overline{}} \rightarrow \operatorname{H}_2 + 2 \operatorname{OH}^{\overline{}}$	(-1.5 V à -3 V)	(1)
$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{PO}_4^{-} + 2 \operatorname{e}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{HPO}_4^{2^{-}} + \operatorname{H}_2$	(-1.1 V à -1.5 V)	(2)
$2 \operatorname{HPO_4}^{2-} + 2 \operatorname{e}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{PO_4}^{3-} + \operatorname{H_2}$	(-1.1 V à -1.5 V)	(3)

Les réactions acido-basiques vont faire intervenir les ions phosphates ainsi que les ions OH<sup>-</sup> produit par la réaction (1) (réduction de l'eau) à la surface de la cathode :

$$H_2PO_4^- + OH^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$
(4)

$$HPO_4^{2-} + OH^- \leftrightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$
(5)

Les réactions de précipitation amènent à la formation de différents types de phosphates de calcium, on pourra ainsi avoir principalement :

- brushite (DCPD) :

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2 H_2O \rightarrow Ca HPO_4 \cdot 2 H_2O$$
(6)

- phosphate octocalcique (OCP) :

$$8 \operatorname{Ca}^{2+} + 6 \operatorname{HPO}_4^{2-} + 5 \operatorname{H}_2 O \to \operatorname{Ca}_8 \operatorname{H}_2(\operatorname{PO}_4)_6 \cdot 5 \operatorname{H}_2 O + 4 \operatorname{H}^+$$
(7)

- hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA) :

$$(10 - x) Ca^{2+} + (6 - x) PO_4^{3-} + x HPO_4^{-} + (2 - x) OH^{-} \rightarrow Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$$
  
avec  $0 < x \le 2$  (8)

#### 2.2. Influence de la densité de courant

Nous avons réalisé différents dépôts de phosphate de calcium pour trois densités de courant différentes (j = 2, 5 et 10 mA/cm<sup>2</sup>). La figure II-2 montre l'évolution des courbes du potentiel mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au cours du temps (chronopotentiométrie). Cette courbe combinée aux mesures locale de pH effectuées par

Zhang *et al.* (figure II-3) nous permettent d'avancer certaines hypothèses sur les phosphates de calcium élaborés.



Figure II-2 : Courbes de chronopotentiométrie pour les revêtements élaborés pour une densité de courant (a) j=2mA/cm<sup>2</sup>, (b) j=5mA/cm<sup>2</sup> et (c) j=10mA/cm<sup>2</sup>.



Figure II-3 : Courbes d'évolution du pH à la surface de la cathode par mesure in-situ pour (a) j =1 mA/cm<sup>2</sup>, (b) <u>j = 2 mA/cm<sup>2</sup></u>, (c) j = 3 mA/cm<sup>2</sup> et (d) <u>j = 5 mA/cm<sup>2</sup></u> d'après Zhang *et al* [25]

Pour j = 2mA/cm<sup>2</sup>, la figure II-3 montre clairement une augmentation du pH qui passe par un maximum (à 7,3) pour se stabiliser vers un pH  $\approx$  7. La courbe de chronopotentiométrie obtenue à cette densité de courant (figure II-2(a)) montre que la réduction de l'eau (réaction (1)) ne se produit pas à cette densité de courant, mais que les réactions de réduction des ions phosphates (réactions (2) et (3)) sont possibles. Ainsi, à la surface de la cathode, les ions phosphates  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  peuvent être présents. Cependant, d'après le diagramme des domaines de prédominance des ions phosphates, l'ion prédominant est l'ion  $HPO_4^{2-}$ ; ainsi, les réactions de précipitations possibles sont les réactions (6) et (7) donnant respectivement la brushite et l'OCP. Cependant, d'après Elliot [15], nos conditions expérimentales ne sont pas favorables pour la formation de la brushite car ce composé n'est pas stable à un pH voisin de 7 et une température T= 60°C, on peut donc en conclure qu'à une densité de courant  $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ , nous aurons principalement la formation de phosphate de calcium octocalcique.

Pour j = 5 mA/cm<sup>2</sup>, la figure II-3 montre que le pH au niveau de la cathode passe par un maximum puis se stabilise à un pH  $\approx$  8. La courbe de chronopotentiométrie associée à cette densité de courant (figure II-2(b)) montre que l'on a, dans un premier temps, réduction de l'eau (réaction (1)) suivie des réactions de réduction des ions phosphates (réaction (2) et (3)). A un pH=8, les ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont majoritaires, on peut donc penser qu'après un temps t de 400 secondes, la réaction électrochimique principale sera la réaction (3) ainsi que la réaction acido-basique (5) ayant pour effet de donner des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La présence des ions Ca<sup>2+</sup> à la surface de la cathode permet alors la précipitation conjointe des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> suivant la réaction (8) pour donner une hydroxyapatite déficitaire en calcium.

Pour j = 10mA/cm<sup>2</sup>, on peut penser, d'après l'évolution des courbes de pH de Zhang *et al*, que la valeur locale du pH au niveau de la cathode a une valeur bien supérieure à 8. Par ailleurs, la courbe de chronopotentiométrie montre que la réaction électrochimique principale est la réduction de l'eau (figure II-2(c)). Cette réaction a pour effet de créer un nombre important d'ion OH<sup>-</sup> favorisant l'augmentation du pH. A un pH > 8, les ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont majoritaires et ils peuvent interagir avec les ions OH<sup>-</sup> pour donner des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> suivant la réaction (5). Les ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> précipitent alors avec les ions Ca<sup>2+</sup> suivant la réaction (8) pour donner une hydroxyapatite déficitaire en calcium.

A partir de ces considérations, on constate qu'il ne semble pas y avoir de différence dans les phosphates de calcium obtenus à 5 et à 10 mA/cm<sup>2</sup>. Cependant, les mécanismes réactionnels et les vitesses de réactions ne sont pas les mêmes. Ceci a déjà pu être constaté lors de l'élaboration des dépôts : dans le cas d'une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>, on constate un dégagement de bulles d'hydrogène beaucoup plus important. Ainsi, on pourra s'attendre à obtenir une structure beaucoup plus "chaotique" à 10 mA/cm<sup>2</sup> qu'à 5 mA/cm<sup>2</sup>.

## **C.** CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode d'élaboration des revêtements phosphocalciques utilisée au sein de notre laboratoire. A partir de travaux publiés ainsi que de nos données expérimentales, nous avons formulé certaines hypothèses quant à la nature des phosphates de calcium électrodéposés en fonction de la densité de courant utilisée. Nous avons ainsi montré qu'il est possible d'obtenir principalement deux types de phosphates de calcium (OCP et CDHA) par cette méthode. On peut néanmoins, souligner que l'utilisation d'autres conditions expérimentales notamment en ce qui concerne la température, nous permettrait d'obtenir d'autres phosphates de calcium tels que la brushite. Ces hypothèses formulées nécessitent cependant d'être corroborées par l'analyse quantitative de revêtements élaborés. Au laboratoire, nous disposons d'un microscope électronique à balayage associé à un système de microanalyse X. Ce système nous permet de caractériser les revêtements tant du point de vue morphologique que du point de vue chimique.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons cet outil de caractérisation du point de vue théorique et pratique ; puis, au chapitre IV, nous présenterons les résultats des caractérisations que nous avons obtenus pour ces revêtements et qui nous ont permis de vérifier les hypothèses que nous avons émises dans ce chapitre.

# CHAPITRE III : LA MICROANALYSE X QUANTITATIVE

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de caractérisation que nous avons utilisée pour la détermination quantitative des rapports Ca/P des revêtements électrodéposés. Dans un premier temps, nous évoquerons le principe général de la microanalyse X ainsi que les appareils expérimentaux utilisés. Dans un second temps, nous présenterons un panorama des différents modèles de corrections et plus particulièrement du modèle PAP à la base du logiciel de quantification STRATAGem (SAMx, France) que nous avons utilisé. Ce logiciel nous a aussi servi comme outil de référence et de comparaison dans le cadre du développement de notre méthode de quantification des revêtements sur substrat hétérogène présentée dans la seconde partie de ce travail.

## A. PRINCIPE GENERAL DE LA MICROANALYSE QUANTITATIVE PAR SONDE ELECTRONIQUE

La microanalyse quantitative par sonde électronique (ou microanalyse X) a été initiée et développée au début des années 1950 par R. Castaing dans le cadre de sa thèse [28]. Le principe général de cette méthode consiste à bombarder un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons et d'analyser les photons X émis par les éléments de l'échantillon à l'aide d'un spectromètre de rayons X. R. Castaing a montré que l'émission de photons X était directement proportionnelle à la concentration des éléments présents dans l'échantillon, mais qu'il existe aussi plusieurs effets physiques à prendre en considération pour déterminer ces concentrations [29] et nous allons maintenant les détailler.

#### 1. INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERE

Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde un échantillon, ce dernier est le siège d'interactions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. On distinguera deux types d'interactions : les interactions élastiques et les interactions inélastiques qui donneront naissance à différents types d'émission (figure III-1).

#### 1.1.Interaction élastique

Dans le cas des interactions élastiques, on considère que la particule incidente conserve son énergie cinétique. Ainsi, les électrons sont déviés de leurs trajectoires initiales du fait des interactions coulombiennes avec le noyau des atomes de l'échantillon. Ce type d'interaction est responsable des phénomènes de diffraction électronique; de plus, ces interactions auront pour effet d'élargir le faisceau d'électrons dans l'échantillon et contribueront à faire ressortir les électrons incidents de l'échantillon, on parlera alors d'électrons rétrodiffusés.



Figure III-1: Interactions et phénomènes d'émission dans l'interaction électrons – matière

#### 1.2. Interaction inélastique

Les interactions inélastiques sont caractérisées par un échange énergétique entre la particule incidente (qui perd une partie ou toute son énergie cinétique) et la particule soumise au bombardement. Les électrons incidents interagissent avec les nuages électroniques des atomes de l'échantillon analysé et peuvent :

- exciter globalement les niveaux de valence et de conduction de l'atome ce qui va entraîner la création de plasmons et induire une perte énergétique pour les électrons incidents de quelques eV.
- exciter les oscillations du réseau atomique (excitation phonons) ce qui entraîne une augmentation de la température de l'échantillon.
- arracher au solide des électrons faiblement liés (électrons de valence) et créer ce que l'on nommera une émission d'électrons secondaires dont l'énergie est comprise entre 0 et 50 eV.
- créer une lacune au sein d'un des niveaux énergétiques profonds de l'atome en arrachant un électron du nuage électronique (ionisation).

La création d'une lacune dans la structure électronique de l'atome est suivie d'une réorganisation des électrons de cet atome se traduisant par une transition radiative ou non radiative. L'émission radiative consiste en l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à la différence entre le niveau énergétique de la lacune et celui de l'électron la comblant. Les photons X émis sont caractéristiques des atomes qui ont subi une interaction inélastique avec les électrons incidents. On parlera alors de raies ou plus généralement de spectre d'émission X caractéristique.

Les transitions non radiatives peuvent se traduire par l'émission d'un électron des couches externes de l'atome (électron Auger) dont l'énergie cinétique est caractéristique de la structure de l'atome ionisé. C'est un processus complémentaire de l'émission X caractéristique dont le rendement a est tel que a =1- $\omega$  avec  $\omega$  le rendement d'émission X.

La section efficace d'ionisation traduit la probabilité d'ionisation d'un niveau profond de l'atome. Il existe plusieurs expressions données par différents auteurs, nous nous référerons par la suite à la section efficace d'ionisation simplifiée de Bethe :

$$Q_1^A = Cste \cdot \frac{\ln(U)}{U E_{\ell}^2}$$

avec U le taux d'excitation donnée par U =  $\frac{E}{E_{\ell}}$  et  $E_{\ell}$  l'énergie d'ionisation.

Un autre phénomène radiatif intervient lorsque l'on considère le spectre d'émission X. En effet, les électrons incidents sont fortement ralentis par les champs électriques créés par les noyaux ; ainsi, ils subissent un ensemble d'interactions inélastiques leur faisant perdre leur énergie. Ceci se traduit par une émission de photons X dont la longueur d'onde est proportionnelle à la perte énergétique. Cette succession d'interactions a pour effet de créer un spectre continu d'émission X qui se superposera au spectre caractéristique (figure III-2).



Figure III-2: Exemple de spectre d'émission X (émission caractéristique et fond continu Al Ka à 20kV)

#### 2. <u>INTERACTIONS PHOTONS MATIERE</u>

Dans le cas de la microanalyse X quantitative, on s'intéresse aux photons X émis suite à la désexcitation de l'atome. Les photons émis ne sortent pas directement de l'échantillon et subissent eux aussi des interactions avec les atomes. Les photons peuvent être soit diffusés, soit absorbés.

Il existe deux types de diffusions :

- la diffusion *Compton* qui est une diffusion inélastique ayant pour effet de modifier la longueur d'onde du photon,

- la diffusion *Thomson* qui est une diffusion élastique principalement responsable des effets de diffraction des photons.

Ces diffusions sont cependant négligeables dans le cas de la microanalyse X et l'on s'intéressera principalement à l'absorption des photons.

On parlera d'absorption photoélectrique car les photons absorbés cèdent la totalité de leur énergie en ionisant un atome et en s'annihilant. Ceci a pour conséquence de faire passer l'atome absorbeur dans un état excité qui entraînera principalement deux types d'émissions : l'émission d'un électron (émission photoélectrique) et l'émission d'un photon (fluorescence).

#### 2.1. Emission photoélectrique

Si le photon absorbé est assez énergétique, il peut arracher un électron de l'atome et lui transmettre assez d'énergie pour que celui-ci sorte de l'échantillon. Ceci n'est possible que si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Ce type d'émission est utilisé en spectrométrie de photoélectrons (XPS).

#### 2.2.Fluorescence

La fluorescence fonctionne sur le même principe que l'émission X que l'on a évoqué précédemment. Le photon absorbé ionise un atome qui, suite à la réorganisation de son cortège électronique, va émettre un photon X dont l'énergie dépendra du niveau électronique comportant la lacune ainsi que du niveau électronique de l'électron comblant cette lacune. La fluorescence pourra être due aux raies X caractéristiques émises par un atome A vers un atome B ou à rayonnement continu issu du ralentissement des électrons incidents dans l'échantillon (fluorescence continue).

#### 3. PRINCIPE DE LA QUANTIFICATION

D'après Castaing, la relation de proportionnalité entre l'émission X caractéristique d'un élément et sa concentration massique s'écrit en première approximation (par rapport à un témoin de concentration connue) [29] :

$$\frac{I^{A}}{I^{A}_{tem}} = \frac{C^{A}}{C^{A}_{tem}}$$

La concentration  $C^A$  est alors appelée "concentration apparente" mais on parlera plus souvent de "k-ratio". Différents facteurs aussi appelé "effets de matrice" (tels que l'absorption, la fluorescence ou la rétrodiffusion) auront pour effet de compliquer la relation ci-dessus. Castaing *et al* ont donc développé des facteurs correctifs permettant, à partir des kratios obtenus expérimentalement, de déduire les concentrations massiques des éléments présents dans l'échantillon. L'ensemble de ces facteurs se regroupe sous la forme de modèles de quantification que nous présentons dans le paragraphe suivant.

#### **B.** Les modeles de quantification en microanalyse X :

L'un des paramètres essentiels pour le calcul des facteurs correctifs est la fonction  $\phi(\rho z)$ . Après avoir rappelé la définition de cette fonction, nous décrirons brièvement les deux grands modèles de corrections utilisés en microanalyse X : les modèles ZAF et les modèles  $\phi(\rho z)$ . Par la suite, nous nous intéresserons aux modèles de quantification qui permettent l'analyse d'échantillons stratifiés et plus particulièrement au modèle PAP qui est à la base du logiciel de quantification STRATAGEM (SAMx, France). Enfin, nous présenterons les équipements dont nous disposons au laboratoire ainsi que leur principe de fonctionnement.

#### 1. Fonction $\phi(\rho z)$ :

La fonction  $\phi(\rho z)$  correspond à la distribution en profondeur des rayons X générés à l'intérieur de l'échantillon. Cette distribution peut être définie comme le rapport entre l'intensité X émise par une couche d $\rho z$  à une profondeur  $\rho z'$  dans un échantillon massif et l'intensité X émise par une même couche d $\rho z$  isolée (figure III-3).



Figure III-3 : Schéma de principe de la fonction  $\phi(\rho z)$ 

On peut considérer quatre zones différentes dans cette courbe (figure III-4) correspondant à différents processus physiques :

- Zone 1 : la valeur de φ(ρz) à l'origine, φ(0), est supérieure à 1 du fait de la rétrodiffusion des électrons incidents par le substrat, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre d'électrons susceptibles d'ioniser les atomes dans la couche dρz par rapport à la couche isolée.
- Zone 2 : la fonction φ(ρz) croît du fait de l'augmentation du nombre d'ionisation avec la profondeur. En effet, les interactions élastiques entre les électrons incidents et les atomes augmentent le parcours des électrons dans le matériau, ce qui a pour conséquence d'accroître la probabilité d'ionisation dans la couche dpz.
- Zone 3 : Cette augmentation du nombre d'ionisation est en concurrence avec les pertes énergétiques que subissent les électrons lors des interactions inélastiques. Les électrons perdent graduellement leur énergie en s'enfonçant dans le matériau d'où la diminution du nombre d'ionisation avec la profondeur.
- Zone 4 : Au-delà d'une certaine profondeur, les électrons n'ont plus assez d'énergie pour ioniser les atomes de la couche dpz, et la fonction φ(pz) tend vers zéro.



Figure III-4: Exemple de fonction φ(ρz) (Si Kα à 20kV) et zones associées aux différents processus physiques d'ionisation
#### 2. LES MODELES DE CORRECTION ZAF :

Ce type de modèle est par exemple utilisé dans le logiciel de quantification associé à notre système de microanalyse. Le principe de cette correction consiste à traiter indépendamment les effets de numéro atomique (Z), les effets d'absorption (A) et les effets de fluorescence (F) ; une procédure itérative est nécessaire pour déterminer les concentrations massiques des différents éléments présents dans l'échantillon car chaque facteur correctif dépend des concentrations.

Si la fonction  $\phi(\rho z)$  est bien définie, on peut alors exprimer le facteur de correction de nombre atomique Z et celui d'absorption A par les formules suivantes :

$$Z = \int_{0}^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z$$
$$A = \frac{F(\chi)}{F(0)} = \frac{\int_{0}^{\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z}{\int_{0}^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z}$$

avec  $\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec}(\theta)$  où  $\frac{\mu}{\rho}$  est le coefficient d'absorption massique de la raie considérée et  $\theta$  est l'angle d'émergence des photons (figure III-5).



Figure III-5 Distance parcourue par les photons générés à une profondeur  $\rho z$ 

Le facteur de correction de nombre atomique ne nécessite pas d'avoir une description parfaite de la fonction  $\phi(\rho z)$ , cependant, dans le cas du facteur de correction d'absorption, la présence du terme exponentielle nécessite que la forme de la fonction  $\phi(\rho z)$  soit parfaitement établie surtout dans le cas des éléments légers pour lesquels le coefficient d'absorption massique  $\frac{\mu}{\rho}$  peut être très important.

Un gros effort a été apporté ces 50 dernières années pour améliorer le facteur correctif d'absorption à travers l'utilisation d'une description adéquate de la fonction  $\phi(\rho z)$  [29, 30]. Les premières données concernant cette fonction ont été obtenues par Castaing via la méthode des traceurs [29]. Cependant la difficulté de mise en œuvre de cette méthode a incité nombre d'auteurs à donner des expressions analytiques de cette fonction à partir de données expérimentales et des concepts physiques relatifs à la pénétration des électrons et de leur diffusion dans une cible massive.

Le premier modèle analytique est celui donnée par Philibert [31]. Par la suite, plusieurs auteurs ont modifié ce modèle, soit en cherchant à le simplifier (Heinrich [32]) soit en améliorant l'expression de  $\phi(\rho z)$  (Reuter [33]). Dans un souci d'efficacité et de gain de temps dans le calcul des facteurs de corrections, plusieurs auteurs ont adopté des modèles simplifiés de la fonction  $\phi(\rho z)$  tel que le modèle quadratique de Bishop [34] ou le modèle quadrilatéral de Love et Scott [35]. Il est à noter que ce dernier modèle de correction n'était pas basé sur les mêmes définitions des coefficients ZAF classiques, en particulier en ce qui concerne la loi de ralentissement des électrons.

#### 3. Les modeles de correction $\phi(\rho z)$ :

Certains auteurs ont cherché à prendre en compte à la fois les effets de nombres atomiques et d'absorption à travers une approche globale de l'intensité X émergente :

$$\mathbf{Z} \cdot \mathbf{A} = \int_{0}^{\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z$$

Ces modèles s'appuient sur une description plus précise de la fonction  $\phi(\rho z)$  et sont ainsi appelé modèles  $\phi(\rho z)$ . Packwood et Brown ont utilisé une expression paramétrique de la fonction  $\phi(\rho z)$  basée sur un modèle de gaussiennes [36]. Ces expressions ont été reprises et améliorées par Bastin dans les modèles PROZA et PROZA96 [37, 38]. Outre l'amélioration de la correction des effets de matrices, les modèles  $\phi(\rho z)$  permettent de caractériser des échantillons inhomogènes en profondeurs. On pourra citer les travaux de Bastin *et al* [39], Merlet [39], Pouchou *et al* [40] et, plus récemment de Staub [41], qui ont permis le développement de logiciels de quantification des échantillons stratifiés. Nous nous intéresserons plus particulièrement au modèle PAP développé par Pouchou et Pichoir dans le milieu des années 80 [42]. En effet, ce modèle est à la base du logiciel de quantification que nous avons utilisé tout au long de cette étude. Ce modèle nous a servi d'outil pour la quantification des revêtements phosphocalciques, mais aussi comme outil de modélisation des rapports d'intensité X et comme modèle de référence par rapport à la méthode de quantification que nous présenterons dans la seconde partie de ce travail. Nous rappellerons le principe de fonctionnement ainsi que les conditions d'utilisation de ce logiciel dans le cas de l'analyse d'échantillons stratifiés.

### 3.1.Le modèle PAP :

Contrairement aux modèles  $\phi(\rho z)$  classiques, le modèle PAP impose que l'intégrale de la fonction  $\phi(\rho z)$  soit proportionnelle au nombre d'ionisations primaires générées (par le faisceau d'électrons incident) dans la couche électronique  $\ell$  d'un élément A. Ainsi l'aire F de la fonction  $\phi(\rho z)$  est un paramètre fondamental du modèle PAP qui permet d'une part, de prendre en compte les effets de nombre atomique (ralentissement, rétrodiffusion des électrons) et, d'autre part, de correctement paramétrer la fonction  $\phi(\rho z)$  en accord avec les travaux de Castaing.

La procédure de calcul de ce modèle se décompose en deux grandes étapes :

- le calcul de l'aire F telle que  $F = \int_0^\infty \phi(\rho z) d\rho z$
- le calcul de l'intensité X émergente à partir de la fonction  $\phi(\rho z)$  définie en fonction de l'aire F et des paramètres propres au modèle mathématique choisi pour décrire  $\phi(\rho z)$ .

L'aire de la fonction  $\phi(\rho z)$  est donnée par l'expression :

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{S}} \mathbf{Q}_{\ell}^{\mathbf{A}}(\mathbf{E}_{0})$$

où R est le facteur de rétrodiffusion et 1/S le facteur de ralentissement [41].  $Q_{\ell}^{A}(E_{0})$  est la section efficace d'ionisation du niveau  $\ell$  d'un élément A donnée à partir de l'expression de Bethe par Hutchin [43] :

$$Q_{\ell}^{A} = Cste \cdot \frac{\ln(U)}{U^{m}E_{\ell}^{2}}$$

avec U le taux d'excitation donnée par U =  $\frac{E}{E_{\ell}}$  et  $E_{\ell}$  l'énergie d'ionisation ; m est définie suivant les raies analysée :

$m=0,86+0,12 e^{-(Z_A/5)^2}$	pour les raies K
m=0,82	pour les raies L
m=0,78	pour les raies M

La fonction  $\phi(\rho z)$  est représentée à l'aide de deux branches paraboliques se rejoignant à une profondeur massique  $R_c$  avec une pente commune (figure III-6). Ces deux branches paraboliques sont paramétrées pour respecter plusieurs conditions :

- l'aire de la fonction  $\phi(\rho z)$  doit être égale à F
- la fonction  $\phi(\rho z)$  doit prendre une valeur  $\phi(0)$  donnée
- un maximum doit apparaître à une profondeur R<sub>m</sub>
- la fonction  $\phi(\rho z)$  doit être nulle avec une tangente horizontale à la valeur  $R_x$  correspondant à la profondeur massique maximale d'ionisation.



Figure III-6: Fonction  $\phi(\rho z)$  du modèle PAP avec les différents paramètres caractéristiques.

La fonction  $\phi(\rho z)$  s'écrit pour :

 $\rho_{z} \in \begin{bmatrix} 0 \ R_{c} \end{bmatrix} \qquad \phi_{1}(\rho z) = A_{1} (\rho z - R_{m})^{2} + B_{1}$  $\rho_{z} \in \begin{bmatrix} R_{c} \ R_{x} \end{bmatrix} \qquad \phi_{2}(\rho z) = A_{2} (\rho z - R_{x})^{2}$ 

La condition  $\phi_1(R_c) = \phi_2(R_c)$  amène à trouver la valeur de  $R_c$  entre  $R_m$  et  $R_x$  [41] :

$$R_{c} = \frac{3}{2} \left( \frac{\left[F - \phi(0) \frac{R_{x}}{3}\right]}{\phi(0)} - \frac{\sqrt{d}}{\left[\phi(0) - (R_{m} - R_{x})\right]} \right)$$
  
avec d = (R\_{x}-R\_{m}) \cdot \left(F - \phi(0) \cdot \frac{R\_{x}}{3}\right) \left[ (R\_{x}-R\_{m}) \cdot F - \phi(0) \cdot R\_{x} \cdot \left(R\_{m} + \frac{R\_{x}}{3}\right) \right]

Les paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $B_1$  sont donnés en annexe I.

Une fois l'ensemble de ces paramètres calculés, on peut alors en déduire l'intensité totale émergente en intégrant les expressions de  $\phi(\rho z)$  trouvées :

$$I^{A} \propto C_{A} \int_{0}^{R_{c}} \phi_{1}(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z + C_{A} \int_{R_{c}}^{R_{x}} \phi_{2}(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z$$

Pour exprimer l'intensité émergente absolue (en coups/sec) il faut prendre en compte l'efficacité du détecteur, l'angle solide de collection des photons X ainsi que le rendement de fluorescence, le poids de la raie considéré et la section efficace d'ionisation calculée pour l'énergie initiale des électrons. D'un point de vue pratique, on s'intéressera au rapport de cette intensité émergente par rapport à l'intensité émergente d'un échantillon témoin acquis dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui permet de s'affranchir de la connaissance exacte de ces termes.

#### 3.2. Cas des échantillons stratifiés :

Les relations décrites ci-dessus ne sont valables que dans le cas d'échantillons massifs (i.e. homogènes en profondeur). Dans le cas de matériaux stratifiés, l'intensité X de chacune des couches devra être calculée en intégrant la fonction  $\phi(\rho z)$  dans le domaine d'épaisseur massique correspondant à l'épaisseur de la couche analysée, pondérée par l'absorption des couches supérieures.

Cependant, la structure stratifiée de l'échantillon va modifier le volume d'interaction des électrons avec les éléments de l'échantillon et par conséquent, elle va influer sur la répartition en profondeur de la génération des photons X. Ainsi la fonction  $\phi(\rho z)$  doit être modifiée afin de prendre en compte les variations éventuelles du facteur de rétrodiffusion, ou

du ralentissement des électrons au sein de l'échantillon stratifié. Dans le cas du modèle PAP, Pouchou *et al.* ont appliqué une loi de pondération qui permet de prendre en compte la stratification de l'échantillon. Le principe est de considérer des matériaux homogènes fictifs dont les propriétés (facteur de rétrodiffusion, ralentissement des électrons,...) correspondent à celles de l'échantillon analysé. Cette pondération s'applique en plusieurs étapes et permet de modifier la fonction  $\phi(pz)$  de l'élément analysé dans une couche donnée (qui est alors considérée comme un matériau massif) afin de trouver la fonction  $\phi(pz)$  de cet élément dans l'échantillon stratifié. Cette loi a été définie de manière générale par la relation :

$$p(\rho z) = N \cdot (\rho z - A_L)^2 \cdot (\rho z - A_R)^2$$

avec N un facteur de normalisation de la fonction de pondération  $p(\rho z)$ .

La valeur des variables  $A_L$  et  $A_R$  dépendra des paramètres sur lesquels vont porter la loi de pondération. Dans un premier temps, on cherche à améliorer le paramètre  $R_x$ (profondeur maximale d'ionisation) qui ne varie que très peu en fonction de la composition de l'échantillon. Pour cela, on applique une procédure itérative qui consiste à appliquer la loi de pondération avec  $A_R=R_x$  et  $A_L=-0,4\cdot A_R$  à la fonction  $\phi(\rho z)$  et à déterminer un jeu de concentrations fictives. Après normalisation de ces concentrations on recalcule la valeur de  $R_x$ et l'itération recommence jusqu'à ce que la différence entre deux valeurs successives de  $R_x$ trouvée soit inférieure à 1%.

Dans un deuxième temps, on applique la loi de pondération avec  $A_R=R_x/2$  et  $A_L=-0,4$ · $A_R$ . Cette loi est utilisée pour déterminer un nouveau jeu de concentration fictive qui permet de donner un nombre atomique moyen  $Z_m$  de l'échantillon approprié au calcul de  $\eta$ , de R et de  $\phi(0)$ .

Par la suite, la loi de pondération avec  $A_R=R_x/2$  et  $A_L=-0,4$ · $A_R$  permet de calculer le nombre atomique moyen  $Z_S$  utilisé dans le calcul du facteur de ralentissement 1/S.

Enfin, la position du maximum de  $\phi(\rho z)$  est introduit dans l'équation reliant  $R_m$  à  $R_x$  [41] en prenant un Z moyen défini par  $Z = \frac{Z_m + Z_s}{2}$ .

#### 4. <u>UTILISATION DU LOGICIEL STRATAGEM :</u>

L'ensemble du modèle PAP ainsi que les pondérations associées à la prise en compte de la stratification d'un échantillon sont inclus dans le logiciel commercial STRATAGem (SAMx, France). Ce logiciel permet la détermination simultanée de la composition et de l'épaisseur de couches minces dans un échantillon stratifié. Il permet aussi d'obtenir des valeurs théoriques des rapports d'intensités et de tracer les fonctions  $\phi(pz)$  pour éléments constitutifs de l'échantillon. Nous avons donc utilisé ce logiciel à la fois comme outil de quantification des revêtements phosphocalciques (comme nous le verrons au chapitre suivant), mais aussi comme outil de modélisation de rapports d'intensités pour des échantillons hypothétiques, nous permettant d'effectuer les premiers tests sur l'algorithme de quantification que nous avons développé. Dans ce paragraphe, nous rappelons la procédure itérative de ce logiciel de quantification, ainsi que les conditions d'utilisation que les auteurs ont formulées dans le cas de l'analyse des échantillons stratifiés.

#### 4.1.Procédure itérative :

Le schéma de la procédure itérative est représenté dans la figure III-7. Le logiciel comporte deux procédures itératives distinctes suivant que l'on cherche à analyser un élément présent dans une seule couche de l'échantillon (figure III-7a), ou que l'élément soit commun à plusieurs couches (figure III-7b). Dans le cas de l'analyse des revêtements prothétiques, nous nous placerons toujours dans le cas où il n'y a pas d'éléments communs dans le film et le substrat. L'évaluation des concentrations se fait couche par couche, par une relation simple entre les rapports d'intensités expérimentaux, les rapports d'intensités théoriques et les concentrations massiques des éléments analysés. La détermination de l'épaisseur de chaque couche est faite d'après les travaux de Waldo [44] sur lesquels nous reviendrons plus en détail dans la seconde partie de cette étude.

#### 4.2. Conditions d'utilisation de STRATAGem :

Comme l'ont spécifié Pouchou *et al*, plusieurs règles sont à respecter dès lors que l'on souhaite quantifier la composition et l'épaisseur de films minces. Nous rappelons ici ces règles [45, 46]:

-

tous les éléments d'une couche de composition inconnue doivent être mesurés, à l'exception de ceux estimés par stoechiométrie,

- chaque couche à caractériser (substrat inclus) doit être excitée et son rayonnement ne doit pas être complètement absorbé par les couches supérieures
- chaque couche (substrat inclus) est supposée uniforme en composition

Cette dernière condition (qui est commune à tout modèle de quantification en microanalyse) devient problématique dès lors que la composition du substrat varie (substrat hétérogène). Dans ce cas, la description de l'échantillon n'est plus systématiquement la même en tout point ce qui peut induire des erreurs dans la quantification. Nous proposons en alternative dans la partie II de ce manuscrit un modèle de correction permettant de limiter ce problème.

**(b)** 

ITERATION COMPLEXE (élément commun)

ITERATION SIMPLE (pas d'élément commun)

**(a)** 

#### Itération # j Itération # Déviation Δ Couche #k couche # k Oui Ĉi(i,k) cannuê Oui C<sub>i</sub>(i,k) connue [Non Non Nouvelles concentrations $C_{j+1}(i,k) = C_j(i,k)$ . Kexp(j) / Kcalc(j) Nouvelles concentrations $C_{j+1}(i,k) = C_j(i,k) \cdot Kexp(i) / Kcalc(i)$ Normalise C<sub>j+1</sub> Normalise C<sub>j+1</sub> $C_{j+1}$ ⇒ Kcalc(i) $\implies$ Dévistion $\triangle^{\circ}$ 2 Тí couche #ŀ Couche #k Oui T<sub>i</sub>(k) connue Oui T<sub>i</sub>(k) connue Non Nouvelle épaisseur T<sub>j+1</sub> Non δΤ<sub>1</sub> = Τ<sub>1</sub> / 20 Nouvelle épaisseur ⇒ Déviation ∆<sup>+</sup> ⊁ Kcalc<sup>+</sup> C<sub>j+1</sub> $T_{j+1}(k) = T_j(k) \cdot \Sigma \text{ Kexp}(i) / \Sigma \text{ Keale}(i)$ C<sub>j+1</sub> Kcalc ⇒ Déviation ∆1 3 т<sub>ј+1</sub> mini parabole d'erreur définie par $(\mathsf{T}_{i} \cdot \Delta^{0}), (\mathsf{T}^{*}, \Delta^{*}), (\mathsf{T}^{*}, \Delta^{*})$ Substrat (k=k<sub>max</sub> p=0 Nan с<sub>ј+1</sub> Composition $\implies$ Kcalc $\implies$ Déviation $\Delta_{i+1}$ ⊤j+1 connue Dui p=p+1 Non ∆j+1< ∆j α1 ΣT<sub>i+1</sub>(k) = r1 ΣT<sub>i+1</sub>(K).f(Kcəlc/Kexp) p=4 Т<sub>ј+1</sub> = (Т<sub>ј+1</sub> +Т<sub>ј</sub>) / 2 Yes $|C_{j+1} - C_j| < S$ Т<sub>і+1</sub> Til≺S Oui |c<sub>j+1</sub>- c<sub>j</sub>| Oui FIN Non |Τ<sub>i+1</sub>-Τ<sub>i</sub>| < ε Non FIN 1

Figure III-7: Schéma d'itération du logiciel STRATAGem dans le cas (a) d'un élément non commun et dans le cas (b) d'un élément commun à plusieurs couches

# C. LES OUTILS DE LA MICROANALYSE X

Au laboratoire, nous disposons d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque JEOL (JSM 5400LV) ainsi que d'un système de microanalyse se composant d'un spectromètre à sélection d'énergie de marque EDAX associé à un système d'acquisition PV9000 modifié pour une acquisition par ordinateur (figure III-8). Nous rappelons ici brièvement le principe du MEB ainsi que du spectromètre à sélection d'énergie.



Figure III-8: Vue globale du microscope JEOL JSM 5400LV et de son système d'acquisition

#### 1. <u>LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)</u>

Le microscope électronique à balayage se compose d'un canon à électron, d'un système de focalisation (colonne), d'un système de balayage ainsi que d'un système de détection (figure III-9). Dans le cas du JSM5400-LV, le canon à électron est composé d'une pointe d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>) qui, une fois chauffé sous vide, libère des électrons par effet thermoélectronique. Les électrons ainsi extraits sont ensuite accélérés par une différence de potentiel entre l'électrode de focalisation (appelée « wehnelt ») et une anode. L'ensemble "filament +wehnelt" forme une lentille électrostatique qui permet de focaliser le faisceau électronique sur une très petite surface appelée « cross-over ». C'est le cross-over qui sera la véritable source d'électrons pour l'appareil.

Le faisceau d'électrons issu du cross-over est ensuite réduit à l'aide d'un système de lentilles magnétiques (i.e. le système de focalisation). Le balayage de la surface est assuré par

un générateur associé à des bobines de balayage permettant de dévier le faisceau électronique dans un plan bidimensionnel (en x et y). Le système d'acquisition permet la construction d'une image en électrons secondaires, en électrons rétrodiffusés ou l'acquisition d'une image de photons X (cartographie d'intensité X). L'image est créée point par point en synchronisation avec le système de balayage et à l'aide des données provenant des différents détecteurs (détecteur d'électrons secondaires, détecteur d'électrons rétrodiffusés spectromètre de rayons X à sélection d'énergie). Nous verrons dans la seconde partie du manuscrit qu'il est aussi possible de mesurer le coefficient de rétrodiffusion et de construire des images de coefficients de rétrodiffusion d'un échantillon, moyennant une synchronisation adaptée avec le système de balayage.



Figure III-9: Schéma de principe de fonctionnement d'un MEB (document : J.Ruste GN-MEBA)

#### 2. <u>LE SPECTROMETRE A SELECTION D'ENERGIE (EDS)</u>

Dans le cadre de la microanalyse X, deux types de détecteurs sont utilisés : le spectromètre à sélection d'énergie (EDS) et le spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). Le premier est un détecteur à semi-conducteur Silicium-Lithium qui présente l'avantage d'un faible encombrement et d'une utilisation relativement simple, mais qui n'a

pas une aussi bonne résolution énergétique que le second. Le MEB dont nous disposons est équipé d'un détecteur EDS Si(Li) refroidi à l'azote liquide et à fenêtre ultrafine de marque EDAX (figures III-10(a) et (b)). L'avantage de ce dispositif est sa capacité à détecter les éléments légers tels que l'oxygène qui est un composant important des biomatériaux.



Figure III-10: Schéma du système d'acquisition EDAX (a) et schéma de principe de la diode Si(Li) (b)

Le principe du détecteur à semi-conducteur est le suivant : un photon X issu de l'échantillon vient frapper le détecteur. Il est absorbé dans les couches profondes du silicium où il crée un photoélectron. Ce photoélectron engendre alors une ou plusieurs paires électrontrou : un électron de la bande de valence du Si passe dans la bande de conduction et crée un courant détectable tandis que le trou crée une charge positive dans la bande de valence. L'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou est normalement de 1,1eV (valeur de la bande interdite du Si) ; cependant, à cause de différentes pertes énergétiques (excitation des phonons, par exemple), cette énergie moyenne de création est de 3,8 eV.

#### **D.** CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe général de la microanalyse X. Cette méthode nous permet d'obtenir à la fois les concentrations des éléments ainsi que l'épaisseur des revêtements phosphocalciques. Néanmoins, la quantification de ce type d'échantillon pose quelques problèmes ; d'une part, le substrat sur lequel est déposé le film peut présenter des hétérogénéités, et, d'autre part, le film de phosphate de calcium peut présenter de fortes rugosités introduisant des erreurs dans les résultats de calculs.

#### PARTIE I : ELABORATION ET CARACTERISATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM Chapitre III : La microanalyse X quantitative

Dans un premier temps, nous avons cherché à développer une méthodologie de caractérisation des revêtements électrodéposés pour s'affranchir de ces problèmes de rugosité et ainsi vérifier les hypothèses émises sur l'électrodéposition des phosphates de calcium, c'est le travail que nous présentons dans le chapitre suivant.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'hétérogénéité du substrat sur la quantification des revêtements ce qui a abouti à la méthode de quantification que nous proposons dans la seconde partie de ce manuscrit

# CHAPITRE IV : PREMIERE APPROCHE DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS ELECTRODEPOSES.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthodologie de caractérisation que nous avons développée au sein de notre laboratoire afin d'identifier les phosphates de calcium électrodéposés. Cette méthodologie est une première étape dans ce travail de thèse .Elle s'appuie sur la complémentarité entre la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) associées à la microanalyse X. Dans un premier temps, nous expliquerons les difficultés que l'on peut rencontrer lors de la caractérisation par microanalyse X des revêtements prothétiques. Par la suite, nous décrirons les différentes étapes de la méthodologie mise en œuvre. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus concernant l'influence de la densité de courant sur la nature des revêtements électrodéposés.

### A. POSITION DU PROBLEME ET BUT DE L'ETUDE

La microanalyse X est une méthode d'analyse non destructive qui nécessite d'avoir des échantillons parfaitement plans, massifs et homogènes en profondeur.

Suite au développement des échantillons multicouches (notamment dans l'industrie électronique), plusieurs modèles de calculs de concentration et d'épaisseur prenant en compte les différentes couches constituant un matériau ont été développés (par exemple, les modèles XPP et PAP utilisés dans le logiciel STRATAGem). Cependant, le problème de la rugosité en surface du matériau persiste.

#### 1. PROBLEME DE LA RUGOSITE

Lorsqu'un échantillon présente une certaine rugosité (>1µm), l'intensité X des éléments présents peut être fortement perturbée (perte d'intensité X, piégeage d'électrons au sein des rugosités). La figure IV-1 montre différents effets liés à la géométrie de l'échantillon qui peuvent perturber l'émission X.



Figure IV-1: Quelques effets de rugosités sur l'émission X d'après Busch *et al* [50] : (1) cas normal, (2) piégeage d'électrons, (3) absorption partielle ou totale, (4) effet d'inclinaison, (5) limitation du volume d'interaction, (6) émission X induite par réflexion d'électrons

Ces perturbations entraînent des erreurs dans le calcul des concentrations des éléments. Plusieurs méthodes ont été développées pour prendre en compte les effets de rugosité des échantillons massifs ; on pourra notamment citer la méthode du rapport pic sur fond continu (P/B ratio) de Small *et al.* [47], ou la méthode itérative proposée par Russ et Hare [48] pour corriger les effets de variation d'angle d'émergence des photons X et d'absorption d'une surface rugueuse dans le cas d'un modèle de correction ZAF. Busch et Foster [49] ont, quant à eux, essayé de corréler la rugosité d'une surface et la perte d'émission X. Sorbier et al ont utilisé des simulations de Monte-Carlo pour étudier l'influence de la porosité sur l'émission X [50] ; plus récemment, Gauvin et Lifshin ont montré à l'aide de simulation de Monte-Carlo que l'utilisation d'une méthode pic sur fond continu n'est pas toujours applicable dans le cas des échantillons rugueux [51].

Dans le cas d'échantillons stratifiés, outre la rugosité de la surface, d'autres phénomènes peuvent perturber le signal X émis par les éléments du film tels que la fluorescence et la rétrodiffusion dues au substrat. C'est d'ailleurs les problèmes rencontrés lorsqu'il s'agit de caractériser les revêtements prothétiques en particulier les phosphates de calcium.

#### 2. CAS DES PHOSPHATES DE CALCIUM

L'utilisation de la microanalyse X comme seule technique de caractérisation n'est pas suffisante. En effet, l'identification des phosphates de calcium (électrodéposés ou non) se fait principalement par la détermination du rapport de concentration atomique entre le calcium et le phosphore (Ca/P). Ces rapports sont caractéristiques des phosphates de calcium présents dans le matériau. Cependant, dans la plupart des cas l'écart entre deux valeurs Ca/P correspondant à des phosphates de calcium différents est faible ce qui peut amener à des confusions en microanalyse X du fait de la précision de mesure. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation complémentaires telles que la diffraction de rayons X pour identifier les phases présentes dans l'échantillon et les faire correspondre aux valeurs du rapport Ca/P trouvées.

Néanmoins, les intérêts de la microanalyse X quantitative dans la caractérisation des revêtements phosphocalciques sont multiples : elle permet la détermination simultanée des rapports Ca/P et de l'épaisseur des revêtements électrodéposés. De plus associée au MEB, cette technique permet de faire correspondre pour chaque analyse effectuée une morphologie donnée du dépôt.

### 3. <u>But de l'etude</u>

Nous avons cherché à développer une méthodologie de caractérisation des revêtements prothétiques en combinant à la fois le MEB et le MEBT, tous les deux associées à la spectrométrie d'émission X (EDXS); l'intérêt d'une telle combinaison réside dans la complémentarité possible entre ces deux techniques, le MEB-EDXS nous permet d'avoir accès à la morphologie générale, au rapport Ca/P global ainsi qu'à l'épaisseur du revêtement analysé; le MEBT-EDXS nous permet d'avoir accès au rapport Ca/P des structures nanométriques constituant le revêtement.

#### **B.** PRINCIPE DE LA METHODOLOGIE DE CARACTERISATION

Cette méthodologie se déroule en deux étapes : dans un premier temps il s'agit de minimiser les effets de rugosité en effectuant une analyse globale en MEB-EDXS. Pour cela on réalise des acquisitions de spectres X sur de grandes surfaces de l'échantillon. Nous obtenons ainsi une valeur moyenne du rapport Ca/P ainsi qu'une valeur moyenne de l'épaisseur associée à la morphologie du dépôt sur la zone analysée (en électrons secondaires).

Par la suite, des échantillons réalisés dans les mêmes conditions expérimentales sont analysés à l'échelle nanométrique par MEBT-EDXS. L'utilisation du MEBT nécessite que les échantillons soient minces (80 nm à 100 nm d'épaisseur). Pour cela, ils sont enrobés dans une résine puis découpés en fines lamelles à l'ultra-microtome et enfin déposés sur une grille de microscopie en transmission. Dans le cas des phosphates de calcium électrodéposés, la présence du substrat en alliage de titane (TA6V) difficile à amincir (sans altérer le dépôt) nécessite une préparation spéciale. Ceci a été mis en oeuvre au laboratoire par l'un des ingénieurs d'étude du laboratoire, Mme Bouthors. Elle consiste à séparer le substrat du revêtement par choc thermique (voir annexe II) pour ne récupérer que le dépôt qui lui peut être aminci à l'ultra-microtome.

En parallèle à toutes ces caractérisations, nous avons utilisé la diffraction de rayons X pour identifier les phases présentes dans les dépôts et de leur faire correspondre les valeurs de rapports Ca/P trouvées

# C. APPLICATION.

Nous avons utilisé cette méthodologie dans le cadre d'une étude menée sur l'influence de la densité de courant sur les phosphates de calcium électrodéposés afin de confirmer les hypothèses présentées dans le chapitre II.

# 1. MATERIELS ET METHODES

# 1.1.Electrodépostion

Les électrolytes utilisées sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre II à savoir : un mélange contenant 0,042 moles de  $Ca_2(NO_3)_2$  4H20 et 0,125 moles de  $NH_4H_2PO_4$  dont le pH mesuré à 60°C était de 4,4. Les substrats utilisés sont des carrés (10 x 10 x 2 mm) d'alliage de titane (Ti6Al4V) dont la surface a été sablée avec des billes d'alumine afin d'améliorer l'adhérance du dépôt. Il est à noter que les paramètres du sablage à l'alumine ont été optimisés pour éviter toute pollution de la surface du substrat. Avant le dépôt, les substrats ont été nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons. Les dépôts ont été effectués à une densité de courant j = 2, 5 et 10 mA/cm<sup>2</sup> pendant 20 min.

# 1.2.Microscopie électronique à balayage et microanalyse X

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage JEOL JSM 5400LV décrit dans le chapitre III associé au système de microanalyse EDAX. Les dépôts ont été recouvert d'une couche de carbone d'environ 10 nm d'épaisseur afin d'éviter les effets de charges. Nous avons effectué des images en électrons secondaires et des spectres d'émission X sur des zones de 20 x 30  $\mu$ m<sup>2</sup>. Les spectres ont été acquis avec une énergie primaire E<sub>0</sub> de 20 keV et de 30 keV et avec un temps d'acquisition de 180 secondes. Les analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide du logiciel STRATAGem présenté au chapitre III. Pour chaque densité de courant, trois échantillons différents ont été analysés afin de donner une valeur moyenne de rapport Ca/P et de l'épaisseur des revêtements.

#### 1.3.Microscopie électronique à balayage en transmission et microanalyse X

Les analyses ont été réalisées sur un MEBT Philips CM30 associé à un spectromètre à sélection d'énergie de marque EDAX à fenêtre ultrafine. Le principe de fonctionnement de ce microscope est décrit dans l'annexe III. Les coupes ont été réalisées suivant le protocole décrit auparavant, puis déposées sur des grilles de cuivre. Ensuite, elles ont été recouvertes d'une couche de carbone, puis observées à une tension d'accélération de 250 kV. L'acquisition des spectres d'émission X a été réalisée à 100 kV et les analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide de logiciel commercial fourni avec le système d'acquisition. Pour chaque densité de courant, trois échantillons ont été analysés afin de donner une valeur moyenne de rapport Ca/P.

### 1.4.Diffraction de rayons X

La détermination des phases présentes dans le dépôt a été réalisée (en collaboration avec le laboratoire de Dynamique des Transferts aux Interfaces de Reims) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance. Les diffractogrammes ont été enregistrés en mode réflexion  $\theta/2\theta$  dans une gamme d'angles de  $2\theta = 2^{\circ}$  à  $60^{\circ}$  par pas de  $0,02^{\circ}$  et avec un temps d'acquisition de 20s par pas. La longueur d'onde utilisée était celle correspondant à la raie CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =1,54056Å). L'évaluation du taux de cristallinité a été effectuée par estimation d'un pic de phase amorphe qui correspond au fond continu se superposant aux pics caractéristiques de la phase identifiée (à l'aide de fiche de référence JCPDS).

# 2. <u>Resultats experimentaux</u>

# 2.1. Dépôts réalisés avec une densité de courant j = 2mA/cm<sup>2</sup>

Les figures IV-2(a) et (b) montrent la morphologie des revêtements obtenus avec une densité de courant  $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ . Deux types de morphologies sont visibles dans ce dépôt : des aiguilles d'environ 2 µm de large et 10 µm de long qui forment des zones relativement homogènes et des sphères dont le diamètre est d'environ 1 µm et qui forment des amas assez hétérogènes.



Figure IV-2: Images MEB d'un dépôt réalisé à 2 mA/cm<sup>2</sup> avec (a) des aiguilles (x3500) et (b) des sphères (x3500) et correspondant aux zones analysées par microanalyse X



Figure IV-3: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 2 mA/cm<sup>2</sup> (a) vue globale (b) détail sur amas denses d'aiguilles et (c) détail sur amas de sphères

Ces deux morphologies se retrouvent dans les clichés MEBT de la figure IV-3(a). On constate que l'on a bien deux zones différentes où l'une semble contenir des amas denses d'aiguilles (figure IV-3(b)) et l'autre des amas de sphères (figure IV-3(c)).

	MEB		MEBT
	Rapport Ca/P	Epaisseur (en µm)	Rapport Ca/P
Zones d'aiguilles	$1,37 \pm 0,09$	2,4	$1,38 \pm 0,09$
Zones de sphères	$1,36 \pm 0,04$	8,2	$1,33 \pm 0,07$

Les analyses au MEB et MEBT donnent les valeurs suivantes (tableau IV-1) :

Tableau IV-1 : Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 2 mA/cm<sup>2</sup>

A partir de ces valeurs, on peut penser que le phosphate de calcium élaboré à une densité de courant  $j = 2mA/cm^2$  est un phosphate octocalcique de rapport Ca/P=1,33, se présentant sous deux formes différentes : une forme cristalline (constituée par les aiguilles) et une forme amorphe que l'on notera OCPam [52] dont le rapport Ca/P est identique à l'OCP. Cette phase est constituée de sphères qui d'après Elliot [15] sont caractéristiques d'une phase amorphe. La présence d'OCP a été confirmée par le diffractogramme représenté dans la figure IV-4 où l'on voit clairement la présence d'un pic caractéristique en  $2\theta = 4,7^{\circ}$  correspondant au plan (010) (fiche JCPDS n°26-1056)



Figure IV-4 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 2 mA/cm<sup>2</sup>

La présence d'un élargissement des pics autour de  $2\theta=32^{\circ}$  indique l'existence d'une phase amorphe, par ailleurs, le taux de cristallinité estimé à partir de ces pics correspondant respectivement aux plans (260),  $(2\overline{4}1)$  ( $\overline{1}\overline{4}2$ ) est d'environ 48%.

# 2.2. Dépôts réalisés avec une densité de courant j = 5mA/cm<sup>2</sup>

Les figures IV-5(a) et (b) montrent la morphologie des revêtements obtenus à une densité de courant  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ . Là encore, deux types de morphologies sont visibles dans ce dépôt : des aiguilles plus denses et moins longues (environ 1 µm) que dans le cas des dépôts réalisés à  $j = 2 \text{ mA/cm}^2$  et qui forment des zones relativement homogènes et des sphères dont le diamètre varie de 300 à 500 nm et qui forment des amas assez hétérogènes.

Ces deux types de morphologies sont parfaitement visibles sur les clichés MEBT de la figure IV-6. On constate que l'on a bien deux zones différentes où l'une semble contenir des amas d'aiguilles (figure IV-6(b)) et l'autre des amas de sphères (figure IV-6(c)).



Figure IV-5: Images MEB d'un dépôt réalisé à 5mA/cm<sup>2</sup> avec (a) des aiguilles (x3500) et (b) des sphères (x3500) et correspondant aux zones analysées par microanalyse X

	MEB		MEBT
	Rapport Ca/P	Epaisseur (en µm)	Rapport Ca/P
Zones d'aiguilles	$1,\!48 \pm 0,\!10$	1,9	$1,\!48 \pm 0,\!09$
Zones de sphères	$1,51 \pm 0,09$	8,2	$1{,}46\pm0{,}08$

Les analyses au MEB et MEBT donne les valeurs suivantes (tableau IV-2) :

Tableau IV-2: Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 5mA/cm<sup>2</sup>

Le phosphate de calcium élaboré à une densité de courant  $j = 5mA/cm^2$  présente des valeurs de rapport Ca/P correspondant à une hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA). Comme dans le cas des dépôts précédents, les deux morphologies peuvent être identifiées à

une forme cristalline (constituée par les aiguilles) et à une forme amorphe (constituée par les sphères).



Figure IV-6: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm<sup>2</sup> (a) vue globale (b) détail sur aiguilles et (c) détail sur sphères

Cette hypothèse est confirmée par le diffractogramme de la figure IV-7 où l'on peut voir les pics caractéristiques en  $2\theta = 25,8^{\circ}-31,6-32,1^{\circ}$  et  $34^{\circ}$  d'une CDHA de rapport Ca/P=1,48 (d'après la référence JCPDS n°82-1943). La présence de la phase amorphe apparaît au niveau de l'élargissement des pics de diffraction ; par ailleurs, le taux de cristallinité estimé à partir de ces pics correspondant respectivement aux plans (211), (112), (300) et (202) est de 42%.



Figure IV-7 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm<sup>2</sup>

# 2.3. Dépôts réalisés avec une densité de courant j = 10mA/cm<sup>2</sup>

Contrairement aux précédent dépôts, les dépôts réalisés à 10 mA/cm<sup>2</sup> ne présentent qu'un seul type de morphologie (figures IV-8) : des sphères dont le diamètre varie de 300 à 400nm et que l'on retrouve sur les clichés MEBT de la figure IV-9.



Figure IV-8 : Images MEB d'un dépôt réalisé à j = 10 mA/cm<sup>2</sup> avec (a) des sphères (x3500) et (b) détail sur sphères (x10000)

Les analyses par MEB et MEBT sont données dans le tableau suivant (tableau IV-	3):
--	-----

	MEB		MEBT
	Rapport Ca/P	Epaisseur (en µm)	Rapport Ca/P
Zones de sphères	$1,50 \pm 0,09$	9,3	$1,46 \pm 0,09$

Tableau IV-3 : Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 10 mA/cm<sup>2</sup>



Figure IV-9: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 10mA/cm<sup>2</sup> (a) vue globale (b) détails sur sphères

Comme dans le cas des dépôts réalisés à  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ , le phosphate de calcium élaboré à une densité de courant  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  présente des valeurs de rapport Ca/P correspondant à une hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA). Néanmoins, le diffractogramme de la figure IV-10 ainsi que la présence d'un seul type de morphologie observable laisse à penser que l'hydroxyapatite déficitaire en calcium est majoritairement présente sous la forme d'une phase amorphe. Le taux de cristallinité estimé à partir de ces pics correspondant respectivement aux plans (211), (112), (300) et (202) est de 35%.



Figure IV-10 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 10mA/cm<sup>2</sup>

#### 2.4.Remarque :

Sur chacun des diffractogrammes présentés, on peut constater la présence de pics caractéristiques d'une phase correspondant à de la calcite (CaCO<sub>3</sub>). Cette phase se présente sous forme de cristaux cubique recouverts de sphères de phosphate de calcium (figures IV-11).



Figure IV-11: Images MEB des cristaux de calcite dans un dépôt réalisé à 5mA/cm<sup>2</sup> (a) Vue globale (x1500) et (b) détail sur les cristaux (x5000)

La formation de ces cristaux est due principalement à la présence d'ions carbonate dans la solution. Il est possible d'éviter cette pollution en nébulisant un flux continu de  $N_2$ dans la cellule d'électrodéposition [20]. Par ailleurs, la présence de calcite au sein des dépôts ne posait pas de problème lorsqu'ils sont au contact des cellules comme nous l'avons montré dans une étude de biocompatibilité des revêtements électrodéposés [53].

De plus, au contact d'un milieu biologique tel que le DMEM, ces cristaux disparaissent pour éventuellement se transformer en phosphates de calcium comme le montre par exemple le diffractogramme de la figure IV-12.



Figure IV-12 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm² après 7 jours de mise au contact de DMEM

#### 3. **DISCUSSION**

Bien que les phosphates de calcium électrodéposés présentent des rugosités et des variations d'épaisseur assez importantes, la méthodologie aboutit à de bons résultats.

A partir des analyses effectuées par MEB-EDXS, elle nous permet d'obtenir des valeurs globales de rapport Ca/P et d'épaisseur du revêtement associées à une morphologie donnée ; et, à partir des analyses faites par MEBT-EDXS, nous pouvons vérifier la cohérence des résultats de rapports Ca/P par une analyse locale sur les structures internes constituant le revêtement (sphères ou aiguilles).

Par exemple, pour une densité de courant de  $j = 2mA/cm^2$  nous obtenons des valeurs moyennes de rapport Ca/P sur les zones constituées d'aiguilles et celles constituées de sphères qui sont respectivement de 1,37 et 1,36. Les analyses locales effectuées au MEBT donnent des valeurs de 1,33 (sur les aiguilles) et de 1,38 (sur les sphères) en bon accord avec les analyses effectuées au MEB.

Concernant l'influence de la densité de courant sur la nature des phosphates de calcium électrodéposés, nous pouvons constater que les hypothèses émises dans le chapitre II, à partir des courbes de chronopotentiométrie et des réactions chimiques possibles sont vérifiées.

Densité de courant utilisée	Phosphate de calcium électrodéposé
2 mA/cm <sup>2</sup>	Phosphate de octocalcique (OCP)
5 mA/cm <sup>2</sup>	Hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA)
10 mA/cm <sup>2</sup>	Hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA)

Ainsi, à une température de 60°C, nous obtenons les phosphates de calcium suivants :

### 3.1.Influence de la densité de courant sur la phase amorphe

Outre son effet sur la nature des phosphates de calcium électrodéposé, la densité de courant semble aussi jouer un rôle sur la quantité de phase amorphe présente au sein du dépôt. Plus la densité de courant est grande, plus la quantité de phase amorphe est importante. En effet, lorsque la densité de courant est élevée, les forces électrostatiques mises en jeu sont importantes ce qui augmente la vitesse de déposition des ions. Ceci peut affecter le placement des ions au sein de la structure cristalline et entraîner la formation d'une phase amorphe se présentant sous la forme de petites sphères.

# 3.2. Influence de la densité de courant sur l'épaisseur

D'après Zhitomirsky, l'électrodéposition des céramiques obéit à la loi de Faraday, c'est à dire que l'épaisseur du dépôt dépend à la fois de la densité de courant et du temps de dépôt. Or, dans notre cas les épaisseurs obtenues sont sensiblement identiques quelle que soit la densité de courant utilisée car outre la loi de Faraday plusieurs autres processus interviennent pendant l'électrodéposition (précipitation, réactions acido-basiques). Le phosphate de calcium est un matériau mauvais conducteur : au-delà d'une certaine épaisseur, la résistivité du revêtement intervient et limite la formation des ions HO'. Il en découle une baisse du pH au niveau de la cathode entraînant une diminution de la quantité de phosphate de calcium électrodéposé. Ainsi, au-delà d'un certain temps, le revêtement atteint une épaisseur limite pour laquelle la densité de courant n'a plus d'influence. L'épaisseur ne dépendra alors que du degré de porosité du revêtement permettant encore la formation des ions OH et leur déplacement vers la surface du revêtement.

Quant aux différences d'épaisseurs constatées entre les zones avec aiguilles et les zones avec sphères dans les dépôts réalisés à 2 et 5 mA/cm<sup>2</sup>, elles peuvent s'expliquer par la formation de bulles d'hydrogène, limitant la croissance du dépôt en certains endroits.

# **D.** CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les problèmes associés à la caractérisation des revêtements prothétiques par microanalyse X et nous avons utilisé une nouvelle méthodologie alliant le microscope électronique à balayage et le microscope électronique à balayage en transmission tous deux associés à la microanalyse X pour déterminer la nature, l'épaisseur et la morphologie des revêtements phosphocalciques électrodéposés.

Nous avons appliqué cette méthodologie dans le cadre d'une étude menée sur l'influence de la densité de courant lors de l'électrodéposition des phosphates de calcium sur substrat de Ti6Al4V. Nous avons montré que la densité de courant joue principalement sur la vitesse de dépôt, sur la nature des phosphates de calcium et sur la quantité de phase amorphe présente dans le dépôt. Cette étude nous a aussi permis de vérifier les hypothèses émises concernant les réactions intervenant lors de l'électrodéposition.

Cette méthodologie basée sur la complémentarité des études en MEB et MEBT est très intéressante pour l'étude des phosphates de calcium électrodéposés car, au-delà de la microanalyse X, on peut utiliser d'autres méthodes d'analyse associées au MEBT. Par exemple la diffraction électronique nous permettrait d'avoir une analyse plus précise de la structure cristalline des éléments constituant le dépôt.

# **CONCLUSIONS DE LA PARTIE I**

Dans cette première partie nous avons présenté les biomatériaux en nous intéressant principalement aux phosphates de calcium sous forme de revêtements prothétiques ainsi qu'aux méthodes d'élaboration de ces matériaux. Au laboratoire, l'électrodéposition est la technique qui est utilisée pour réaliser ces revêtements phosphocalciques. Nous avons décrit les principes de l'électrodéposition des phosphates de calcium à travers différentes hypothèses émises sur les réactions chimiques et électrochimiques qui ont lieu lors d'un dépôt.

Par la suite, nous avons présenté la microanalyse X associée au microscope électronique à balayage. Nous avons évoqué les problèmes associés à la caractérisation des revêtements prothétiques (stratification, rugosité) et nous avons décrit le développement méthodologique que nous avons mis en œuvre pour minimiser ces problèmes. Cette méthodologie nous a servi pour mener une étude sur l'influence de la densité de courant lors de l'électrodéposition des revêtements phosphocalciques et nous avons ainsi pu confirmer les hypothèses émises sur la formation des phosphates de calcium.

Ces études ont montré que les revêtements électrodéposés sont assez hétérogènes, or, d'un point de vue médical, il est préférable d'avoir un revêtement le plus uniforme possible en composition chimique et en épaisseur. Ainsi, l'amélioration des revêtements élaborés par électrodéposition va de pair avec une méthode permettant de vérifier l'homogénéité des dépôts. La cartographie quantitative des éléments par microanalyse X s'avère être un outil très intéressant car elle permet d'effectuer des analyses quantitatives multiples sur de grandes zones du revêtement. Mais cette technique se heurte à deux problèmes majeurs :

- Elle nécessite l'utilisation d'une sonde fixe permettant l'analyse point par point et, dans ce cas, la méthode consistant à globaliser les effets de rugosités ne peut plus s'appliquer.
- Elle nécessite de donner plusieurs descriptions de l'échantillon pour la procédure de quantification lorsque le substrat est hétérogène. De plus, dans certains cas, on peut ne pas avoir accès à ces descriptions.

Ainsi, dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la cartographie quantitative des revêtements superficiels par microanalyse X dans le cas de substrat hétérogène à travers le développement d'un algorithme de quantification. Et, dans la dernière partie, nous présenterons certaines pistes permettant d'envisager la cartographie quantitative de revêtements rugueux.

# PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES

# **INTRODUCTION DE LA PARTIE II**

Cette seconde partie porte sur la cartographie quantitative de film mince sur substrat hétérogène en microanalyse X. Elle se divise en quatre chapitres :

Le chapitre I illustre les problèmes de quantification associés à l'hétérogénéité du substrat lorsque l'on utilise un logiciel commercial. Pour cela, différents systèmes de film minces sur substrats hétérogènes ont été modélisés à l'aide de STRATAGem et du logiciel de simulation de trajectoire électronique CASINO.

Le chapitre II présente un algorithme de quantification appelé « TF\_Quantif » que nous proposons pour tenir compte des effets dus aux hétérogénéités du substrat pendant l'analyse. Cet algorithme est issu du modèle de correction appelé « Formalisme Auger » dont nous rappellerons le principe et les développements qui y ont été apportés ces quinze dernières années.

Dans le chapitre III, nous signalons les limites d'application de ce modèle de correction à travers une étude théorique portant sur la relation entre l'intensité du signal X émis par le film et son épaisseur.

Enfin, dans le chapitre IV, nous présentons les développements instrumentaux pour l'application du nouvel algorithme ainsi que les développements logiciels issus de TF\_Quantif : TF\_QLine et TF\_QMap. Ces logiciels sont destinés à la réalisation de profils et de cartographies quantitatives de films minces sur substrats hétérogènes. Enfin, les résultats d'application de ces logiciels sur des échantillons "académiques" et un revêtement phosphocalcique ont été comparés à ceux obtenus par STRATAMap, un logiciel que nous avons développé à partir de STRATAGem.

# CHAPITRE I : INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DU SUBSTRAT SUR L'EMISSION X ET ERREURS DE QUANTIFICATIONS ASSOCIEES.

# **A. INTRODUCTION**

L'hypothèse fondamentale de la microanalyse X est que la variation du signal X émis est directement relié à la variation des concentrations des éléments constituant l'échantillon et, dans le cas d'échantillons stratifiés, cette variation des concentrations peut aussi être associée à une variation d'épaisseur du ou des films analysés.

Les différents modèles de corrections (X-Phi, PAP, XPP) qui s'appliquent aux films minces nécessitent une description détaillée de la structure de l'échantillon (nombre de couches constituant l'échantillon à analyser, ordre de ces couches, nombre et la nature des éléments présents dans chaque couche). Dans le cas du modèle PAP (utilisé dans STRATAGem), la fonction  $\phi(\rho z)$  est calculée pour chacun des éléments analysés à partir de la description complète de l'échantillon. Cette description permet de pondérer la fonction  $\phi(\rho z)$  d'un élément du film en fonction des autres constituants de l'échantillon en utilisant les lois de pondérations définies dans la première partie.



Figure I-1: Evolution de la fonction φ(pz) calculée par STRATAGem à 20keV pour la raie Ni Kα en fonction de la structure de l'échantillon

Par exemple, la figure I-1 montre que la fonction  $\phi(\rho z)$  diffère suivant la description de l'échantillon. La présence d'une couche d'or entraîne une augmentation du nombre d'ionisations au niveau de la couche de Ni-Cu. Il apparaît évident qu'une mauvaise description de l'échantillon aboutira à une erreur (plus ou moins grande) de la quantification.



Figure I-2: Cartographie qualitative d'un substrat de TA6V à 20keV : (a) Al Kα, (b) Ti Kα

Or, effectuer une cartographie quantitative d'un film mince revient à faire une quantification locale des éléments et de l'épaisseur de chaque couche constituant l'échantillon en utilisant pour chaque point analysé une description donnée de l'échantillon. On peut donc s'attendre à devoir donner plusieurs descriptions de l'échantillon ce qui peut s'avérer difficile.

Par exemple, dans le cas de la cartographie quantitative des revêtements phosphocalciques, la structure globale de l'échantillon reste la même (un film mince de phosphate de calcium sur un substrat) mais, localement, la composition du substrat (un alliage de titane TA6V) peut varier, comme le montrent les cartographies qualitatives de la figure I-2.

La présence d'amas d'aluminium a pour effet d'induire une variation de l'émission X du calcium (figure I-3) et du phosphore.

Afin de mieux évaluer les effets des ces hétérogénéités sur la quantification des revêtements (concentrations et épaisseur), nous avons modélisé différents systèmes de films sur substrat hétérogène en calculant, à l'aide de STRATAGem, les rapports d'intensité X théoriques :  $\frac{I_{éch}^{X}}{I_{tém}^{X}}$  avec  $I_{éch}^{X}$  l'intensité du signal X émis par un élément du film et  $I_{tém}^{X}$ , l'intensité du signal X émis par le même élément du témoin massif..



Figure I-3 : Evolution de la fonction  $\phi(\rho z)$  pour la raie Ca K $\alpha$ à 20keV en fonction de deux substrats (Al et Ti)

# **B.** MISE EN EVIDENCE DES EFFETS D'HETEROGENEITE

#### 1. CAS D'UN FILM MONO-ÉLÉMENT

Nous avons considéré un échantillon constitué d'une couche d'aluminium de 40 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium. Pour modéliser l'hétérogénéité du substrat, nous avons calculé des rapports d'intensité (par rapport à un témoin d'aluminium massif) à l'aide de STRATAGem en considérant une couche intermédiaire d'épaisseur variable et de composition variable entre le film et le substrat. Nous avons modélisé neuf systèmes en considérant trois compositions (C, Ge et W) et trois épaisseurs différentes (100, 500 et 1000 nm).

La figure I-4 montre les valeurs des rapports d'intensité obtenus. La 1<sup>ère</sup> colonne correspond à l'échantillon de référence (Al(40nm)/Si) et la 2<sup>ème</sup> colonne correspond à la valeur du rapport d'intensité calculé par STRATAGem pour chaque système.



Figure I-4: Schéma de l'échantillon et rapports d'intensités simulés pour la raie Al Kα à 30keV. La colonne de gauche correspond au rapport d'intensité théorique de la raie Al Kα sans hétérogénéité.

Comme on peut le constater, la nature et l'épaisseur de la couche intermédiaire a une influence directe sur l'émission X. De manière générale, plus l'élément constituant cette couche est léger, plus on perd en intensité X ; à l'inverse, plus l'élément est lourd et plus on gagne en intensité X. L'effet est d'autant plus important que la couche intermédiaire est épaisse. Cette couche intermédiaire qui joue le rôle d'hétérogénéité dans notre modélisation influe sur deux effets distincts associés à l'émission X : la rétrodiffusion des électrons incidents et la fluorescence. La figure I-5 montre l'évolution du coefficient de rétrodiffusion pour les différents systèmes modélisés. La 1<sup>ère</sup> colonne correspond à l'échantillon de référence (Al(40nm)/Si), la 2ème colonne correspond, pour chaque système, à la valeur du coefficient de rétrodiffusion calculée à l'aide d'un logiciel de simulation de trajectoires électroniques appelé CASINO [54, 55, 56].


Figure I-5: Valeurs du coefficient de rétrodiffusion à 30keV en fonction de la nature et de l'épaisseur de l'hétérogénéité. La colonne de gauche correspond à la valeur du coefficient de rétrodiffusion sans hétérogénéité

On retrouve ici la même variation que celle des rapports d'intensité X. Plus l'élément est léger, plus le coefficient de rétrodiffusion diminue. Inversement, plus l'élément est lourd et plus le coefficient de rétrodiffusion augmente. L'épaisseur de la couche intermédiaire ne fait qu'amplifier le phénomène. Le renforcement (ou la perte) de signal X est directement lié aux électrons rétrodiffusés par les couches intermédiaires de l'échantillon.

Cependant, dans le cas du système Al/Ge(100)/Si, on peut remarquer que le rapport d'intensité (figure I-4) est inférieur au système de référence Al/Si bien que le coefficient de rétrodiffusion augmente. Pour ce système, la variation d'intensité X ne peut pas s'expliquer seulement par une variation du coefficient de rétrodiffusion, mais aussi par le phénomène de fluorescence. En effet, le système Al/Si est un système où la fluorescence due au substrat de silicium est très importante (le renforcement du signal X de la raie Al K $\alpha$  à 20kV est d' environ 49%); dans le système Al/Ge(100)/Si, la couche de germanium fait que cette fluorescence est beaucoup plus faible (environ 8%) Par conséquent, ceci entraîne une diminution du rapport d'intensité qui n'est pas compensée par la faible augmentation du coefficient de rétrodiffusion induite par la couche de 100 nm de germanium.

#### 1.1.Calcul des épaisseurs

Les rapports d'intensités modélisés à 10, 20 et 30 keV ont été utilisés pour calculer les épaisseurs du film d'aluminium Les calculs ont été effectués sans prendre en compte la présence de la couche intermédiaire dans la description de l'échantillon (ceci permet de se placer dans le contexte d'une analyse expérimentale où l'on ne connait pas à priori la variation de la composition de substrat).

Le tableau I-1 présente le résultat de ces calculs. Comme on peut le constater, les épaisseurs obtenues s'écartent sensiblement de la valeur de référence (40 nm) et l'erreur est d'autant plus grande que l'élément est lourd et/ou la couche intermédiaire épaisse.

La présence d'éléments inconnus ou d'une variation locale de la composition du substrat entraîne une modification de l'intensité X qui influe directement sur les calculs effectués par les logiciels de quantification. En effet, le calcul de la fonction  $\phi(\rho z)$  s'effectue en prenant en compte la description complète de l'échantillon ; or, dans le cas présent, le substrat tel qu'il est décrit ne permet pas de faire correspondre les rapports d'intensités expérimentaux aux rapports attendus. La procédure itérative fait donc varier l'épaisseur du film afin d'arriver à un résultat.

	Engineeur geleulée en propert
	Epaisseur calculee en prenant
Systeme reel	Al/Si sans le signal du substrat
	(en nm)
Al(40nm)/C(100nm)/Si	38,4
Al(40nm)/C(500nm)/Si	35
Al(40nm)/C(1000nm)/Si	33
Al(40nm)/Ge(100nm)/Si	42.2
	47.2
AI(401111)/Ge(5001111)/SI	47,2
Al(40nm)/Ge(1000nm)/Si	48,9
AI(40nm)/W(100nm)/Si	58
AI(40nm)/W(500nm)/Si	63,7
Al(40nm)/W(1000nm)/Si	64,4

Tableau I-1: Calcul des épaisseurs effectué par STRATAGem

#### 1.2.Remarque :

Les calculs ont été effectués sans prendre en compte le signal X émis par le substrat. En effet, STRATAGem permet d'effectuer la quantification du revêtement de deux manières différentes : soit en prenant en compte le signal du substrat soit en ne le prenant pas en compte. Dans le premier cas, le logiciel utilise les rapports d'intensité du substrat pour effectuer une meilleure estimation de l'épaisseur massique du film [47]. Mais la présence d'une hétérogénéité (ici la couche intermédiaire) aura une influence significative sur les résultats surtout si celle-ci est composée d'éléments lourds et/ou possède des dimensions importantes. A titre d'exemple, en utilisant le signal du substrat dans le cas le du système Al/W(1000nm)/Si, on obtient une épaisseur de la couche d'aluminium supérieure à 900 nm !! Dans le second cas, on limite l'influence de l'hétérogénéité car l'épaisseur est évaluée directement à partir des rapports d'intensité du revêtement.

Expérimentalement, il est évident que la variation du signal X du substrat doit alerter et nous inciter à chercher une description adéquate de l'échantillon; néanmoins, cette démarche peut s'avérer laborieuse voire impossible si l'on considère un cartographie où plusieurs descriptions de l'échantillon seront nécessaires.

#### 2. CAS D'UN FILM BI-ELEMENTS

L'hétérogénéité du substrat peut introduire des erreurs dans la détermination des épaisseurs d'un film mince constitué d'un seul élément, qu'en est-il lorsque l'on cherche à déterminer l'épaisseur et les concentrations d'un film mince multi-éléments ?

Nous avons utilisé la même démarche que précédemment en considérant un alliage constitué d'un élément léger et d'un élément lourd afin de mettre en évidence les variations possibles d'intensités X de chacun de ces éléments en fonction de la nature du substrat et les erreurs dans les calculs de concentrations et /ou d'épaisseur que cela pouvait entraîner.

Nous avons donc modélisé les rapports d'intensité à l'aide de STRATAGem en considérant un film constitué d'un alliage d'aluminium-étain (50/50 en concentration massique) déposé sur les neuf types de substrats décrits précédemment (trois éléments : C, Ge et W et trois épaisseurs : 100, 500 et 1000 nm). Les figures I-6a et I-6b montrent respectivement les rapports d'intensités simulés pour la raie Al K $\alpha$  et la raie Sn L $\alpha$  à 30 keV. Dans chacun des deux graphiques, la colonne de gauche correspond au rapport d'intensité simulé pour le système AlSn/Si.



Figure I-6 : Rapports d'intensités simulés à 30 keV pour (a) Al Ka et (b) Sn La.

On retrouve sensiblement les mêmes effets que dans l'exemple précédent et ceci se retrouve également dans l'évolution du coefficient de rétrodiffusion (figure I-7).

Dans le cas du système AlSn/Ge(100)/Si, on peut remarquer que le rapport d'intensité de la raie Al K $\alpha$  calculé est inférieur au système AlSn/Si de référence. En effet, la couche intermédiaire de germanium atténue sensiblement la raie Si K $\alpha$  du substrat et limite ainsi la fluorescence de la raie Al K $\alpha$ . Ce n'est pas le cas de la raie Sn L $\alpha$  pour laquelle la fluorescence caractéristique n'existe pas.



Figure I-7 : Valeur du coefficient de rétrodiffusion à 30 keV

#### 2.1. Calcul des épaisseurs et des concentrations

Nous avons calculé les concentrations et les épaisseurs par STRATAGem en utilisant les rapports d'intensités théoriques présentés dans les figures I-6a et I-6b avec trois énergies différentes (10, 20 et 30 keV).

Le tableau I-2 présente les épaisseurs et les concentrations calculées pour chacun des systèmes étudiés. On peut constater que les valeurs de concentrations obtenues sont proches des valeurs nominales ; par contre, l'épaisseur évolue fortement. En effet, la rétrodiffusion des électrons incidents influe de la même manière sur l'émission X des deux éléments présents dans le film. Il en résulte que l'évolution des rapports d'intensité de chacun des éléments est la même, ce qui explique que les concentrations des éléments sont peu affectées par la variation du substrat ; par contre, l'augmentation ou la diminution globale des rapports d'intensité se traduit par une augmentation ou une diminution de l'épaisseur calculée.

Système réel	% concentration massique Al	% concentration massique Sn	Epaisseur (en nm)
AISn(40nm)/C(100nm)/Si	49,36	50,64	38,6
AISn(40nm)/C(500nm)/Si	48,83	51,17	35,6
AlSn(40nm)/C(1000nm)/Si	48,34	51,66	34,1
AlSn(40nm)/Ge(100nm)/Si	49,33	50,67	42,4
AlSn(40nm)/Ge(500nm)/Si	49,07	50,93	57,2
AISn(40nm)/Ge(1000nm)/Si	48,96	51,04	49,2
AISn(40nm)/W(100nm)/Si	49,7	50,3	57,2
AISn(40nm)/W(500nm)/Si	49,89	50,11	63,3
AISn(40nm)/W(1000nm)/Si	49,96	50,04	63,8

Tableau I-2: Résultats de calculs des concentrations et de l'épaisseur du film de AlSn par STRATAGem

#### 2.2. Remarque :

La concentration de l'aluminium est toujours légèrement sous-estimée par rapport à la valeur nominale bien que la rétrodiffusion ait le même effet sur les deux éléments du film. Ceci est dû à la surestimation par le logiciel du facteur de fluorescence de l'aluminium à cause de l'absence de la couche intermédiaire dans la description de l'échantillon.

#### **C.** CONCLUSION

L'hétérogénéité du substrat traduit par une modification locale de la rétrodiffusion et parfois par une variation locale de la fluorescence. Chacune des ces variations peut introduire respectivement : une erreur sur l'épaisseur du film et une erreur (peut-être moins importante) sur les concentrations de ses éléments.

La rétrodiffusion associée à la présence d'une couche intermédiaire inconnue influe sur l'émission X de l'ensemble des éléments constitutifs du film. Or la détermination de l'épaisseur est directement reliée à l'émission X de tous les éléments du film ; ainsi, plus le signal est important (par exemple, présence d'un élément lourd dans le substrat), et plus l'épaisseur calculée est grande. Dans le cas d'une variation locale due à la fluorescence (par exemple, changement de la structure de l'échantillon), les rapports d'intensités des différents éléments ne sont pas tous affectés de la même manière.

Ces erreurs sont directement reliées à la description de l'échantillon. Ainsi, dans le cas d'échantillons dont la structure n'est pas parfaitement connue, les logiciels de quantification actuels vont se trouver limités (car ils nécessitent une description complète de l'échantillon). Il est toujours possible d'envisager un traitement des données avant et/ou après l'acquisition d'une cartographie afin de s'assurer que l'on a bien une description adéquate de l'échantillon analysé. Néanmoins, ce type de méthode peut considérablement allonger les temps d'analyse surtout si plusieurs descriptions de l'échantillon sont nécessaires. D'autre part, une fois les différentes descriptions de l'échantillon trouvées et tous les éléments présents identifiés, il faut disposer (dans le pire des cas) d'autant de témoins que d'éléments identifiés.

Ainsi, nous proposons, dans le travail qui suit, une méthode de quantification plus simple qui peut être appliquée pour réaliser des cartographies quantitatives de films minces en microanalyse X. Cette méthode s'appuie sur un nouvel algorithme de quantification appelé "TF\_Quantif". Cet algorithme est issu du développement d'un modèle de correction de rétrodiffusion appelé "Formalisme Auger" qui consiste à prendre en compte l'hétérogénéité du substrat par une mesure directe du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ . Dans le chapitre suivant, nous rappellerons les bases de ce modèle de correction ainsi que les développements qui y ont été apportés au cours de ces dernières années ; puis, nous détaillerons l'algorithme que nous avons développé.

### CHAPITRE II : TF\_QUANTIF : UN MODELE DE QUANTIFICATION DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES

Dans ce chapitre nous présentons la méthode que nous préconisons pour réaliser des cartographies quantitatives de films minces sur substrat hétérogène. Cette méthode s'appuie sur un modèle de correction appelé "Formalisme Auger" [57, 58, 59]. Ce modèle a été mis au point il y a une quinzaine d'années pour la mesure des épaisseurs de revêtements minces mono-éléments par microanalyse X. Par la suite, il a été appliqué avec succès dans le cas des cartographies d'épaisseurs de revêtements mono-éléments. Et récemment, un algorithme a été développé pour quantifier les revêtements multi-éléments d'épaisseur connue [60]. Le but de notre travail est d'établir un nouvel algorithme de quantification pour pouvoir déterminer simultanément les concentrations et l'épaisseur d'un revêtement superficiel.

Dans ce chapitre, nous rappelons les bases théoriques du "Formalisme Auger" puis nous présentons les développements que nous y avons apportés et qui ont abouti à l'algorithme de quantification appelé "TF\_Quantif". Par la suite, nous l'appliquons aux différents cas de films minces sur substrats hétérogènes étudiés dans le chapitre précédent.

#### A. ASPECTS THEORIQUES (ET HISTORIQUES) DU FORMALISME AUGER

Le Formalisme Auger s'appuie sur le parallèle que l'on peut faire entre la spectroscopie Auger et la microanalyse X. En effet, comme on l'a vu dans la partie I (chapitre III), l'ionisation d'un niveau atomique profond par un faisceau d'électrons incident est suivie d'un processus de désexcitation donnant naissance, soit à un photon X, soit à un électron Auger. Dans le cas de la microanalyse X, on collecte les photons X émis tandis que dans le cas de la spectroscopie Auger, on collecte les électrons Auger.

La section efficace d'ionisation étant la même pour ces deux techniques et les processus d'émission X et Auger étant complémentaires, Cazaux *et al* [58] ont cherché à appliquer les concepts de la spectroscopie Auger à la microanalyse X des films minces et à établir une nouvelle expression de l'intensité X à partir de l'expression de l'intensité Auger.

### 1. <u>PRINCIPE DE BASE DU FORMALISME AUGER : CORRELATION EMISSION X - EMISSION</u> <u>AUGER</u>

L'intensité du signal Auger  $dI_A(A)$  associée à un élément A de concentration  $C_A$  et située à une profondeur proche de la surface comprise entre z et z+dz est donnée par [58] :

$$dI_{A}(A) = I_{0} N_{0} T_{A} a_{ijk} C_{A} Q_{A} (1+R_{A/S}) dz e^{-\frac{z}{\lambda \sin(\theta)}}$$
(1)

où  $N_0$  est la densité atomique de l'élément A (~5·10<sup>22</sup> at/cm<sup>3</sup>), Q<sub>A</sub> est la section efficace d'ionisation, R<sub>A/S</sub> le facteur de rétrodiffusion de l'émission Auger (décrivant le renforcement du signal Auger de l'élément A par les électrons rétrodiffusés), a<sub>ijk</sub> le rendement Auger, T<sub>A</sub> est l'efficacité de détection de l'analyseur et le terme dans l'exponentielle traduit l'atténuation des électrons Auger générés à la profondeur z (avec  $\lambda$ , la longueur d'atténuation et  $\theta$ , l'angle d'émergence par rapport au détecteur).

Dans le cas de la microanalyse X, on peut exprimer l'intensité X du signal émis par l'expression suivante :

$$dI_{X}(A) = I_{0} N_{0} T_{X} \omega_{ij} C_{A} Q_{A} \phi(\rho z) d(\rho z) e^{-\left(\frac{\mu}{\rho} \frac{\rho z}{\sin(\theta)}\right)}$$
(2)

où  $N_0$  est la densité atomique de l'élément A (~5·10<sup>22</sup> at/cm<sup>3</sup>), Q<sub>A</sub> est la section efficace d'ionisation,  $\phi(\rho z)$  la fonction d'ionisation,  $\omega_{ij}$  le rendement d'émission X, T<sub>X</sub> est l'efficacité de détection de l'analyseur et le terme dans l'exponentielle traduit l'atténuation des photons générés à la profondeur massique  $\rho z$  (avec  $\frac{\mu}{\rho}$ , le coefficient d'absorption massique et  $\theta$ , l'angle d'émergence par rapport au détecteur).

Les expressions (1) et (2) ont la même forme et on peut établir directement une correspondance entre les différents termes de ces expressions. On peut ainsi replacer dans l'expression (1) :  $a_{ijk}$  par  $\omega_{ij}$ ,  $T_A$  par  $T_X$ , la profondeur z par la profondeur massique  $\rho z$  et la longueur d'atténuation  $\lambda$  par  $\frac{1}{\mu}$  (l'inverse du coefficient d'absorption linéaire) pour retrouver en partie l'expression (2).

Pour que l'analogie soit complète, il faut néanmoins poser deux hypothèses :

- la première hypothèse concerne l'épaisseur t du revêtement analysé : en effet, les volumes analysés par la spectroscopie Auger et la microanalyse X ne sont pas les mêmes : les électrons Auger sont issus des couches superficielles limitées par la profondeur maximale d'échappement des électrons (~ quelques nm) tandis que les photons X peuvent provenir de couches beaucoup plus profondes (~ 1 $\mu$ m). Dans le cas de l'analyse d'un revêtement mince, le volume d'analyse est limité par l'épaisseur du revêtement qui ne doit pas dépasser une épaisseur critique ; ce qui correspond, dans le cas de la spectroscopie Auger à la profondeur maximale d'échappement des électrons, et qui se traduit en microanalyse X, par une relation linéaire entre l'émission X et l'épaisseur t.

- la seconde hypothèse concerne la fonction d'ionisation  $\phi(\rho z)$ : en cherchant à exprimer l'expression (2) en fonction de (1), il vient tout de suite que l'on doit avoir :

$$\phi(\rho z)=1+R_{A/S} \text{ pour } 0 < \rho z < \rho t$$

avec  $\rho t$  l'épaisseur massique du film

Ceci implique que la fonction d'ionisation reste constante sur toute l'épaisseur du film et, d'après la définition de la  $\phi(\rho z)$ , on aura :

$$\phi(0) = 1 + R_{A/S}$$
 (3)

avec  $\phi(0)$ , la fonction d'ionisation en surface.

Ainsi, on peut donner une nouvelle expression de l'émission X pour un élément A de concentration  $C_A$  dans une couche  $d(\rho z)$  à une profondeur  $\rho z$  d'un revêtement mince :

$$dI_{X}(A) = I_{0} N_{\theta} T_{X} \omega_{ij} C_{A} Q_{A} \phi(0) d(\rho z) e^{-\left(\frac{\mu}{\rho} \frac{\rho z}{\sin(\theta)}\right)}$$
(4)

### 2. <u>LINEARITE DE L'EMISSION X EN FONCTION DE L'EPAISSEUR D'UN FILM : PREMIERE</u> <u>APPLICATION.</u>

L'expression (4) doit vérifier l'hypothèse émise sur la linéarité de l'émission X en fonction de l'épaisseur. Si l'on intègre cette expression entre 0 et t, l'épaisseur du revêtement on obtient :

$$I_{X}(A) = I_{0} N_{0} T_{X} \omega_{ij} C_{A} Q_{A} \phi(0) \left( \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu t}{\sin(\theta)}\right)}}{\frac{\mu}{\sin(\theta)}} \right)$$
(5)

Dans le cas d'un revêtement très fin, cette expression se simplifie pour donner :

$$I_X(A) = I_0 N_0 T_X \omega_{ij} C_A Q_A \phi(0) t$$
 (6)

On constate que l'on a bien une relation linéaire entre l'émission X et l'épaisseur. Cette relation de linéarité a été vérifiée expérimentalement par plusieurs auteurs [61, 62, 63, 64]. De plus, ces auteurs ont donné un ordre de grandeur de l'épaisseur maximale d'un film mince vérifiant la linéarité à travers la condition:

$$t_{max} \leq \frac{R_e}{6}$$

où  $R_e$  est la profondeur maximale de pénétration des électrons (aussi appelé "range") dans un échantillon massif de même nature que le film

Ce facteur peut être calculé par la formule de Castaing [65] :

$$R_e = 0.033 \frac{A}{\rho Z} E_0^{1.7}$$
 (en  $\mu$ m)

L'expression (6) permet de calculer l'épaisseur d'un film en utilisant un témoin stratifié constitué d'un film d'épaisseur connue et de même nature que le film analysé. Le rapport entre l'intensité du l'élément constitutif du film et de son témoin peut alors s'écrire

$$\frac{I_{\acute{e}ch}}{I_{\acute{t}\acute{e}m}} = \frac{\phi(0)_{\acute{e}ch}}{\phi(0)_{\acute{t}\acute{e}m}} \frac{t_{\acute{e}ch}}{t_{\acute{t}\acute{e}m}} \qquad (7)$$

Si le témoin et le film analysé ont un substrat de même nature, l'expression se simplifie et le rapport d'intensité est directement proportionnel au rapport des épaisseurs. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'évaluer la fonction  $\phi(0)$  à partir du coefficient de rétrodiffusion.

#### 3. EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA FONCTION $\phi(0)$

Plusieurs expressions analytiques de la fonction  $\phi(0)$  ont été données au cours de ces 30 dernières années [66-72] en fonction de  $U_0 = \frac{E_0}{E_C}$  ( $E_0$  énergie primaire et  $E_c$  énergie d'ionisation de l'élément analysé). Pour la plupart, elles sont données en fonction du numéro atomique moyen dans le cas des échantillons massifs ou bien du numéro atomique moyen du substrat dans le cas des échantillons stratifiés. Néanmoins, quelques auteurs ont exprimé  $\phi(0)$ en fonction du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  et ont utilisé des formules analytiques pour calculer  $\eta$  [67-71]. Nous verrons par la suite qu'il est possible de mesurer directement ce coefficient lors de l'analyse.

Expressions de  $\phi(0)$  en fonction de  $\eta$ :

Reuter [67]: 
$$\phi(0) = 1 + 2.8 \eta \left( 1 - \frac{0.9}{U_0} \right)$$
 (8a)

Pouchou et Pichoir [67]: 
$$\phi(0) = 1 + 3,13 \left(1 - \frac{1}{U_0^{\gamma}}\right) \eta^{1,2}$$
 avec  $\gamma = 2 - 2,3\eta$  (8b)

Love et al [68]: 
$$\phi(0) = 1 + \frac{\eta}{\eta + 1} \left[ I(U_0) + G(U_0) \ln(1 + \eta) \right]$$
 (8c)  
avec  $I(U_0) = 3,43378 - \frac{10,78720}{U_0} + \frac{10,97628}{U_0^2} - \frac{3,62286}{U_0^3}$ 

et G(U<sub>0</sub>) = -0,59299 + 
$$\frac{21,55329}{U_0}$$
 -  $\frac{30,55248}{U_0^2}$  +  $\frac{9,59218}{U_0^3}$ 

<u>Packwood et Brown [37]</u>:  $\phi(0) = 1 + \eta \pi \left[ \frac{Q(U)_{0,5}}{Q(U_0)} \right] - \eta$  (8d) avec Q la section efficace d'ionisation et Q(U)<sub>0.5</sub> la valeur médiane de Q(U).

Tirira Saà et Riveros [69]: 
$$\phi(0) = 1 + \eta \left[ \frac{U_0 \ln(U_0)}{U_0 - 1} \right]$$
 (8e)

Cazaux [70]: 
$$\phi(0) = 1 + \frac{\eta(\alpha)}{1 + \eta(\alpha)} (3\cos\alpha + 1)(1 - \frac{1}{U_0})[1 + \frac{\ln(\frac{1 + \eta(\alpha)}{2})}{\ln U_0}]$$
 (8f)

avec  $\alpha$  l'angle d'incidence du faisceau d'électrons

Bastin *et al* [72] ont souligné que l'expression donnée par Cazaux n'était pas la meilleure des expressions proposées notamment dans le cas où  $U_0$  tend vers l'unité, néanmoins elle a l'avantage d'être la seule à pouvoir s'appliquer dans le cas de l'incidence oblique (quel que soit l'angle d'incidence) comme l'ont montré Benhayoune *et al.*[73,74].

Ces auteurs ont aussi utilisé une méthode simple pour mesurer le coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ . Cette méthode a été décrite par Bishop [75] et consiste à mesurer le courant échantillon en polarisant ce dernier avec une tension de +50V lors de l'analyse. L'avantage de cette technique est de pouvoir déterminer la fonction  $\phi(0)$  (via la valeur de  $\eta$ ) quelle que soit la variation locale du substrat dans le cas de profils ou de cartographies. Ceci a permis l'utilisation de l'expression (7) pour déterminer l'épaisseur des films minces mono-éléments quelle que soit la nature du substrat de l'échantillon et du témoin.

Le tableau II-1 montre un exemple de mesure d'épaisseur dans la cas d'un échantillon Al(20nm)/Cu dont le substrat est différent de celui du témoin Al(40 nm)/Si.

	Echantillon Al/Cu	Témoin Al/Si
Intensité X (nombre de coups)	2385	3885
Coefficient de rétrodiffusion $\eta$	0,29	0,17
Facteur de rétrodiffusion $\phi(0)$	1,59	1,36
Epaisseur du film	21 nm	40 nm

Tableau II-1 : Données relatives à la mesure d'épaisseur en utilisant le Formalisme Auger [75]

Dans le cas de films minces multi-éléments, il est nécessaire d'utiliser une procédure itérative pour calculer les concentrations de chaque élément du film.

# **B.** DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DE FILMS MINCES MULTI-

#### ELEMENTS

En 2002, H. Benhayoune a développé un algorithme de quantification des concentrations en reprenant les expressions (5) et (6) du Formalisme Auger [61].

#### 1. <u>Theorie</u>

Dans le cas d'un film mince composé de plusieurs éléments de concentration inconnue  $C_A, C_B, ...,$  il est nécessaire d'écrire, pour chaque élément, le rapport d'intensité X entre l'élément analysé et son témoin. En utilisant la relation (6) on peut écrire dans le cas d'un film comportant deux éléments A-B :

$$K_{A} = \frac{I^{X}(A)_{spec}}{I^{X}(A)_{ref}} = \frac{\rho_{AB}C_{A}\phi(0) \stackrel{A}{_{spec}}[1 - exp(-\mu_{AB}t/\sin\theta)]\mu_{A}M_{A}}{\rho_{A}C_{A})_{ref}\phi(0) \stackrel{A}{_{ref}}[1 - exp(-\mu_{A}t_{0}/\sin\theta)]\mu_{AB}M_{AB}}$$
(9)

où  $\phi(0)_{spec}^{A}$  est la fonction d'ionisation en surface de l'échantillon calculée à partir de la mesure du coefficient de rétrodiffusion  $\eta_{spec}$  durant l'analyse.

 $\mu_{AB} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{AB} \cdot \rho_{AB}$  est le coefficient d'absorption linéique du film AB avec  $\rho_{AB} = C_A \rho_A + C_B \rho_B$  la densité moyenne

 $\frac{\mu}{\rho}_{AB} = W_A \frac{\mu}{\rho}_{A-A} + W_B \frac{\mu}{\rho}_{A-B}$  Le coefficient d'absorption massique de la raie de l'élément A

dans le film avec  $W_A$  et  $W_B$  les concentrations massiques de chacun des éléments,  $\frac{\mu}{\rho}$ )<sub>A-A</sub> le coefficient d'absorption massique de la raie A par l'élément A (auto absorption) et  $\frac{\mu}{\rho}$ )<sub>A-B</sub> coefficient d'absorption massique de la raie A par l'élément B.  $M_{AB} = C_A M_A + C_B M_B$  est la masse atomique moyenne du film AB

Dans le cas de films très minces, la relation (9) se simplifie pour donner :

$$K_{A} = \frac{C_{A}}{C_{A}} \frac{\rho_{AB} \phi(0) \stackrel{A}{_{spec}} M_{A} t}{\rho_{A} \phi(0) \stackrel{A}{_{ref}} M_{AB} t_{0}}$$
(10)

#### 2. <u>PROCEDURE ITERATIVE ET APPLICATIONS</u>

La procédure itérative proposée s'inspire de la procédure itérative classique des méthodes ZAF telle que celle décrite par Love [76]. Le schéma d'itération est présenté figure II-1.



Figure II-1: Schéma d'itération pour la détermination des concentrations d'un film mince d'épaisseur connue [61]

Cette procédure itérative permet de déterminer les concentrations des éléments constituant un film mince d'épaisseur connue. Elle débute par une première estimation des concentrations  $C_i^o = \frac{K_i}{\sum_i K_i} a$  partir des rapports d'intensités de chacun des éléments  $K_i = \frac{I_i^X)_{spec}}{I_i^X)_{ref}}$ . Ces concentrations sont utilisées pour calculer les différents facteurs

correctifs propres au Formalisme Auger.

L'ensemble de ces facteurs correctifs permet de calculer de nouveaux rapports d'intensité  $K_i^n$  permettant de déterminer de nouvelles concentrations  $C_i^{n+1}$  par une relation hyperbolique en utilisant le coefficient  $\beta_i$  défini par :

$$\beta_{i}^{n} = \frac{C_{i}^{n}}{K_{i}^{n}} \frac{(1 - K_{i}^{n})}{(1 - C_{i}^{n})}$$

et en en déduisant les concentrations par la relation:  $C_i^{n+1} = \frac{\beta_i^n}{\left[\frac{1}{K} - (1 - \beta_i^n)\right]}$ .

Le choix d'une relation hyperbolique permet de faire converger la procédure plus rapidement comme indiqué par Criss et Birks [77] ainsi que Springer [78]. A l'issue de ces calculs, les concentrations atomiques sont normalisées et l'itération s'achève lorsque le critère de convergence défini sur les concentrations ( $|C_i^{n+1} - C_i^n| \le 10^{-3}$ ) est vérifié.

Cet algorithme itératif a été appliqué dans le cadre de mesures locales effectuées sur un film d'un alliage de Ni-Cu déposé sur un substrat de TA6V ainsi que sur un revêtement de phosphate de calcium déposé sur un TA6V.

Les valeurs des concentrations obtenues ont été comparées à celles calculées à l'aide du logiciel commercial X-Film [40]. Le tableau II-2 donne un récapitulatif des résultats obtenus.

	Ni <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> s Epaisse	ur TA6V ur :40nm	Ca <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /TA6V Epaisseur 1,25µm		
Concentration atomique	Ni (%A)	Cu (%A)	Ca (%A)	P (%A)	O (%A)
Formalisme Auger	55,7	44,3	18,6	12,1	69,3
X-Film	54,6	45,4	18,6	12,4	69

 Tableau II-2: Concentrations atomiques (%A) calculés avec la procédure itérative de H.Benhayoune et le logiciel X-Film [61]

En conclusion, tous ces développements du Formalisme Auger permettent la détermination des concentrations d'un film mince d'épaisseur connue et aussi la correction des cartographies d'épaisseur d'un film mono-élement sur substrat hétérogène. Cependant, ils ne permettent pas de déterminer simultanément les concentrations et l'épaisseur d'un film mince multi-éléments sur substrats hétérogènes. Ainsi, le nouvel algorithme que nous allons présenter permet de s'affranchir de ces limitations.

#### C. TF\_QUANTIF : NOUVEL ALGORITHME DE QUANTIFICATION

Afin de déterminer simultanément les concentrations et l'épaisseur d'un film mince, nous avons apporté quelques modifications à l'algorithme établi précédemment (figure II-1). Dans un premier temps, nous nous sommes inspirés du schéma itératif donné par Waldo [45] et utilisé par Pouchou [47] pour la détermination des épaisseurs. Ensuite, nous avons simplifié l'algorithme en remplaçant la relation hyperbolique par une relation directe entre concentration et rapport d'intensité. En effet, Waldo a indiqué que la relation hyperbolique ne fait qu'augmenter le nombre d'itérations lorsqu'il s'agit de déterminer simultanément l'épaisseur et les concentrations d'un film mince. De plus, elle n'est pas applicable dans le cas d'un film mono-élément car la concentration étant égale à l'unité, le coefficient  $\beta_i$  intervenant dans la relation tend vers l'infini et l'itération ne peut s'achever.

#### 1. <u>THEORIE ET SCHEMA D'ITERATION</u>

La figure II-2 montre le nouvel l'algorithme itératif que nous avons développé. Cet algorithme peut se diviser en quatre étapes :

#### **ETAPE I : Détermination des valeurs initiales**

La première étape consiste à estimer les premières valeurs des concentrations atomiques ainsi que celles de l'épaisseur. Les concentrations initiales sont obtenues à partir de l'expression générale  $C_i^0 = C_i_{ref} \cdot K_i$ , où  $K_i = \frac{I_i^X}{I_i^X}_{ref}$  et correspond au rapport d'intensité expérimental entre l'élément et son témoin. C<sub>i</sub>)<sub>ref</sub> correspond à la concentration atomique du témoin. Ces concentrations sont ensuite normalisées par la relation  $C_i^{0*} = \frac{C_i^0}{\sum_i C_i^0}$  pour en

déduire les concentrations massiques (W<sub>i</sub><sup>n</sup>) des éléments ainsi que les données relatives au film ( $\rho_{spec}^{0}, M_{spec}^{0}, \phi(0)_{spec}^{i}, \frac{\mu^{i}}{\rho_{spec}}$ ).

Une fois ces données calculées, on peut faire une première estimation de l'épaisseur du film mince. Pour cela, nous nous sommes basés sur l'hypothèse suggérée par Waldo qui consiste à considérer que l'épaisseur du film analysée peut être assimilée à la somme des contributions de chacun des éléments présents dans le film. Dans ce cas, on définit pour chaque élément une épaisseur équivalente C<sub>i</sub>t<sub>i</sub> à partir de la relation (10) en remplaçant K<sub>i</sub><sup>n</sup> par le rapport d'intensité expérimental K<sub>i</sub>:

$$C_{i}^{0*} t_{spec}^{0} = K_{i} \frac{\rho_{ref} C_{i}_{i}_{ref} \phi(0)_{ref}^{i} M_{spec}^{n} t_{ref}}{\rho_{spec}^{n} \phi(0)_{spec}^{i} M_{ref}}$$

A partir de cette épaisseur équivalente, on déduit une première valeur de l'épaisseur par la relation :

$$t^0 = \sum_i C_i^{0*} t_{spec}^0$$

Cette valeur de l'épaisseur est convertie en épaisseur massique  $\rho t^n$  pour la suite de l'itération.

#### **ETAPE II : Calcul des facteurs correctifs**

La seconde étape consiste à calculer de nouveaux rapports d'intensités  $K_i^n$  à partir des données évaluées dans l'étape I. Deux relations peuvent être utilisées suivant que l'on néglige ou pas l'absorption dans le revêtement (relations (8) et (9)).

#### ETAPE III : Evaluation des concentrations et de l'épaisseur

Les nouvelles valeurs de  $K_i^n$  sont utilisées pour évaluer les nouvelles concentrations  $C_i^{n+1}$  par une relation directe :

$$C_{i}^{n+1} = C_{i}^{n} \frac{K_{i}}{K_{i}^{n}}$$

Ces concentrations sont normalisées et permettent de déduire les nouveaux paramètres du film. Ensuite, l'épaisseur massique du film mince est calculée par la relation donnée par Waldo :

$$\rho t^{n+1} = \rho t^n \frac{\sum_i K_i}{\sum_i K_i^n}$$

#### ETAPE IV : Test sur la poursuite de l'itération

Cette étape consiste à vérifier les conditions suivantes:  $|C_i^{n+1^*} - C_i^{n^*}| \le 10^{-4}$  et  $|t^{n+1} - t^n| \le 10^{-4}$ .

Si ces conditions sont vérifiées, l'itération s'arrête ; sinon, l'ensemble des données calculées est réinjecté dans l'étape II.





#### 2. <u>TEST DE L'ALGORITHME ET COMPARAISON AVEC STRATAGEM</u>

Afin de tester TF\_Quantif, nous l'avons appliqué aux différents cas de films minces sur substrats hétérogènes étudiés dans le chapitre I ; l'intérêt étant de pouvoir d'une part, vérifier si la procédure itérative fonctionne et, d'autre part, de mieux appréhender les avantages et inconvénients de cet algorithme de correction à travers la comparaison avec STRATAGEM.

Il est à noter que TF\_Quantif nécessite d'utiliser des témoins stratifiés. Ainsi, ces calculs ont été effectués en utilisant les rapports d'intensités calculés par STRATAGem avec ce type de témoins.

#### 2.1. Cas d'un film mono-élément

Dans ce cas il s'agit de déterminer l'épaisseur d'un film mince. Pour cela, nous avons appliqué l'algorithme dans le cas de l'échantillon constitué d'un film d'aluminium sur substrats hétérogènes présentés au Chapitre I. Le témoin utilisé est constitué d'un film d'aluminium d'épaisseur 132 nm sur un substrat de cuivre.

La figure II-3 montre les résultats obtenus pour trois énergies différentes et leurs comparaisons avec les résultats du chapitre I donnés par STRATAGem.



Figure II-3: Résultats de calculs avec TF\_Quantif pour trois énergies et comparaison avec STRATAGem

Cette comparaison montre bien qu'en dépit de la variation du substrat et de son influence directe sur l'émission X, les valeurs d'épaisseurs calculées par TF\_Quantif restent assez stables et donnent des résultats bien plus proches de l'épaisseur nominale que ceux donnés par STRATAGEM. En effet, le calcul des épaisseurs par TF\_Quantif utilise le cœfficient de rétrodiffusion en tant que variable supplémentaire et permet ainsi de tenir compte des variations (éventuelles) du substrat.

#### 2.2.Cas d'un alliage bi-élément

Dans ce cas, il s'agit de déterminer simultanément les concentrations des différents éléments constituant un film mince et son épaisseur.

Pour cela, nous avons appliqué l'algorithme dans le cas de l'échantillon constitué d'un film mince d'alliage d'aluminium-étain (50/50 en concentration massique) sur substrats hétérogènes présentés au Chapitre I. Nous avons utilisé deux témoins stratifiés : un film d'étain (112 nm d'épaisseur) sur un substrat de silicium et un film d'aluminium (132 nm d'épaisseur) sur un substrat de cuivre. L'énergie primaire utilisée était  $E_0 = 30$ kV.

La figure II-4 montre les épaisseurs du film Al-Sn calculé par TF\_Quantif et STRATAGem. Comme on peut le constater, l'épaisseur calculée par TF\_Quantif est plus proche de l'épaisseur nominale que celle calculée par STRATAGem, notamment lorsque la couche intermédiaire est constituée d'éléments lourds.



Figure II-4: Résultats du calcul des épaisseurs du film Al-Sn

Les figures II-5 (a) et (b) montrent respectivement les résultats concernant les concentrations d'aluminium et d'étain. Alors que les concentrations calculées par STRATAGem sont très proches des valeurs nominales comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, celles calculées par TF\_Quantif présentent un écart compris entre 1,5 et 3%. Cette différence peut s'expliquer par l'absence de facteur correctif de la fluorescence dans l'algorithme de TF\_Quantif sachant que celle ci affecte principalement l'aluminium et amène à légèrement surestimer sa concentration par rapport à la valeur théorique.



Figure II-5: Résultats de calculs des concentrations en % atomique: (a) Al et (b) Sn

#### 2.3.Remarque sur la fluorescence

Pour confirmer que l'écart observé sur les valeurs des concentrations obtenues par TF\_Quantif est effectivement lié à la fluorescence, il suffit de modéliser les rapports d'intensités par STRATAGem sans prendre en compte la fluorescence caractéristique et continue. Le tableau II-3 donne les valeurs de ces rapports ainsi que les concentrations calculés pour trois échantillons différents.

Echantillons	Rapports d'intensités théoriques sans fluorescence		STRATAGem (sans fluorescence)			TF_Quantif		if
	ALVer	Sector	Al	Sn	Epaisseur	Al	Sn	Epaisseur
	ΑΓΚά	SILU	(%A)	(%A)	(en nm)	(%A)	(%A)	(en nm)
AlSn/C(500)/Si	0,1417	0,0701	81,45	18,55	38,2	81,85	18,15	36,3
AlSn/Ge(500)/Si	0,1786	0,0876	81,63	18,37	47,7	81,85	18,15	39,6
AlSn/W(500)/Si	0,2444	0,1149	82,33	17,67	64,1	82,37	17,63	40,5

Tableau II-3: Rapport d'intensités et calculs de concentrations et d'épaisseur sans fluorescence

Comme on peut le constater, les concentrations obtenues par TF\_Quantif se rapprochent beaucoup plus des résultats de STRATAGem ainsi que des valeurs de concentrations atomiques nominales.

Par ailleurs, il est possible d'améliorer TF\_Quantif en incluant des facteurs correctifs de fluorescence en s'inspirant. par exemple, de ceux établis auparavant dans le cas de films mono-élément [79] et qui sont inclus dans l'algorithme de la figure II-1 (expressions rappelées en annexe IV).

Cependant, il semble que l'influence de la fluorescence sur les valeurs des concentrations obtenues par TF\_Quantif soit assez faible ( $\leq 3\%$  en concentration atomique dans le cas de l'alliage Al-Sn). Cet écart reste du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesure en microanalyse X notamment dans le cas des films minces où le signal émis est faible.

#### **D.** CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons rappelé les bases théoriques du modèle de correction appelé « Formalisme Auger », puis nous avons présenté un nouvel algorithme issu de ce modèle de quantification, qui permet de déterminer à la fois les concentrations et l'épaisseur d'un film mince sur substrat hétérogène.

#### PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre II : TF Quantif : un modèle de quantification de films minces sur substrats hétérogènes

A travers des modélisations de rapports d'intensité ainsi que des simulations des coefficients de rétrodiffusion correspondant à des films mono-éléments et bi-éléments sur substrats hétérogènes, nous avons vérifié que l'algorithme donnait des résultats satisfaisants. Par ailleurs, ces calculs nous ont permis de mettre en évidence l'intérêt majeur de TF\_Quantif qui est de pouvoir donner l'épaisseur d'un film mince multi-éléments en s'affranchissant des effets liés à l'hétérogénéité du substrat.

Cependant, cet algorithme s'appuie sur un modèle de correction dont le domaine d'application est limité par l'épaisseur des revêtements analysés. Pour mieux évaluer ce domaine, nous proposons dans le chapitre suivant, une étude théorique portant sur les effets du ralentissement des électrons et de l'absorption des rayons X dans le revêtement.

## CHAPITRE III : DOMAINES DE VALIDITE DE TF\_QUANTIF ET LIMITATIONS D'EPAISSEUR

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'algorithme TF\_Quantif pouvait s'appliquer dans le cadre de la détermination simultanée de l'épaisseur et des concentrations d'un film mince. Dans ce chapitre, nous revenons en particulier sur la notion de linéarité de l'émission X en fonction de l'épaisseur du revêtement analysé. En effet, le domaine de linéarité permettra de définir le domaine d'épaisseurs pour lequel on pourra utiliser TF\_Quantif.

Plusieurs auteurs ont défini le domaine de linéarité de l'émission X en fonction de l'épaisseur d'un revêtement à partir de considérations théoriques ou de mesures expérimentales. La plupart est arrivé à la conclusion que ce domaine de linéarité pouvait s'exprimer par la relation :  $t_{max} \leq \frac{R_e}{6}$  (avec  $R_e$  le range). Dans le cadre du formalisme Auger, il a été suggéré que le domaine d'épaisseur était :  $t_{max} \leq \frac{R_e}{10}$ .

Deux paramètres tendent à limiter le domaine de linéarité de l'émission X en fonction de l'épaisseur :

- Le premier concerne l'influence du ralentissement des électrons au sein du film et le renforcement de l'intensité X dû aux électrons rétrodiffusés.

- Le second concerne l'absorption du signal X caractéristique au sein même du film. Ce paramètre nous guidera aussi dans le choix de la prise en compte ou non de l'absorption dans l'algorithme de quantification.

#### A. INFLUENCE DU RALENTISSEMENT DES ELECTRONS DANS LE FILM :

En reprenant l'expression (5) et en exprimant  $\phi(0)=1+R_{A/S}$ , on obtient :

$$I_{X}(A) = I_{0} \underbrace{N_{0} T_{X} \omega_{ij} C_{A} Q_{A} t}_{\text{Terme d'ionisation}} \underbrace{I_{C} Q_{A} Q_{A} R_{A/S} t}_{\text{Terme d'ionisation}} \underbrace{I_{C} Q_{A} Q_{A} R_{A/S} t}_{\text{rétrodiffusion}}$$
(11)

On constate que cette expression peut être décomposée en deux termes : l'un correspondant à l'ionisation directe par le faisceau d'électrons incidents (terme d'ionisation primaire) et l'autre correspondant à la contribution des électrons rétrodiffusés à l'émission X (terme de rétrodiffusion). La linéarité de l'émission X implique que chacun des termes cidessus soit indépendant de l'épaisseur t.

La répartition énergétique des électrons n'est pas constante tout au long de l'épaisseur du film, ce qui introduit un écart à la linéarité  $\Delta$  entre l'intensité X et l'épaisseur t du film. On peut alors distinguer deux effets prépondérants dans cette perte énergétique : l'un associé au ralentissement des électrons incidents que l'on notera  $\Delta_{ral}^{incident}$  (partie gauche de la figure II-6) et l'autre, associé au ralentissement des électrons rétrodiffusés noté  $\Delta^{rétrodiff}$  (partie droite de la figure II-6).



Figure II-6: Représentation schématique des différentes contributions à l'écart à la linéarité entre l'émission X et l'épaisseur du film t<sub>film</sub>, et de l'évolution de la distribution énergétique des électrons N(E).

#### 1. ECART A LA LINEARITE ASSOCIE AU RALENTISSEMENT DES ELECTRONS INCIDENTS :

C'est le principal paramètre que Cazaux *et al* avaient pris en compte dans le cadre d'une approche théorique de la détermination de l'épaisseur limite [58,62].

Dans le terme d'ionisation primaire (expression (11)), ils ont considéré que le ralentissement des électrons dans le film se traduit par une variation de la section efficace d'ionisation  $Q_{A}$ . Ainsi, cette approche consiste à déterminer  $\Delta_{ral}^{incident}$  en utilisant la formule suivante :

$$\Delta_{\text{ral}}^{\text{incident}} = \frac{I_A^{\text{x}}(\text{ralenti}) - I_A^{\text{x}}(\text{non ralenti})}{I_A^{\text{x}}(\text{non ralenti})}$$

où  $I_A^X$ (ralenti) correspond à l'intensité X calculée à partir du terme d'ionisation primaire de l'expression (11) en prenant en compte le ralentissement des électrons et  $I_A^X$ (non ralenti) correspond à l'intensité X calculée à partir du terme d'ionisation primaire de l'expression (11) sans prendre en compte ce ralentissement.

En exprimant ces deux intensités (voir annexe V), on aboutit à une relation liant l'épaisseur t du film à  $\Delta_{ral}^{incident}$  en fonction de U<sub>0</sub>, le taux d'excitation (U<sub>0</sub>=E<sub>0</sub>/E<sub>c</sub>) :

$$\frac{t}{R_{e}} = \frac{4 \Delta^{\text{incident}}_{\text{ral}}}{1 - \frac{1}{\log(U_{0})}}$$
(12)

Pour une valeur  $\Delta_{ral}^{incident}$  de 3%, Cazaux *et al* ont donné une limite de linéarité telle que t<sub>max</sub> ~ R<sub>e</sub>/5 pour U<sub>0</sub>>10.

Néanmoins, cette description ne prend pas en compte l'influence des électrons rétrodiffusés sur la linéarité de l'émission X. Si l'on considère que la perte énergétique des électrons incidents est non négligeable dans le film, celle des électrons rétrodiffusés doit l'être aussi. Ceci signifie qu'il faut prendre en compte la distribution spectrale des électrons rétrodiffusés ainsi que l'évolution de la section efficace d'ionisation des électrons en fonction de l'épaisseur du film. C'est l'étude théorique que nous développons dans le paragraphe suivant afin d'arriver à un domaine de validité global pour l'application de notre algorithme.

### 2. ECART A LA LINEARITE ASSOCIE AU RALENTISSEMENT DES ELECTRONS RETRODIFFUSES :

Il s'agit de prendre en compte le deuxième terme de l'expression (11) (terme de rétrodiffusion) pour évaluer l'écart à la linéarité.

Deux facteurs vont varier en fonction de l'épaisseur du film: la section efficace d'ionisation  $Q_A$  (du fait du ralentissement des électrons dans le film) et le facteur de rétrodiffusion  $R_{A/S}$  (du fait de la variation du cœfficient de rétrodiffusion avec l'épaisseur du film).

En s'inspirant des calculs exprimant  $\Delta_{ral}^{incident}$  donnés en annexe V, nous cherchons à établir l'écart à la linéarité  $\Delta_{ral}^{retrodiff}$  due au ralentissement des électrons rétrodiffusés soit :

$$\Delta_{\text{ral}}^{\text{retrodiff}} = \frac{I_{\text{retrodiff}}^{X} (\text{ralenti}) - I_{\text{retrodiff}}^{X} (\text{non ralenti})}{I_{\text{retrodiff}}^{X} (\text{non ralenti})}$$
(13)

avec  $I_{retrodiff}^{X}$  (ralenti), l'expression de l'intensité X due aux électrons rétrodiffusés en prenant en compte leur ralentissement

et  $I_{retrodiff}^{X}$  (non ralenti), l'expression de l'intensité X due aux électrons rétrodiffusés sans prendre en compte ce ralentissement

### **2.1.Expression de** $I_{retrodiff}^{X}$ (ralenti) :

L'intensité X due aux électrons rétrodiffusés générée par une couche dz à une profondeur z peut s'écrire sous la forme suivante :

$$dI_{\text{retrodiff}}^{X} = k \int_{E_{c}}^{\overline{E}_{l}} \frac{dN(E)}{dE} Q(E) \, dz \, dE \qquad (14)$$

avec  $\frac{dN(E)}{dE}$  la distribution spectrale des électrons rétrodiffusés, Q(E) la section efficace d'ionisation, k une constante telle que k =  $N_0$  T<sub>X</sub>  $\omega_{ij}$  C<sub>A</sub>, E<sub>c</sub> l'énergie d'ionisation pour la raie de l'élément considéré, et  $\overline{E}_1$  l'énergie moyenne des électrons rétrodiffusés au niveau de l'interface entre le film et le substrat (figure II-6). Cette énergie moyenne peut s'exprimer en fonction de  $E_0$  et de  $\eta_{A/S}$  à l'aide de la relation suivante [80] :

$$\overline{E}_1 = \left(1 + \eta_{A/S}\right) \frac{E_0}{2} \qquad (15)$$

En prenant la loi de Thomson-Widdington pour calculer le ralentissement des électrons rétrodiffusés dans le film, on peut écrire :

$$\overline{E}_1^2 - \overline{E}^2 = \alpha \cdot z \qquad (16)$$

avec  $\overline{E}$  l'énergie des électrons rétrodiffusés à une profondeur z dans le film et  $\alpha$  une constante.

Pour évaluer l'intégrale (14), on considère que :

- d'après la relation (16), tous les électrons ont la même énergie dans une épaisseur élémentaire dz du film et donc la section efficace Q est constante dans cette épaisseur

- le nombre d'électrons rétrodiffusés peut être assimilé au produit  $I_0R_{A/S}$  ( $I_0$  étant le nombre d'électrons incidents et  $R_{A/S}$  le facteur de rétrodiffusion) c'est à dire :

$$\int_{E_c}^{\overline{E}_I} \frac{dN(E)}{dE} dE = I_0 R_{A/S}$$

L'expression (4) devient alors :

$$dI_{retrodiff}^{X}$$
 (ralenti) =  $kI_{0}R_{A/S}Q(E)dz$  (17)

Pour évaluer l'intensité générée dans la couche dz, on intègre la relation (17) sur dz de 0 à  $t_{film}$ (l'épaisseur du film) ou sur dE de  $\overline{E}_1$  à  $\overline{E}_2$ ;  $\overline{E}_2$  étant l'énergie moyenne des électrons rétrodiffusés après traversée du film donnée par la relation (16) telle que :

$$\overline{E}_2^2 = \overline{E}_1^2 - \alpha \cdot t_{film}$$

Ainsi,  $I_{retrodiff}^{X}$  (ralenti) :

$$I_{\text{retrodiff}}^{X} \text{ (ralenti)} = \frac{kI_0 R_{A/S}}{\alpha} \int_{\overline{E}_2}^{\overline{E}_1} Q(E) 2EdE$$
(18)

En prenant une section efficace de Bethe de la forme :

$$Q(E)E_{C}^{2} = \frac{1}{U}\log(U)$$
 (19)

avec U= $\frac{E}{E_c}$  le taux d'excitation

On obtient:

$$I_{\text{retrodiff}}^{X}(\text{ralenti}) = 2 \frac{kI_0 R_{A/S}}{\alpha E_c} \int_{\overline{E}_2}^{\overline{E}_1} \log\left(\frac{E}{E_c}\right) dE \qquad (20)$$

**2.2.Expression de**  $I_{retrodiff}^{X}$  (non ralenti)

 $I_{retrodiff}^{X}$  (non ralenti) s'exprime à partir du terme de rétrodiffusion de l'expression (11) en remplaçant Q(E) par l'expression de Bethe et en prenant  $\overline{E}_1$  l'énergie moyenne des électrons rétrodiffusés soit:

$$I_{\text{retrodiff}}^{X} (\text{ralenti}) = \frac{kI_0 R_{A/S}}{\alpha E_c \overline{E}_1} \log \left(\frac{\overline{E}_1}{E_c}\right) t \quad (21)$$

#### **2.3.Expression de** $\Delta_{ral}^{retrodiff}$ :

Les expressions (11), (20) et (21) nous permettent d'exprimer  $\Delta_{ral}^{retrodiff}$  En posant  $\overline{U}_1 = \frac{\overline{E}_1}{\overline{E}_c}$  et  $\overline{U}_2 = \frac{\overline{E}_2}{\overline{E}_c}$  et en calculant l'intégrale  $\int \log(\overline{U}) = \overline{U}\log(\overline{U}) - \overline{U}$ , on obtient alors:

$$\Delta_{\text{ral}}^{\text{retrodiff}} \approx \frac{\overline{U}_1 - \overline{U}_2}{2\overline{U}_1} \left( 1 - \frac{1}{\log(\overline{U}_1)} \right)$$
(22)

#### 2.4. Expression de $\Delta_{\rm ral}^{\rm retrodiff}\,$ en fonction de t/Re :

En reprenant l'expression de Thomson Widdington, on peut exprimer t et  $R_e$  en fonction de  $U_0$ ,  $\overline{U}_1$  et  $\overline{U}_2$ ; on aura ainsi :  $t \propto \overline{U}_1^2 - \overline{U}_2^2$  et  $R_e \propto U_0^2$ 

d'où 
$$\frac{t}{R_e} = \frac{\overline{U}_1^2 - \overline{U}_2^2}{U_0^2}$$

En se reportant à l'annexe IV, on peut aussi écrire :

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{R}_{e}} \approx 2 \left( \frac{\overline{\mathbf{U}}_{1}^{2}}{\mathbf{U}_{0}^{2}} \right) \frac{\overline{\mathbf{U}}_{1} - \overline{\mathbf{U}}_{2}}{\overline{\mathbf{U}}_{1}}$$

A partir de cette expression, l'écart à la linéarité associée au ralentissement des électrons rétrodiffusés s'écrit :

$$\Delta_{\rm ral}^{\rm retrodiff} = \frac{t U_0^2}{4R_{\rm e} \overline{U}_1^2} \left( 1 - \frac{1}{\log(\overline{U}_1)} \right)$$
(23)

d'où :

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{R}_{e}} = \Delta_{ral}^{retrodiff} \frac{4\overline{\mathbf{U}}_{1}^{2}}{\mathbf{U}_{0}^{2} \left(1 - \frac{1}{\log(\overline{\mathbf{U}}_{1})}\right)} \quad \text{avec } \overline{U}_{1} = \left(1 + \eta_{A/S}\right) \frac{U_{0}}{2}$$

soit encore



Pour un écart à la linéarité fixé, l'évolution du rapport  $t/R_e$  dépend donc du taux d'excitation U<sub>0</sub> et du coefficient de rétrodiffusion de l'échantillon analysé

#### 3. ECART A LA LINEARITE TOTAL

L'écart à la linéarité total  $\Delta_T$  correspond à l'écart à la linéarité dû aux ralentissement des électrons incidents ( $\Delta_{ral}^{incident}$ ) et, dans la proportion  $R_{A/S}$ , à l'écart à la linéarité dû au ralentissement des électrons rétrodiffusés ( $\Delta_{ral}^{retrodiff}$ ) soit :

$$\Delta_T = \Delta_{\rm ral}^{\rm incident} + R_{\rm A/S} \cdot \Delta_{\rm ral}^{\rm retrodiff}$$

Soit, d'après les expressions (12) et (23) :

$$\Delta_T = \frac{t}{4R_e} \left[ \left( 1 - \frac{1}{\log(U_0)} \right) + R_{A/S} \left( \frac{U_0}{\overline{U}_1} \right)^2 \left( 1 - \frac{1}{\log(\overline{U}_1)} \right) \right]$$
(25)

On peut alors exprimer le rapport t/R<sub>e</sub> en fonction de  $\Delta_T$  :

$t - 4\Delta_T$	$\left  \begin{array}{c} (26) \end{array} \right $
$\mathbf{R}_{e}^{-1} = \left[ \left( 1 - \frac{1}{\log(U_{0})} \right) + \mathbf{R}_{A/S} \left( \frac{U_{0}}{\overline{U}_{1}} \right)^{2} \left( 1 - \frac{1}{\log(\overline{U}_{1})} \right) \right]$	(20)

#### 3.1. Application aux films minces mono-éléments :

La figure II-7 présente l'allure générale de la courbe  $\frac{R_e}{t} = f(U_0)$  pour un coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  quelconque. Elle situe les zones de linéarité et de non linéarité de l'émission X pour un  $\Delta_T$  donné.



Figure II-7: Allure générale de la courbe  $\frac{R_e}{t} = f(U_0)$  donnant les zones de linéarité et de non linéarité





# Figure II-8: Evolution du rapport $R_e/t$ en fonction du taux d'excitation $U_0$ pour une valeur de $\Delta_T=3\%$ et plusieurs valeurs de $\eta$ .

Ces courbes montrent clairement qu'à un taux d'excitation donné, c'est-à-dire pour un  $R_e$  donné, et en fonction de  $\eta$  (c'est-à-dire de la nature du substrat), on peut choisir l'épaisseur t du film pour ne pas excéder un écart à la linéarité souhaité.

Pour un écart à la linéarité  $\Delta_T$  de 3%, la relation linéaire entre l'émission X et l'épaisseur du film est satisfaite pour des valeurs de rapport R<sub>e</sub>/t respectivement supérieures

ou égales à 7,5 pour  $\eta = 0,1$  et à 13 pour  $\eta = 0,6$  (avec  $U_0 = 10$ ). Et, pour  $U_0 = 20$ , ces valeurs sont de  $R_e/t \ge 10$  et  $R_e/t \ge 16,5$  pour  $\eta = 0,1$  et  $\eta = 0,6$ .

#### **Exemples :**

Dans le cas d'un film constitué d'un élément léger tel que l'aluminium (en utilisant la raie Al K $\alpha$  et en reprenant les valeurs extrémales de  $\eta$  vues au chapitre précédent), l'épaisseur limite maximale pour l'utilisation de TF\_Quantif sera d'environ 200 nm pour  $\eta \approx 0.5$  et 330 nm pour  $\eta \approx 0.1$  (avec U<sub>0</sub> = 10) et de 500 nm et 810 nm pour U<sub>0</sub> = 20.

Dans le cas d'un élément lourd tel que l'or (avec la raie AuM $\alpha$ ), l'épaisseur limite maximale pour l'utilisation de TF\_Quantif sera respectivement de 61 nm et de 102 nm (pour U<sub>0</sub> = 10) et de 153 nm et de 249 nm (pour U<sub>0</sub> = 20).

#### 3.2. Application aux films minces multi-éléments :

L'algorithme TF\_Quantif vise à caractériser des films minces constitués de plusieurs éléments. Or, l'expression (26) dépend de l'énergie d'ionisation propre à l'élément analysé (à travers le terme de taux d'excitation  $U_0$ ); dans le cas d'un film multi-éléments, on doit donc déterminer les rapports t/R<sub>e</sub> pour chacun des éléments présents dans le film.

Reprenons l'exemple du film mince d'Al-Sn étudié au chapitre I. Pour une énergie primaire  $E_0 = 30$ kV, en considérant un écart à la linéarité  $\Delta_T = 3\%$ , et des valeurs de  $\eta$  de 0,1 et 0,5, l'épaisseur maximale analysable pour la raie AlK $\alpha$  sera respectivement de  $t_{AlK\alpha} \leq \frac{R_e^{AlSn}}{10,1}$  et  $t_{AlK\alpha} \leq \frac{R_e^{AlSn}}{16,3}$  alors que pour la raie SnL $\alpha$  on aura  $t_{SnL\alpha} \leq \frac{R_e^{AlSn}}{6,8}$  et  $t_{SnL\alpha} \leq \frac{R_e^{AlSn}}{11,6}$ . Il apparaît alors que l'utilisation de la raie AlK $\alpha$  est le facteur limitatif au domaine d'épaisseur analysable.

La concentration des éléments joue aussi un rôle puisqu'elle intervient dans le calcul de  $R_e^{AlSn}$ . La figure II-9 représente les épaisseurs maximales pour l'analyse d'un film d'Al-Sn en fonction des concentrations atomiques des éléments et pour  $\eta = 0,1$  et  $\eta = 0,5$ .



Figure II-9: Evolution des épaisseurs massiques maximales pour les raies Al K $\alpha$  et Sn L $\alpha$  à 30kV en fonction des concentrations atomiques d'aluminium et d'étain et en fonction de la valeur de  $\eta$  ( $\eta$ =0,1 traits pleins et  $\eta$ =0,5 traits pointillés)

Ces courbes montrent que les valeurs d'épaisseurs maximales pour ce film augmentent avec la concentration d'aluminium (augmentation du range des électrons dans le film). Cependant, on constate que, quelle que soit la valeur de  $\eta$ , l'aluminium est toujours l'élément limitant l'épaisseur maximale analysable. Par exemple, pour un film d'alliage Al(40%)-Sn(60%), l'épaisseur maximale sera t<sub>max</sub> = 455 nm pour Al contre t<sub>max</sub> = 671 nm pour Sn avec  $\eta = 0,1$  et t<sub>max</sub> = 280 nm contre t<sub>max</sub> = 393 nm avec  $\eta = 0,5$ .

#### **B.** INFLUENCE DE L'ABSORPTION :

Dans l'algorithme de la figure II-2, nous avons distingué deux cas : le cas où l'absorption pouvait être négligeable (expression 6) et le cas où celle-ci ne l'était pas (expression 5). Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'établir les domaines d'épaisseurs pour lesquels on pourra négliger ou non l'absorption.
L'expression de l'émission X donnée par la relation (5) s'écrit :

$$I_{X}(A) = I_{0} N_{0} T_{X} \omega_{ij} C_{A} Q_{A} \phi(0) \left( \frac{1 - e^{-\left(\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{\rho t}{\sin(\theta)}\right)}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{1}{\sin(\theta)}} \right)$$
(27)

La limite d'épaisseur intervient lorsque l'on cherche à avoir une relation linéaire entre  $I_X$  et t telle que celle donnée par l'expression (6) :

$$I_X(A) = I_0 N_0 T_X \omega_{ij} C_A Q_A \phi(0) t$$
 (28)

Ceci n'est possible que si pour une épaisseur  $t_{max}$  donnée, on a :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\frac{\rho t_{\text{max}}}{\sin(\theta)}\right) << 1 \quad (29)$$

Lors de l'analyse, l'angle d'émergence  $\theta$  des photons étant défini, le facteur essentiel pour que la relation (29) soit valable est la valeur du coefficient d'absorption massique en fonction des raies de l'élément analysé.

Deux cas sont à considérer :

- le cas d'un film mono-élement où seule l'autoabsorption interviendra
- le cas d'un film multi-éléments où l'autoabsorption et l'absorption d'un élément par un autre élément interviendront. De plus, la concentration des éléments présents fait varier les valeurs de coefficients d'absorption massiques et, par conséquent, influera sur l'épaisseur t<sub>max</sub>.
  - 1. <u>Cas d'un film mono-element :</u>

On peut exprimer l'épaisseur massique maximale  $t_{max}$  à partir de la relation (29) ; pour un angle d'émergence  $\theta = 30^{\circ}$  (correspondant à notre dispositif expérimental):

$$\rho t_{max} \ll \frac{1}{2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \tag{30}$$

Pour obtenir les valeurs de  $\rho t_{max}$  et de  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  qui vérifient cette relation, on trace l'évolution de  $\rho t_{max}$  en fonction des valeurs de  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  à l'aide de la relation suivante :

$$\rho t_{\text{max}} = \frac{\alpha}{2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \quad (31)$$

avec  $\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$ , paramètre permettant de justifier l'inégalité de l'expression (30) à 3% près (figure II-10). Cette figure donne les domaines d'épaisseurs massiques en fonction de  $\begin{pmatrix} \mu \\ \rho \end{pmatrix}$  pour lesquelles l'absorption est négligeable.



Contrairement à ce que pouvaient laisser supposer les travaux antérieurs sur l'établissement de la relation (28), on constate qu'une faible valeur de l'épaisseur massique n'est pas un critère suffisant pour simplifier le terme exponentiel de la relation (27). Il est nécessaire de prendre en compte l'absorption en fonction des valeurs de  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ . Par exemple, pour une épaisseur massique  $\rho t_{max} = 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>, il faut un coefficient d'absorption

 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right) < 250 \text{ cm}^2/\text{g}$  (point A) et pour  $\rho t_{max} = 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ , il faut un coefficient d'absorption  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right) < 2500 \text{ cm}^2/\text{g}$  (point B) pour pouvoir négliger l'absorption. On constate aussi que pour une épaisseur massique  $>10^{-3} \text{ g/cm}^2$ , l'absorption n'est plus négligeable quelle que soit la valeur de  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ .

Pour plus de clarté, on peut représenter l'évolution de l'épaisseur massique  $\rho t_{max}$  en fonction du numéro atomique Z et pour les différentes raies K, L et M (figure II-11) puisque  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  dépend de Z. On obtient ainsi des domaines d'épaisseurs où l'auto-absorption est négligeable en fonction des éléments analysés.

Ceci confirme que plus la raie considérée est une raie de basse énergie (ce qui implique un coefficient d'absorption élevé), plus le domaine d'épaisseur est réduit.



Ζ

Figure II-11: Représentation des domaines d'épaisseurs où l'auto-absorption est négligeable en fonction des éléments analysés

## 2. CAS D'UN FILM BI-ELEMENTS

Dans le cas d'un film bi-éléments (ou multi-élements), le domaine de validité de l'expression (28) sera déterminé en fonction des valeurs des coefficients d'auto-absorption et des coefficients d'absorption des éléments entre eux. Ainsi, la concentration des différents éléments du film est à prendre en compte, puisqu'elle intervient dans le calcul des facteurs d'absorption.

La figure II-12 présente les domaines d'épaisseurs maximales  $t_{max}$  pour lesquels on peut négliger l'absorption dans un film d'alliage Al-Sn. Les valeurs de  $t_{max}$  ont été obtenues à partir de la relation (31) en fonction des concentrations respectives des deux éléments. Comme on peut le constater, l'absorption de la raie K $\alpha$  de l'aluminium dans le film est négligeable pour un domaine d'épaisseur compris entre 10 nm et 90 nm tandis que pour la raie Sn L $\alpha$ , ce domaine sera compris entre 60 et 80 nm. Mis à part le cas où la concentration de Sn tend vers 0, l'aluminium apparaît ici comme le principal élément limitant le domaine d'épaisseur analysable.

Il apparaît clairement que dans le cas des films multi-éléments, la prise en compte de l'absorption doit être systématique.



Figure II-12: Epaisseur limite pour laquelle l'expression (6) est valable dans le cas d'un alliage d'Al-Sn en fonction de la concentration d'Al et de Sn

## C. EPAISSEUR LIMITE GLOBALE

A l'issue de ces études sur le ralentissement des électrons et sur l'absorption, nous pouvons préciser le domaine d'application de TF\_Quantif de manière générale.

### 1. CAS D'UN FILM MONO-ÉLÉMENT :

L'expression (31) peut être exprimée en en fonction de  $R_e$  (et donc de  $U_0$ ) telle que :

$$\frac{\rho t_{max}}{\rho R_{e}} = \frac{\alpha}{2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho R_{e}}$$

Reprenons la figure II-10 représentant l'évolution de R<sub>e</sub>/t en fonction du taux d'excitation U<sub>0</sub> et pour deux valeurs extrêmes de  $\eta$  ( $\eta = 0,1$  et  $\eta = 0,6$ ), on peut alors y faire figurer l'influence de l'auto-absorption pour différents éléments.





Par exemple dans le cas de l'aluminium, on peut voir que, pour  $U_0 = 10$ , le domaine d'épaisseur analysable se subdivise en deux parties (figure II-13) :

- pour  $\eta = 0,1$  dans l'intervalle Re/t = [7,5 10,7] (point A et B), l'absorption ne sera pas négligeable mais au-delà de Re/t> 10,7 l'absorption sera négligeable.

- pour  $\eta = 0.6$ , l'absorption sera toujours négligeable car le domaine de linéarité est tel que Re/t >10,7 (Re/t = 12,6 au point C).

Cependant, on constate que pour  $U_0>12$  (point D), il faudra toujours prendre en compte l'absorption.

Dans le cas de l'or (dont la raie AuM $\alpha$  est plus fortement auto-absorbée que la raie AlK $\alpha$ ), l'auto-absorption ne sera jamais négligeable (figure II-14).





2. <u>Cas d'un film bi-element :</u>

D'après l'exemple d'Al-Sn (figures II-11 et II-14), on peut supposer que dans tout film multi-éléments, il y aura toujours un élément limitant le domaine d'épaisseur, que se soit au niveau de l'écart à la linéarité  $\Delta_T$  ou au niveau de l'absorption.

De manière générale, il conviendra de toujours prendre en compte l'absorption, quel que soit le domaine d'épaisseur défini par l'écart à la linéarité.

## **D.** CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons établi le domaine d'application de TF\_Quantif en fonction de l'épaisseur du film mince analysé et nous avons montré qu'il était préférable dans le cas de l'analyse de films minces multi-éléments de prendre en compte de manière systématique l'absorption. Nous avons ainsi un moyen de définir le domaine d'épaisseurs pour lequel on peut appliquer notre algorithme.

L'étape suivante de cette étude sera consacrée à l'application de TF\_Quantif pour obtenir des profils quantitatifs (par TF\_QLine) et des cartographies quantitatives (par TF\_QMap) de films minces sur substrats hétérogènes.

# CHAPITRE IV : CARTOGRAPHIES X QUANTITATIVES DES FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES

La cartographie quantitative par microanalyse X est largement répandue dans le cadre de l'analyse d'échantillons massifs [81, 82, 83, 84]. Grâce aux récents développements des systèmes de microanalyse, de plus en plus d'auteurs utilisent ce mode de caractérisation car il a l'avantage de pouvoir donner la distribution spatiale et quantitative des éléments constituant l'échantillon. Cependant, dans le cas de l'analyse d'échantillons stratifiés, il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux portant sur la cartographie quantitative de films minces, et bien évidemment aucun se rapportant au cas particulier des films minces sur substrats hétérogènes.

Le logiciel de quantification que nous utilisons, STRATAGem, permet de faire l'analyse ponctuelle d'échantillons stratifiés ; dans le cadre de cette thèse, et en partie à notre demande, la société SAMx a développé un programme appelé STRATALine permettant d'effectuer des profils quantitatifs sur des échantillons stratifiés; ayant l'accès libre aux librairies de calculs, nous avons développé un logiciel appelé « STRATAMap » pour la réalisation de cartographies quantitatives. Parallèlement à ce travail, nous avons implémenté l'algorithme TF\_Quantif dans deux logiciels appelés TF\_QLine et TF\_QMap pour le traitement des profils et des cartographies quantitatifs.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord détailler le principe de STRATAMap, puis, celui des logiciels TF\_QLine et TF\_QMap. Par la suite, nous présenterons et nous comparerons les profils et les cartographies obtenus à l'aide de ces logiciels dans le cas de différents films minces sur substrats hétérogènes.

Par ailleurs, le dispositif expérimental développé pour réaliser les profils et les cartographies du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  (simultanément aux cartographies de rayons X) est également présenté.

## **A. DEVELOPPEMENTS LOGICIELS**

## 1. STRATAMAP

Nous avons développé ce logiciel en C/C++ à partir de la bibliothèque de calculs de STRATAGem ainsi que de la bibliothèque libre Easy\_BMP [85]. Il se présente sous la forme d'une application MS-DOS dont l'interface utilisateur consiste en une suite de lignes de commandes. La figure IV-1 montre le diagramme du principe de fonctionnement de STRATAMap.

Dans l'état actuel, ce logiciel reste dépendant de STRATAGem en ce qui concerne les fichiers de description des échantillons et des témoins. Il utilise ces fichiers pour gérer la saisie des données expérimentales sous format texte (rapports d'intensité entre les éléments de l'échantillon et de leurs témoins sous format texte).

L'utilisateur saisit l'énergie primaire à laquelle les données ont été acquises ainsi que la distance séparant chaque point d'analyse. STRATAMap effectue alors pour chaque point le calcul des concentrations et des épaisseurs des couches constituant l'échantillon à l'aide de la bibliothèque de calculs de STRATAGem (stratadll.dll).



Figure IV-1: Diagramme du principe de fonctionnement de STRATAMap

A l'issue de ces calculs, STRATAMap enregistre dans des fichiers textes séparés les concentrations (atomiques et massiques) de chacun des éléments analysés, les épaisseurs massiques et la densité de chacun des films ainsi que l'erreur relative et absolue des calculs en chaque point. Le logiciel génère aussi un script Matlab<sup>®</sup> permettant de visualiser directement l'ensemble des résultats obtenus.

## 2. <u>TF\_QLINE ET TF\_QMAP</u>

Ces logiciels sont basés sur l'algorithme de quantification TF\_Quantif. Ce sont des ensembles de scripts exécutables à l'aide du logiciel de calcul scientifique Matlab.

TF\_QLine est principalement dédié aux calculs de profils quantitatifs tandis que TF\_QMap s'applique dans le cas de cartographies quantitatives. La figure IV-2 présente le diagramme de fonctionnement de ces logiciels.



Figure IV-2: Diagramme de fonctionnement des logiciels TF\_Q

Pour chaque logiciel, un fichier contenant la description du film analysé (fichier .sfa) et des fichiers contenant les descriptions des témoins (fichiers .tfa) sont utilisés.

Pour TF\_QLine, les données expérimentales sont stockées dans un fichier (fichier .dfa) contenant l'énergie primaire  $E_0$ , les coefficients de rétrodiffusion et les rapports d'intensités des éléments analysés.

Dans le cas de TF\_QMap, l'énergie primaire est saisie par l'utilisateur; la cartographie du coefficient de rétrodiffusion et les cartographies de rapports d'intensités sont saisies sous la forme de fichiers textes (.txt) comme c'est le cas dans STRATAMap.

Certains paramètres tels que les coefficients d'absorption ou l'énergie des raies utilisés sont accessibles via deux autres scripts (p\_table et MACS\_line) auxquels TF\_QLine et TF\_QMap font appel. A l'issue des calculs, les résultats sont sauvegardés sous forme de fichiers textes. Dans le cas de TF\_QLine, l'ensemble des résultats (concentrations, épaisseur du film) est stocké dans un seul fichier (qui peut être ouvert dans un tableur). Dans le cas de TF\_QMap, les résultats sont stockés dans des fichiers séparés. A chaque fichier correspond une donnée calculée (concentration ou épaisseur) pour l'ensemble de la cartographie traitée. Les résultats peuvent ainsi être visualisés à l'aide de logiciels de traitement d'images (tels que ImageJ) ou de traitement de données (tels que Matlab, Scilab ou Octave).

#### **B. DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL**

Il s'agit de mettre en place le dispositif expérimental de mesure du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  (nécessaire à TF\_QLine et TF\_QMap) pendant l'acquisition de profils et de cartographies d'intensité X.

#### 1. PRINCIPE:

La figure IV-3 montre le schéma de principe de la mesure de  $\eta$ . Elle peut se faire à partir de la mesure du courant de l'échantillon correctement polarisé (I<sub>ech</sub>). En effet, la polarisation de l'échantillon à une tension de +50V permet de supprimer l'émission d'électrons secondaires comme cela a été proposé par Bishop [76]. On peut alors déduire le coefficient de rétrodiffusion à partir de la relation :



Figure IV-3: Schéma de principe de la mesure de η

$$\eta = 1 - \frac{I_{ech}}{I_0}$$

avec  $I_0$  le courant primaire mesuré à l'aide d'une cage de Faraday.

#### 2. MONTAGE :

Pour l'acquisition de profils ou de cartographies de  $\eta$ , la principale difficulté du montage a été de synchroniser les mesures de courant échantillon avec le système de balayage du microscope. Cette synchronisation a été réalisée à l'aide d'un boîtier convertisseur analogique-numérique permettant de convertir la rampe de balayage du MEB en un signal numérique (figure IV-4). Ce dernier est utilisé comme signal de commande permettant l'acquisition du courant échantillon à l'aide d'un pico-ampèremètre (PicoX, de la société SAMx). L'ensemble de cette acquisition est géré par ordinateur auxiliaire et un logiciel que nous avons développé.



Figure IV-4: Schéma de principe du système de mesure de  $\eta$  sur le microscope

#### 2.1. Remarque :

D'un point de vue expérimental, les électrons de faible énergie produits dans la chambre du microscope contribuent à augmenter le courant échantillon lorsque celui-ci est chargé positivement. Néanmoins, cette contribution reste assez faible (~ 4% du courant primaire entre 10 et 30kV).

#### C. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET COMPARAISON AVEC STRATAGEM

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus en appliquant TF\_QLine et TF\_QMap dans le cas d'échantillons académiques. Ces échantillons nous ont permis de vérifier le montage expérimental ainsi que l'algorithme de calcul pour obtenir des profils et des cartographies de concentrations et d'épaisseur. Tous ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par STRATAMap.

De manière générale, ces échantillons sont constitués d'une marche composée d'un seul élément, déposé sur un substrat (pour simuler une hétérogénéité). L'ensemble est recouvert d'un film bi-éléments de concentrations et d'épaisseur inconnues.

Les expériences ont été réalisées à l'aide du microscope Jeol JSM 5400 LV associé à un spectromètre à sélection d'énergie des rayons X (EDS) à diode silicium-lithium (EDAX, France). Les profils et les cartographies ont été acquis en balayant le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon et en récupérant simultanément pour chaque point, les photons X correspondants à chaque raie des éléments analysés et le courant de l'échantillon polarisé à +50V. Pour chaque raie considérée, nous avons défini une fenêtre énergétique correspondant au pic de l'élément analysé ainsi qu'une fenêtre de même taille à côté du pic afin d'estimer le fond continu pour chaque élément.

#### 1. <u>APPLICATION DE TF\_QLINE : PROFILOMETRIE</u>

#### 1.1.Description de l'échantillon :

L'échantillon analysé consiste en une marche de germanium (~100nm) déposé sur un substrat de silicium, l'ensemble étant recouvert par un film d'or-palladium de 40nm d'épaisseur (figure



Figure IV-5: Schéma de l'échantillon analysé

IV-5). La marche de germanium a été réalisée par évaporation et le film d'or-palladium a été déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'or-palladium (80%-20% en de concentration massique). Les épaisseurs ont été évaluées pendant l'élaboration à l'aide d'une microbalance à quartz.

#### 1.2. Procédure expérimentale :

Le profil réalisé consiste en une trentaine de points répartis sur  $38\mu m$  de longueur en partant d'une zone avec la marche pour arriver sur une zone sans marche. Les données ont été acquises à une énergie primaire  $E_0 = 20$  keV avec un temps d'acquisition de 10 s par point. Pour les analyses avec TF\_QLine, nous avons utilisé un témoin stratifié constitué d'un film d'or-palladium (12 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat de silicium. Pour les analyses avec STRATAGem, nous avons utilisé un alliage Au-Pd massif (80%-20% en concentration massique) pour l'or et le palladium, et un silicium massif pour le signal du substrat.

#### 1.3. Résultats expérimentaux :

La figure IV-6 montre l'évolution du coefficient de rétrodiffusion le long du profil d'analyse. Il est clair que la présence de la marche de germanium augmente le coefficient de rétrodiffusion de l'échantillon ce qui se traduit par un renforcement de l'intensité X des éléments présents dans le film (figure IV-7).



Figure IV-6: Evolution du coefficient de rétrodiffusion le long du profil d'analyse



Figure IV-7: Profils des rapports d'intensité pour les raies (a)AuMa, (b) PdLa et (c) SiKa

PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre IV : Cartographie X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes

Ceci est surtout visible dans le cas de la raie Au M $\alpha$  (profil (a)) ; par contre, dans le cas du palladium, le signal X de la raie Pd L $\alpha$  est faible ce qui ne permet pas de mettre en évidence le renforcement de celui-ci par la présence de la marche de Ge(profil (b)).

En ce qui concerne le signal du substrat, l'intensité de la raie SiK $\alpha$  est fortement absorbée dans la zone de la marche de Ge comme le montre le profil (c).

#### 1.4. Résultats des calculs :

(a) Epaisseur :

La figure IV-8 montre les profils d'épaisseur calculés par TF\_QLine et STRATALine.



Figure IV-8: Profils d'épaisseur calculés par STRATAGem (a) avec prise en compte du signal du substrat, (b) sans prise en compte du signal du substrat et (c) par TF\_QMap

Dans le cas de STRATALine, la présence de germanium n'a pas été introduite dans la description de l'échantillon et le traitement des données a été fait de deux manières :

- En prenant en compte le signal du substrat : dans ce cas, l'épaisseur est surestimée, notamment dans la zone de la marche de germanium (profil (a)).
- Sans prendre en compte le signal du substrat : dans ce cas l'hétérogénéité n'a pas d'influence significative sur les résultats (profil (b)).

Dans le cas de TF\_QLine (profil (c)), on s'affranchit de ces problèmes puisque son utilisation ne nécessite pas la connaissance a priori de la composition du substrat. Ainsi, les épaisseurs

obtenues le long du profil par TF\_QLine et par STRATALine sans prise en compte du signal du substrat sont proches de l'épaisseur mesurée par la microbalance à quartz (40 nm).

## (b) Concentrations :

Les figures IV-9 (1) et (2) montrent respectivement les profils de concentration de l'or et du palladium obtenus par TF\_QLine et par STRATALine.



Figure IV-9: Profils de concentration atomique de l'or (1) et du palladium (2) calculés par STRATAGem et TF\_QMap

#### PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre IV : Cartographie X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes

Les valeurs de concentrations obtenues le long du profil par chacune des méthodes sont proches des concentrations de la cible d'Au-Pd (68,4 % d'Au et 31,6% de Pd en concentration atomique).

Ces résultats confirment ce que nous avions signalé dans le chapitre I, à savoir que l'hétérogénéité du substrat n'a une influence significative que sur l'épaisseur calculée et non sur les concentrations quelque soit la méthode utilisée.

En ce qui concerne TF\_QLine, on peut dire que son application pour quantifier les revêtements superficiels donne des résultats satisfaisants comparativement au logiciel commercial. Ceci nous amène donc à proposer TF\_QMap pour les cartographies quantitatives.

#### 2. <u>APPLICATION DE TF\_QMAP : CARTOGRAPHIES QUANTITATIVES</u>

Nous avons appliqué TF\_QMap sur deux types d'échantillons :

- un film constitué de deux éléments de numéros atomiques et de concentrations différents (AuPd/marche Ge/Si étudié précédemment)

- un film constitué de deux éléments de numéro atomiques et de concentrations proches (NiCu/marche Au/Si).

#### 2.1. Procédure expérimentale générale:

Toutes les cartographies (64x64 pixels) ont été acquises en balayant le faisceau d'électrons sur une surface d'environ 90  $\mu$ m x 90  $\mu$ m qui couvre en partie la zone avec la marche introduisant une hétérogénéité dans le substrat. En chaque point, on récupère simultanément les photons X correspondants à chaque raie des élément analysés et le courant de l'échantillon polarisé à +50V.

#### 2.2.Film d'Or-Palladium

Les données ont été acquises à une énergie primaire  $E_0 = 20$  keV avec un courant primaire  $I_0 = 3,2$  nA et un temps d'acquisition de 10 secondes par point.

Pour les analyses avec TF\_QMap, nous avons aussi utilisé un témoin stratifié constitué d'un film d'or-palladium (12 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat de silicium.

PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre IV : Cartographie X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes

Pour les analyses avec STRATAMap, nous avons utilisé un alliage Au-Pd massif (80%-20% en de concentration massique) pour l'or et le palladium, et un silicium massif pour le silicium.

(a) <u>Résultats Expérimentaux :</u>

La figure IV-10 montre la cartographie de la raie Au M $\alpha$  (a), Pd L $\alpha$  (b) et Si K $\alpha$  (c) ainsi que la cartographie du coefficient de rétrodiffusion (d).



Figure IV-10: Cartographies des raies (a) AuMa, (b) PdLa, (c) SiKa et (d) du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ 

Les cartographies (a) et (b) montrent clairement que la présence de germanium dans le substrat renforce le signal X de la raie Au M $\alpha$  et Pd L $\alpha$  à cause du renforcement local du coefficient de rétrodiffusion comme l'illustre la cartographie (d) du coefficient de rétrodiffusion. Par ailleurs, la présence de cette marche se détecte aussi au niveau du signal du substrat dont la raie Si K $\alpha$  est fortement absorbée (figure IV-10 (c)).

#### (b) <u>Résultats de calculs :</u>

#### **b.1** Epaisseur

La figure IV-11 montre les cartographies d'épaisseur calculées par TF\_QMap (cartographie (a)) et STRATAMap (cartographies (b) et (c)). Dans le cas de STRATAMap, la présence de germanium n'a pas été introduite dans la description de l'échantillon et le traitement des données a été fait de deux manières :

- En prenant en compte le signal du substrat (cartographie(c))
- Sans prendre en compte le signal du substrat (cartographie(b)).



Figure IV-11: Cartographies d'épaisseur du film d'Au-Pd calculées par :(a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat, et (c) STRATAMap avec signal du substrat

Les résultats obtenus par STRATAMap en prenant en compte le signal du substrat présentent des résultats erronés. Ceux donnés par TF\_QMap et STRATAMap sans prendre en compte le signal du substrat donnent des résultats similaires proches de la valeur nominale. Par contre, ils montrent qu'il existe bien une légère variation d'épaisseur entre la zone correspondant à la marche de germanium et celle sans marche. Pour illustrer ces variations, nous avons représenté sur la figure IV-12 la distribution des épaisseurs sous forme

d'histogrammes. Ces derniers montrent clairement deux pics très proches dans le cas de TF\_QMap et STRATAMap sans signal du substrat (figure IV-12a et b) signifiant que le dépôt n'est pas homogène en épaisseur sur la zone analysée. L'histogramme relatif à STRATAMap avec signal du substrat (figure IV-12c) montre des pics très éloignés l'un de l'autre correspondant à une surestimation de l'épaisseur d'un coté et une sous-estimation de l'autre.



Figure IV-12: Distribution des épaisseurs du film de AuPd calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat

#### **b.2** Concentrations

La figure IV-13 présente les cartographies de concentrations atomiques de l'or et du palladium pour chaque méthode de calcul. TF\_QMap et STRATAMap sans signal du substrat donnent des valeurs de concentration d'or et de palladium sensiblement identiques et montrent que ces concentrations diffèrent légèrement entre la zone comprenant la marche et la zone sans marche. Ceci laisse supposer que le palladium se serait préférentiellement déposé sur la marche Ge, ce qui expliquerait la non homogénéité de l'épaisseur observée précédemment. Néanmoins, la différence de concentration reste faible, comme l'illustrent les histogrammes de la figure IV-14 (a et b).



Figure IV-13: Cartographies des concentrations de l'or et du palladium obtenus par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat

Concernant les résultats de STRATAMap avec signal du substrat, les cartographies d'or et de palladium semblent être plus homogènes (figure IV-13c et figure IV-14c), mais un examen des résultats de calculs avant la procédure de normalisation des concentrations montre que la somme des concentrations n'est jamais proche de l'unité (histogramme de la figure IV-15), ce qui implique que les résultats ne sont pas fiables.



Figure IV-14: Distribution des concentrations calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat



Figure IV-15: Distribution du total des concentrations calculées par STRATAMap en prenant en compte le signal du substrat avant normalisation

### 2.3.Echantillon de Nickel-Cuivre :

## (a) Description de l'échantillon :

L'échantillon consiste en une marche d'or (~40nm) déposée sur un substrat de silicium, l'ensemble étant recouvert par un film d'alliage nickel-cuivre de 40nm d'épaisseur (figure IV-16). Les différentes couches de cet échantillon ont été réalisées par évaporation et les épaisseurs ont été



Figure IV-16: Schéma du film d'alliage de nickel-cuivre déposé sur un substrat hétérogène

évaluées pendant l'élaboration à l'aide d'une microbalance à quartz.

## (b) Procédure expérimentale :

Les données ont été acquises à une énergie primaire  $E_0 = 20$  keV avec un courant primaire  $I_0=2,9$  nA et un temps d'acquisition de 10 s/point.

Pour les analyses avec TF\_QMap, nous avons aussi utilisé deux témoins stratifiés : le premier est constitué d'un film de cuivre (36 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat d'aluminium, le second est constitué d'un film de nickel (18 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat d'aluminium.

Pour les analyses avec STRATAGem, nous avons utilisé des échantillons massifs de nickel, de cuivre et de silicium.

(c) <u>Résultats expérimentaux :</u>

La figure IV-17 montre la cartographie de la raie Ni K $\alpha$  (a), Cu K $\alpha$  (b) et Si K $\alpha$  (c) ainsi que la cartographie du coefficient de rétrodiffusion (d).

Les cartographies (a) et (b) montrent clairement que la présence d'or dans le substrat renforce le signal X de la raie Ni K $\alpha$  et Cu K $\alpha$  à cause du renforcement local du coefficient de rétrodiffusion comme l'illustre la cartographie (d) du coefficient de rétrodiffusion. Par ailleurs, la présence de cette marche se détecte aussi au niveau du signal du substrat dont la raie Si K $\alpha$  est fortement absorbée (figure IV-16 (c)).



Figure IV-17: Cartographies des raies (a) NiKα, (b) CuKα et (c) SiKα, (c) SiKα et (d) du coefficient de rétrodiffusion η

(d) <u>Résultats de calculs :</u>

#### d.1 Epaisseur

La figure IV-18 montre les cartographies d'épaisseur calculées par TF\_QMap (cartographie (a)) et STRATAMap (cartographies (b) et (c)). Dans le cas de STRATAMap, la présence d'or n'a pas été introduite dans la description de l'échantillon et le traitement des données a été fait deux manières :

- En prenant en compte le signal du substrat (cartographie (b))
- Sans prendre en compte le signal du substrat (cartographie (c)).

Les résultats donnés par STRATAMap sans signal du substrat et par TF\_QMap semblent être relativement homogènes.



Figure IV-18: Cartographies d'épaisseurs calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat



Figure IV-19: Distribution des épaisseurs calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat

Néanmoins, les histogrammes de la figure IV-19 (a et b) montrent clairement les différences entre les épaisseurs calculées par STRATAMap et TF\_QMap Dans le cas de STRATAMap, la présence de la marche d'or se traduit par l'apparition de deux pics dans la distribution d'épaisseur. Par contre, dans le cas de TF\_QMap (figure IV-18b), ces deux pics tendent à n'en former plus qu'un. En effet, la mesure du coefficient de rétrodiffusion permet de prendre en compte l'hétérogénéité du substrat (présence de l'or) et d'améliorer la mesure d'épaisseur d'un film de nickel-cuivre.

Les résultats donnés par STRATAMap en prenant en compte le signal du substrat sont erronés (figure IV-18c et figure IV-19c).

#### d.2 Concentrations

La figure IV-20 présentent les cartographies de concentrations atomiques de Ni et de Cu pour chaque méthode de calcul. Les concentrations trouvées par STRATAMap et par TF\_QMap diffèrent légèrement.

STRATAMap donne une concentration atomique moyenne de 40% pour le nickel et de 60% pour le cuivre tandis que de TF\_QMap donne 47% pour le nickel et 53% pour le cuivre. Ceci est illustré par les histogrammes de la figure IV-21.

Il est clair que, dans cet exemple, l'écart entre les deux méthodes n'est pas négligeable. Cette différence est due à la fluorescence (de l'ordre de 3%) et aussi aux témoins stratifiés utilisés dans TF\_QMap (mauvaise calibration en épaisseur). Pour mettre en évidence l'influence ce dernier paramètre, nous avons recalculé les concentrations de nickel et de cuivre par STRATAMap en utilisant les témoins stratifiés de TF\_QMap au lieu des témoins massifs.

Les résultats obtenus (figure IV-21d) sont, cette fois-ci, beaucoup plus proches de TF\_QMap. Ceci indique qu'il est indispensable d'utiliser des témoins bien calibrés en épaisseur et en concentration pour TF\_QMap.



Figure IV-20: Cartographies de concentration obtenues par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat



Figure IV-21: Distribution des concentrations calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat et (d) STRATAMap avec témoins stratifiés (sans signal du substrat)

## **D.** APPLICATIONS AUX PHOSPHATES DE CALCIUM

Jusqu'à présent, la méthode que nous avons proposée a été appliquée essentiellement à

des échantillons "académiques" (structure connue). Pour l'appliquer à un cas plus réaliste, nous avons étudié un revêtement de phosphate de calcium (de rapport Ca/P et d'épaisseur inconnus) électrodéposé sur un substrat hétérogène. Ce substrat consiste en une pastille de cuivre sur lequel a été évaporée une marche de chrome de 200nm d'épaisseur (figure IV-22).





Le dépôt a été réalisé à une densité de courant  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$  pendant une durée de cinq minutes. Une mauvaise adhésion de la marche de chrome a rendu le substrat encore plus hétérogène (figure IV-23).

## 1. <u>PROCEDURE EXPERIMENTALE :</u>

La cartographie (64x64 pixels) a été acquise en balayant une surface d'environ 90  $\mu$ m x 90  $\mu$ m qui couvre à la fois une zone avec la marche et une zone sans marche (zone signalée sur la figure IV-20) comme le montre la figure IV-24 (cartographie qualitative du chrome).



Figure IV-23: Image en électrons secondaires du revêtement de phosphate de calcium (CaP) déposé sur le substrat chrome/cuivre (Cr/Cu) et cuivre seul (Cu)



Figure IV-24: Cartographie qualitative de la marche de chrome (raie Cr Kα, l'échelle de couleur correspond au nombre de coups)

Les données ont été acquises à une énergie primaire  $E_0 = 20kV$  avec un courant primaire  $I_0=10$  nA et un temps d'acquisition de 10s/points.

Pour les analyses avec TF\_QMap, nous avons utilisé un témoin stratifié constitué d'un film de phosphate de calcium (1600 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat de cuivre.

Pour les analyses avec STRATAMap, nous avons utilisé un substrat de cuivre massif pour le substrat, un témoin de  $CaF_2$  pour le calcium, un témoin d'InP pour le phosphore et un témoin de  $CaCO_3$  pour l'oxygène (Agar, France).

#### 1.1.Résultats expérimentaux :

La figure IV-25 montre la cartographie de raies Ca K $\alpha$ , P K $\alpha$ , O K $\alpha$  et Cu K $\alpha$ . Outre les variations dues à l'hétérogénéité du substrat, les cartographies présentent des variations d'intensité X associées à d'autres phénomènes tels que les variations d'épaisseur, de composition et de rugosités du film Ces variations se retrouvent au niveau de la cartographie de coefficient de rétrodiffusion de la figure IV-26. Ceci explique pourquoi on ne distingue pas clairement l'effet de la marche. Le chrome étant un élément plus léger que le cuivre, on pouvait s'attendre à obtenir une baisse du coefficient de rétrodiffusion associé à une baisse des intensités X des différents éléments du film ; mais ceci n'est visible que dans une zone réduite des cartographies (supérieure gauche).



Figure IV-25: Cartographies des raies (a) Ca Ka, (b) P Ka, (c) O Ka et (d) CuKa



Figure IV-26: Cartographie du coefficient de rétrodiffusion

#### 1.2.Résultats de calculs :

#### (a) Epaisseur

La figure IV-27 (a,b) présente les cartographies d'épaisseur calculées par TF\_QMap et STRATAMap sans substrat. Les résultats obtenus montrent que TF\_QMap et STRATAMap donnent des résultats proches.



Figure IV-27: Cartographies d'épaisseurs calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat

De manière générale, l'épaisseur n'est pas homogène, et le revêtement est plus mince sur la partie supérieure de la cartographie que sur la partie inférieure. Néanmoins, dans le cas de TF\_QMap, ces variations sont moins importantes que dans le cas de STRATAMap comme l'illustrent les histogrammes de la figure IV-28. TF\_QMap prend en compte non seulement les variations introduites par l'hétérogénéité du substrat mais aussi tous autres effets liés à une variation du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ . Par exemple, dans la partie inférieure des cartographies, on constate une augmentation du coefficient de rétrodiffusion associée à une augmentation des intensités X du film. Ceci peut être dû à une hétérogénéité du substrat et également à l'inclinaison locale de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident.



Figure IV-28: Distribution des épaisseurs calculées par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat. Dans la figure (b), la barre d'histogramme au-delà de 5500nm traduit qu'un certain nombre de points de la cartographie ont une épaisseur supérieure à cette valeur (surestimation de l'épaisseur)

En effet, une inclinaison de la surface augmente le nombre d'électrons rétrodiffusés et leur parcours dans le film comme l'illustre la figure IV-29.



Figure IV-29: Simulations de trajectoires électroniques dans le revêtement sous incidence normale (η=0,217) et incidence oblique (η=0,233)à 20kV

PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre IV : Cartographie X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes

L'augmentation de l'intensité X dans la partie inférieure des cartographies n'est donc pas forcément liée à une augmentation d'épaisseur comme le suggèrent les résultats de STRATAMap mais à une variation du coefficient de rétrodiffusion que TF\_QMap corrige.

#### (b) Cartographies de rapports Ca/P :

La figure IV-30 montre les cartographies de rapports Ca/P obtenues par TF QMap et STRATAMap.



Figure IV-30: Cartographies des rapports Ca/P obtenues par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat.



Figure IV-31: Distribution des rapports Ca/P calculés par (a) TF\_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et STRATAMap avec signal du substrat

PARTIE II : CARTOGRAPHIE X QUANTITATIVE DE FILMS MINCES SUR SUBSTRATS HETEROGENES Chapitre IV : Cartographie X quantitatives des films minces sur substrats hétérogènes

On peut constater que ces cartographies sont sensiblement les mêmes, ce qui est confirmé par les histogrammes de la figure IV-31. Les valeurs significatives des rapports se répartissent sur un intervalle compris entre 1,4 et 1,8 centré en 1,6.

La distribution et la taille des zones du film pour lesquelles le rapport Ca/P est inférieur à 1,4 (observées sur la figure IV-32 (a)) nous laisse à penser que ces zones ne sont pas représentatives d'une variation effective de rapport Ca/P, mais plutôt d'une erreur de mesure.



Figure IV-32: En blanc, distribution des zones pour lesquelles le rapport Ca/P est (a) inférieur à 1,4 et (b) supérieur à 1,8

Pour les zones dont le rapport est supérieur ou égal à 1,8 (figure IV-32 (b)), on distingue clairement une répartition sous forme d'amas, laissant supposer que le dépôt est hétérogène en composition. Mais si l'on compare la cartographie de rapport Ca/P et celle d'épaisseur de la figure IV-27, on constate que ces amas sont adjacents à des zones de forte épaisseur susceptibles de créer un effet d'ombrage par rapport à l'orientation du détecteur de rayons X (comme l'illustre la figure IV-33).


Figure IV-33: (a) Distribution des zones : En rouge: distribution des zones de rapport Ca/P> 1,8 En jaune : distribution des zones d'épaisseur > 1500nm (calculée par TF\_QMap) (b) Schéma de l'effet d'ombrage

Donc, il est fort probable que l'augmentation de rapport Ca/P soit due à un effet d'absorption (plus forte dans le cas du phosphore par rapport au calcium) plutôt qu'à une variation de la composition du revêtement.

### **E.** CONCLUSION

Dans ce chapitre , nous avons montré qu'il est possible d'appliquer l'algorithme TF\_Quantif pour réaliser des profils et des cartographies quantitatifs à l'aide des logiciels TF\_QLine et TF\_QMap associés un dispositif expérimental permettant d'effectuer simultanément les cartographies du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  et d'intensité X.

A travers l'acquisition de profils et de cartographies quantitatifs sur des échantillons présentant un substrat hétérogène, nous avons montré que notre méthode corrigeait les effets associés à cette hétérogénéité et donnait des résultats plus précis que le logiciel commercial STRATAGem, notamment en ce qui concerne les épaisseurs.

Enfin, l'application de TF\_QMap dans le cas d'un revêtement de phosphate de calcium électrodéposé a permis de tester notre méthode dans le cas d'un échantillon réel. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait que la mesure du coefficient de rétrodiffusion permettait non seulement de corriger les effets d'hétérogénéité du substrat, mais aussi de limiter les autres facteurs susceptibles de créer des erreurs dans les procédures classiques de

quantifications. Nous pouvons ainsi nous affranchir de certains types d'hétérogénéités de l'échantillon et de plus, les séparer d'autres effets tels que les effets d'ombrage.

# **CONCLUSION DE LA PARTIE II**

La cartographie quantitative apporte un intérêt majeur à la microanalyse X des échantillons stratifiés. En effet, elle permet non seulement de donner la distribution quantitative et spatiale des éléments, mais aussi d'avoir accès à la structure tridimensionnelle de l'échantillon.

Dans le cas d'échantillon ayant une <u>structure bien définie</u>, STRATAMap nous permet d'obtenir (en chaque point de la cartographie) l'épaisseur et la composition de chacune des couches constituant l'échantillon. La combinaison de l'ensemble des résultats permet ainsi d'avoir accès à un grand nombre d'informations sur l'échantillon analysé.

Dans le cas où l'échantillon <u>n'a pas de structure bien définie</u>, TF\_QMap permet de caractériser avec précision l'épaisseur et la composition du film mince en surface. L'avantage de cette technique est qu'elle permet, d'une part, de réduire le nombre de témoins à utiliser (puisque le signal X substrat n'est pas mesuré) et, d'autre part, elle ne nécessite pas de multiplier les acquisitions à plusieurs énergies de travail. En effet, un logiciel de quantification tel que STRATAGem requiert la multiplication des analyses à différentes énergies de travail pour déterminer simultanément (et de manière optimum) les épaisseurs et les concentrations d'un film mince. Ceci peut alors amener à une multiplication des difficultés expérimentales lors de l'acquisition de cartographies quantitatives.

En conclusion, nous disposons maintenant d'outils permettant d'obtenir des cartographies quantitatives d'échantillons stratifiés possédant un substrat hétérogène ou non. Néanmoins, reste le problème de la planéité de la surface à analyser. Comme on a pu le constater avec le film de phosphate de calcium, la rugosité va jouer un rôle important dans l'exactitude des résultats fournis. Il faudra donc s'intéresser aux effets et aux méthodes que l'on peut développer afin de limiter voire de s'affranchir de ces effets de rugosités.

# PARTIE III : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

### **CONCLUSION GENERALE**

L'essentiel de ce travail concerne le développement des méthodes permettant la caractérisation des revêtements phosphocalciques par microanalyse X.

Il s'est articulé autour de deux axes de recherche :

- d'une part nous nous sommes intéressés à l'élaboration par électrodéposition des revêtements phosphocalciques et à une première approche de leurs caractérisations physico-chimiques par microanalyse X.
- d'autre part, nous avons cherché à effectuer des cartographies quantitatives par microanalyse X de ces revêtements et nous avons ainsi développé un nouvel algorithme permettant de réaliser les cartographies élémentaires de ces films minces déposés sur un substrat hétérogène.

A travers la présentation des mécanismes réactionnels, nous avons montré que l'électrodéposition permettait d'obtenir différents types de phosphates de calcium en fonction de la densité de courant utilisée. Pour identifier ces phosphates de calcium, nous cherchons à déterminer en particulier les rapports des concentrations atomiques Ca/P. Pour cela, nous avons utilisé une méthodologie originale permettant de s'affranchir des effets de rugosité de la surface de l'échantillon par une analyse globale en microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse X et confortée par la microscopie électronique à balayage transmission. Ainsi, à faible densité de courant nous obtenons un phosphate octocalcique (de rapport Ca/P = 1,33) sous deux formes (cristalline et amorphe) et à forte densité de courant, nous obtenons une hydroxyapatite déficitaire en calcium (de rapport Ca/P  $\approx$  1,48) (majoritairement amorphe).

Les revêtements phosphocalciques électrodéposés étant assez hétérogènes, nous nous sommes intéressés à l'application des cartographies quantitatives par microanalyse X afin de vérifier leur composition et leur épaisseur sur de grandes surfaces. Cependant, ce type d'analyse se heurte à deux problèmes majeurs : l'hétérogénéité (dans la structure) de l'échantillon et la présence de rugosités importantes.

Le premier problème provient du fait que les logiciels de quantification usuels nécessitent une description détaillée de l'échantillon analysé. Or, dans le cas des revêtements prothétiques, le substrat (constitué d'un alliage de titane sablé) peut présenter de fortes variations de composition qui influent directement sur l'émission X des éléments présents dans le film et induisent des erreurs dans la procédure de quantification.

Pour résoudre ce problème, nous avons dans un premier temps, étudié l'impact de l'hétérogénéité du substrat sur la détermination de l'épaisseur et des concentrations d'un film mince. A travers la modélisation des rapports d'intensité pour différents systèmes de films sur substrats hétérogènes, nous avons montré (à l'aide des logiciels STRATAGem et CASINO) que l'hétérogénéité du substrat :

- se traduisait par une variation du coefficient de rétrodiffusion η
- influait principalement sur la détermination des épaisseurs du revêtement analysé et non sur les concentrations.

Par la suite, nous avons présenté TF\_Quantif, l'algorithme de quantification (des concentrations et des épaisseurs) que nous préconisons pour s'affranchir de ces problèmes. Cet algorithme a été testé pour différents systèmes de films sur substrat hétérogène à partir de données simulées. Les résultats obtenus ont montré que cet algorithme donnait de meilleurs résultats au niveau des épaisseurs par rapport au logiciel STRATAGem, mais, du fait de la non prise en compte de la fluorescence, les concentrations calculées pouvaient présenter un léger écart par rapport aux valeurs nominales.

Par ailleurs, afin de déterminer les limites d'application de TF\_Quantif, nous avons mené une étude théorique concernant la linéarité entre l'émission X et l'épaisseur des revêtements. Cette étude a montré que l'épaisseur maximale analysable par notre méthode dépendait à la fois du taux d'excitation  $U_0$  et du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  de l'échantillon. De plus, nous avons montré que l'absorption jouait un rôle significatif et devait systématiquement être prise en compte dans le cas de l'analyse de films multi-éléments.

Enfin, TF\_Quantif a été implémenté dans deux logiciels permettant d'effectuer des profils et cartographies quantitatifs (TF\_QLine et TF\_QMap). En parallèle, nous avons mis en place un système de mesure nous permettant d'effectuer des cartographies de coefficient de rétrodiffusion simultanément à l'acquisition des cartographies d'intensité X. L'ensemble de

ces travaux nous a permis d'appliquer TF\_Quantif à des échantillons "académiques" (dont la description et la composition étaient connues) ainsi qu'à un échantillon réel, à savoir, un revêtement phosphocalcique électrodéposé sur un substrat hétérogène. De plus, à partir du logiciel STRATAGem, nous avons développé un logiciel de cartographie quantitative d'échantillons stratifiés (STRATAMap) qui nous a servi de logiciel de référence pour établir une comparaison avec les résultats obtenus par TF\_QMap.

Les profils et cartographies quantitatifs sur les échantillons académiques ont confirmé les résultats obtenus à l'aide des systèmes modélisés précédemment et a montré que nos logiciels donnaient des résultats bien moins sensibles à l'hétérogénéité du substrat que ceux donnés par le logiciel commercial STRATAGem.

Dans le cas des cartographies quantitatives sur le revêtement phosphocalcique, nous avons pu mettre en évidence deux point importants :

- d'une part, TF\_QMap peut, à partir de la mesure du coefficient de rétrodiffusion η, s'affranchir des problèmes liés à l'hétérogénéité du substrat, mais aussi à tout autre effet introduisant une variation de η. Ainsi, nous avons constaté que l'inclinaison locale de la surface de l'échantillon pouvait aussi induire une surestimation de l'épaisseur dans STRATAMap que TF\_QMap corrige à travers la mesure de η.
- d'autre part, nous avons pu constater que la détermination des rapports Ca/P du revêtement était fortement affectée par la rugosité de l'échantillon, notamment par des effets d'ombrages.

Ce dernier point a mis en évidence le problème de la rugosité et a montré que la cartographie quantitative des revêtements prothétiques reste encore à améliorer.

Néanmoins, ce travail nous a permis de comprendre les mécanismes d'élaboration des phosphates de calcium et d'avoir accès à une meilleure maîtrise des paramètres d'électrodéposition. De plus, grâce au développement de l'algorithme TF\_Quantif ainsi que des logiciels TF\_QLine, TF\_QMap et STRATAMap, nous disposons maintenant d'outils d'analyse performants, nous permettant d'approfondir nos connaissances dans le domaine de l'élaboration et de la caractérisation des revêtements prothétiques.

#### **PERSPECTIVES :**

Ce travail ouvre un grand nombre de perspectives, et, à l'avenir, nous envisageons de les développer selon trois voies:

- La première concerne la poursuite des études sur l'élaboration des revêtements phosphocalciques par électrodéposition,
- La seconde concerne l'amélioration de l'algorithme de quantification TF\_Quantif
- La troisième concerne le développement de la cartographie quantitative de films minces rugueux.

# A. ELABORATION DES REVETEMENTS PHOSPHOCALCIQUES ELECTRODEPOSES

Deux points importants seront à développer :

- l'homogénéité des dépôts
- l'adhésion des revêtements sur le substrat.

Les phosphates de calcium électrodéposés étaient assez hétérogènes en épaisseur et en morphologie. On peut envisager d'améliorer ces caractéristiques par la réalisation de dépôts en mode " courant pulsé ". Ce mode consiste à appliquer des pulses de courant au lieu d'un courant continu lors de l'électrodéposition. Shujie *et al* [86] ont montré que cette méthode permettait d'améliorer l'homogénéité ainsi que l'adhésion du revêtement.

Ce dernier point est un facteur crucial pour une application médicale. Au laboratoire des travaux sur l'adhésion sont en cours, et il est nécessaire de les poursuivre par des techniques telles que les essais d'arrachements ou de tractions.

Par ailleurs, l'électrodéposition, par sa flexibilité permet d'élaborer de nouveaux biomatériaux composites à base de phosphates de calcium et de protéines telles que le collagène ou le chitosan. L'intérêt de ces biomatériaux sera d'améliorer la biocompatibilité ainsi que l'intégration de la prothèse à long terme.

Bien entendu le développement et l'amélioration des revêtements électrodéposés passeront aussi par l'utilisation de la méthodologie de caractérisation présentée dans la première partie de ce manuscrit. Cette méthodologie devra être améliorée, notamment en ce qui concerne les études en MEBT. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le faisceau électronique du MEBT pouvait introduire une modification de la structure des phosphates de calcium [87, 88, 89, 90] et des valeurs de rapports Ca/P que l'on pouvait obtenir [91]. Ainsi, il conviendra de chercher à optimiser les conditions de travail (taille de sonde, énergie de travail, temps d'acquisition des spectres, cryométhodes) afin de limiter ces dégâts d'irradiation.

Le MEBT allié à la technique de préparation des échantillons que nous avons présentée nous permettra ainsi de nous intéresser plus particulièrement aux interfaces entre le revêtement de phosphate de calcium et le milieu ou les tissus biologiques.

### **B.** DEVELOPPEMENT DE L'ALGORITHME TF\_QUANTIF

Deux éléments importants seront à développer :

- la prise en compte de la fluorescence dans la procédure itérative
- la possibilité d'effectuer l'analyse par différence ou par stoechiométrie.

#### 1. DEVELOPPEMENT DE FORMULES DE FLUORESCENCE

TF\_Quantif ne tient pas compte de la fluorescence. Nous avons préconisé d'introduire les formules de fluorescence caractéristique U et continue V (vue en annexe). Cependant, ces expressions dépendent du numéro atomique Z et nécessitent de connaître la description de l'échantillon.

Afin de conserver la possibilité d'analyse des films minces sans connaître la nature du substrat, il faudra établir de nouvelles formules de fluorescence à partir du coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ .

En effet, le coefficient de rétrodiffusion est directement relié à Z comme l'ont montré Hunger et al. [92]. On peut donc envisager de retrouver un Z moyen de l'échantillon à partir de  $\eta$  et ainsi de pouvoir évaluer la fluorescence continue et caractéristique.

#### 2. <u>ANALYSE PAR DIFFERENCE</u>

Dans l'état actuel, TF\_Quantif nécessite que tous les éléments du film soient analysés pour une détermination simultanée de son épaisseur et des concentrations. Mais, lorsqu'un des éléments présents dans le film n'est pas analysable (éléments légers, chevauchement de raies, faibles concentrations), on doit effectuer une quantification des concentration par différence, c'est-à-dire, déterminer la concentration de cet élément à partir des valeurs de concentrations des autres éléments via la relation :

$$C_{j} = 1 - \sum_{i=1}^{j-1} C_{i}$$

avec  $C_j$  la concentration de l'élément déterminé par différence et  $C_i$  la concentration des autres éléments du film

Or, la détermination de l'épaisseur par TF\_Quantif fait intervenir la sommation sur l'ensemble des rapports d'intensité de <u>tous</u> les éléments présents dans le film. Ainsi, une modification de l'algorithme sera nécessaire pour pouvoir effectuer ce type d'analyse.

#### C. CARTOGRAPHIE QUANTITATIVE DE FILMS MINCES RUGUEUX

L'application de TF\_QMap aux cartographies des revêtements phosphocalciques a montré que la rugosité de l'échantillon devait être prise en compte.

Pour limiter ces effets de rugosités, l'utilisation de la reconstruction tridimensionnelle des surfaces pourra s'avérer un outil très intéressant. Cette technique consiste à calculer les données topographiques d'une surface à partir d'une paire d'images stéréoscopiques (images de la surface prise à deux angles d'inclinaison différents) [93, 94]. Associée à la cartographie d'intensité X, elle permettrait de pouvoir corréler les variations d'intensité X aux variations topographiques de la surface.

Pour ce faire, on peut considérer que chaque point de la cartographie d'intensité X correspond à une surface élémentaire (ou facette). Cette facette peut être inclinée et/ou orientée avec un certain angle que l'on peut repérer (figure P-1). Ainsi, connaissant la position et l'orientation du détecteur de rayon X dans ce repère, on pourra alors déterminer localement

l'angle d'émergence  $\Theta$  des photons X issus de cette surface ainsi que son angle d'inclinaison par rapport au faisceau incident.

Par exemple dans la figure P-1, on a représenté une facette dans un repère tridimensionnel (Oxyz). Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  définissent l'orientation de la facette dans le repère (Oxyz) et les angles  $\theta$  et  $\beta$  définissent l'orientation du détecteur. L'angle d'émergence  $\Theta$  des photons X pour cette facette peut être évalué par la relation  $\Theta = \alpha - \theta$ . La reconstruction 3D nous permet d'avoir accès aux angles  $\alpha$  et  $\beta$ . Ainsi, en connaissant  $\theta$ , on peut localement déterminer pour chaque pixel de la cartographie d'intensité X un angle  $\Theta$  d'émergence des photons et donner une première correction des effets d'absorption liés aux rugosités.



Figure P-1: Orientation d'une facette dans un repère (Oxyz)

# **REFERENCES ET ANNEXES**

#### REFERENCES

- [1] William, D.F. Definition in Biomaterials. In: Progress in Biomedical Engineering. Amsterdam: Elsevier; 1987: 67
- [2] Park, J.B. Biomaterials. In: The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition.Ed Joseph D.Bronzino. Boca Raton : CRC Press LLC, 2000.
- [3] Notes du cours « Materials for Biomedical Applications », Eté 2004 (3.051J / 20.340J MIT Open Course Ware)
- [4] Remes, A. Williams, D.F. Biomaterials 1999; 13 (11) :731
- [5] Bianco, P.D. Ducheyne, P. et Cuckle, J.M. J. Biomed. Mater. Res. 1996; 31, 227
- [6] Khan, M.A. Williams, R.L. and Williams, D.F. Biomoterials 1996;17 (22): 2117
- [7] Meachim, G. Williams, D.F. J. Biomed. Mater. Res. 1973; 7: 555.
- [8] Amstutz, H.C. Campbell, P. Kossovsky, N. Clarke, I.C. Clin. Orthop. 1991; 276: 7.
- [9] Black, J. Sherk, H. Bonini, J. Rostoker, W.R. Galante, J.O. Bone Joint. Surg. 1990; 72A: 126.
- [10] Evans BG, Salvati EA, Huo MH, Huk OL. Clin Orthop N Am 1993; 24: 599.
- [11] Ling RSM. Complications of Total Hip Replacement. Churchill Livingstone: London; 1984: 212.
- [12] Torgerson S, Gjerdet NR. J Mater Sci: Mater Med 1994; 5: 256.
- [13] De Groot, K., Wolke, J.G.C. Jansen, J.A., Proc Instn. Mech. Engrs. 1998; 212 (Part H):137
- [14] Hench, L.L J. Am. Ceram. Soc., 81 (7) (1998) 1705
- [15] Elliott JC. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; 1994.
- [16] Vereecke, G. J. Cryst. Growth 1990; 104: 820
- [17] Whitehead, R.Y. Lacefield, W.R. Lucas, L.C. J. Biomed. Mater. Res. 1993; 27: 1501.
- [18] Kokubo, T. Thermochimica Acta 1996; 280/281:479.
- [19] Shirkhanzadeh, M. J. Mater. Sci. Letter 1991; 10: 1415
- [20] Shirkhanzadeh, M. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1995; 6: 90.
- [21] Ban, S. Maruno, S. Biomaterials 1998; 19: 1245-1253.
- [22] Zhitomirsky, I. JOM-e, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2000;52(1): ww.tms.org/pubs/journals/JOM/0001/Zhitomirsky/Zhitomirsky-0001.html

- [23] Zhitomirsky, I. Advances in Colloid and Interface Science, 2002; 97: 277
- [24] Ban, S. Maruno, S. Biomaterials 1995; 16: 977-981.
- [25] Zhang, J.M. Lin, C.J. Fend, Z.D. Tian, Z.W. J Electroanal Chem 1998; 452: 235.
- [26] Yen, S.K. Lin, C.M. Mat Chem Phy 2002; 77: 70.
- [27] Kuo, M.C. Yen, S.K. Mater Sci Eng C 2002; 20: 153.
- [28] Castaing, R. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris, 1951, Publication ONERA N.55 (1952)
- [29] Castaing, R. Descamps, J. J. Phys. (Paris) 1955; 16:304
- [30] Green, M In: X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Proceedings of the 3rd

International Congress on X-ray Optics and X-ray Microanalysis (ICXOM), Pattee HH,

Cosslett VE, Engstrom A (eds) NewYork: Academic Press, 1963: 477

- [31] Love, G., Sewell, D.A. & Scott, V.D. Proceedings of the 10th International Congress
- of X-ray Optics and Microanalysis, Journal de Physique Colloque, C2, 45, (1984) 21.
- [32] Philibert, X-ray Optics and X-ray Microanalysis. Eds H.H. Pattee, V.E. Cosslett, A. Engstrom. New York: Academic Press; 1963: 379
- [33] Heinrich, K.F.J Anal.Chem 1972;44:350
- [34] Reuter, W. X-ray Optics and X-ray Microanalysis. Eds G.Shinoda, K.Kohra, T.Ichinokawa. Tokyo: Tokyo Univ. Press 1972:121
- [35] Bishop, H.E. J. Phys. D: Appl.Phys 1974; 7: 2009
- [36] Sewell D.A., Love, G. Scott V.D. J. Phys. D: Appl. Phys. 1985; 18: 1233-1243
- [37] Packwood R. H., Brown J. D. X-Ray Spectrom. 1981; 10 (3): 138-146.
- [38] Bastin, G. F. Heijligers, H. J. M. Van Loo, F. J. J. Scanning 1986; 8 (2): 45-67
- [39] Bastin G.F., Dijkstra J.M., Heijligers H.J.M., , X-Ray Spectrom. 1998; 27: 3-10.
- [40] Merlet, C. Mikrochim. Acta 1994 ; 114/115: 363
- [41] Pouchou J.L; Pichoir F. in Microbeam Analysis; D. E. Newbury (Ed.); San Francisco Press: San Fancisco, CA, 1988, 315-318
- [42] Staub, P.F. 1998; 27 (1): 43-57.
- [43] Pouchou, J.L. Pichoir, F. Proc ICXOM 10, J. Physique 1984; 45: C2-C47
- [44] Hutchins, G.A. cite par [43]
- [45] Waldo, R.A. in Microbeam Analysis; D. E. Newbury (Ed.); San Francisco Press: San Fancisco, CA, 1988, 310-314.
- [46] Manuel d'utilisateur du logiciel STRATAGem, SAMx, France.
- [47] Pouchou J.L. Anal. Chim. Acta. 1993, 283, 81-97

- [48] J.A. Small, D.S. Bright, R.L. Myklebust, D.E. Newbury. Microbeam Analysis 26 ;1991: 329
- [49] J.C. Russ, T.M. Hare. Canadian Journal of Spectrcopy. 1980 ;25(4): 98
- [50] P.Busch, U. Förster, Fresenius J. Ana. 1997; 358: 155
- [51] L. Sorbier, E. Rosenberg, C.Merlet, X. Llovet, Mikrochim. Acta. 2000; 132: 189
- [52] Gauvin, R. Lifshin, E. Mikrochim. Acta. 2000: 132; 201-20
- [53] Rodrigues, A. Lebugle, A. J. Solid. State Chem. 1999 :148 ;308
- [54] Richard, D. Dumelié, N. Benhayoune, H. Bouthors, S. Guillaume, C. Lalun, N. Balossier, G. Laurent-Maquin, D. J. Biomed. Mater. Res. 2006; 78B (1):108-115.
- [55] D. Drouin, D. Couture, R.A. Gauvin, R. Hovington, P Horny, P. and Demers H, CASINO Version 2.42, University of Sherbrooke, Quebec, Canada. 2006 [en ligne] http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/
- [56] Drouin, D. Hovington, P. Gauvin, R. ; Scanning. 1997 ;19 :20
- [57] Drouin, D Couture, A.R. and Gauvin, R. Microsc Microanal. 2001; 7(2): 684
- [58] Cazaux , J Jbara, O Thomas X, Surf. Interface Anal. 1990;15:567.
- [59] Benhayoune, H. Jbara, O. Thomas, X. Mouze, D. Cazaux J., Surf. Interface Anal. 1993;20:600
- [60] Benhayoune, H. Jbara, O. Thomas, X. Cazaux X-Ray Spectrom. 1995; 24:147
- [61] Benhayoune, H. Journal Phys. D : Appl. Phys. 2002 ;35 : 1526.
- [62] Jbara, O. Thèse de Doctorat, Université de Reims, 1990.
- [63] Sweeney, W.E. J.Appl.Phys. 1960; 31: 1061
- [64] Reuter, W. J.Phys.D : Appl.Phys. 1978 ;11 :2633
- [65] Brown, J.D. Packwood, R.H. Appl.Surf.Sci. 1986; 26: 294
- [66] Castaing, R Adv. Electron. Electron Phys. 1960:13; 317
- [67] Reuter, W. In Proceedings of the 6th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis 1971. University of Tokyo Press: Tokyo, 1972; 121.
- [68] Pouchou J-L, Pichoir F. In Proceedings of 11th ICXOM, London, Ontario, Canada, Brown JD, Packwood RH (eds). Graphic Services: U.W.O., London, Canada, 1986; 249.
- [69] Love, G. Cox, M.G.C. Scott, V.D. J. Phys. D: Appl. Phys. 1978; 11: 23.
- [70] Tirira Sa'a, J.H. Riveros, J.A. X-Ray Spectrom. 1987; 16: 27.
- [71] Cazaux, J. Mikrochim. Acta 1992; Suppl. 12: 37.
- [72] Merlet, C. X-Ray Spectrom. 1992; 21: 229.
- [73] Bastin, G.F. Dijkstra, J.M. Heijligers, H.J.M. X-Ray Spectrom. 2001; 30: 216–229

- [74] Benhayoune, H Jbara, O. Merlet, C. and Cazaux, J. Inst. Phys.Conf. Ser. No. 130 ; 1992 : 391.
- [75]Benhayoune, H. Thèse de Doctorat, Université de Reims, 1994
- [76] Bishop, H.E., Proc. IV Int.Congr.X-Ray Optics And Microanalysis .1965: 153.
- [77] Love, G.,. In Scott V.D et Love G, Quantitative electron-probe microanalysis. New York. 1983 : 234.
- [78] Criss, J.W. Birks, L.S. Anal. Chem. 1968; 40 : 1080
- [79] Springer, G. X-ray Spectrom. 1976;5 : 88.
- [80] Benhayoune, H J. Anal. Atom. Spectrom. 1996; 11: 1113.
- [81] H.J.Fitting, J.Phys.D:Appl.Phys. 1975; 8: 1480
- [82] Newbury, D.E., Fiori, C.E., Marinenko, R.B., Myklebust, R.L., Swyt, C.R. & Bright, Anal Chem. 1990; D.S.62: 1159
- [83] Newbury, D.E., Fiori, C.E., Marinenko, R.B., Myklebust, R.L.,Swyt, C.R. & Bright, Anal Chem. 1990; D.S.62: 1245
- [84] Brémier, S. Haas, D. Somers, J. and Walker, C. T. Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectro., 2003; 58(4): 651
- [85] Friel, J.J and Lyman, C.E., Microsc. Microanal. 2006; 12:2
- [86] EasyBMP Cross-Platform Windows Bitmap Library. [en ligne] disponible sur: http://easybmp.sourceforge.net/
- [87] Lin, S. LeGeros, R.Z. and LeGeros, J.P. J Biomed Mater Res. 2003; 66A: 819
- [88] Brès, E. F. Hutchison, J. L. Senger, B. Voegel, J.-C., Frank, R. M Ultramicroscopy, 1991 ;35b :305
- [89] Meldrum, A. Wang, L.M. and Ewing, R.C.. Am. Mineral. 1997; 82: 858.
- [90] Wang, L. M. Wang, S. X. Ewing, R. C. Meldrum, A. Birtcher, R. C. Newcomer Provencio, P. Weber W. J. and Matzke, Hj Mater. Sci.Eng.A, 2000 ;286 (1) : 72
- [91] Brès, E. F. Duhoo, T. Leroy, N. Lemaitre, J. Z. Met.kd. 2005 ;96 (5) : 503
- [92] Benhayoune, H. Charlier, D. Jallot, E. Laquerriere, P. Balossier, G and Bonhomme, P J. Phys. D: Appl. Phys. 2001; 34:141
- [93] Hunger, H.J. Kuchler, L. Physic. Stat. Solid. 1979;56 :K45.
- [94] Stampfl, J. Scherer, S. Berchthaler, M. Gruber, M. and Kolednik, O. International Journal of Fracture 1996; 78: 35.
- [95] Stampfl, J. Scherer, S. Gruber, M. Kolednik, O Applied Physics 1996; A63: 341.

# ANNEXE I : COEFFICIENTS $A_1$ , $A_2$ ET $B_1$ DES BRANCHES PARABOLIQUES DE LA FONCTION $\phi(\rho Z)$ :

$$A_{1} = \frac{\phi(0)}{R_{m} \left(R_{c} - R_{x} \left(\frac{R_{c}}{R_{m} - 1}\right)\right)}$$
$$A_{2} = A_{1} \frac{\left(R_{c} - R_{m}\right)}{\left(R_{c} - R_{x}\right)}$$

$$B_1 = \phi(0) - A_1 R_m^2$$

La fonction  $\phi(0)$  s'exprime à partir de la relation :

$$\phi(0) = 1 + 3,13 \left(1 - \frac{1}{U_0^{\gamma}}\right) \eta^{1,2}$$

avec  $\gamma = 2 - 2,3\eta$  et  $\eta$  le coefficient de rétrodiffusion

# ANNEXE II : METHODE DE PREPARATION DES REVETEMENTS PROTHETIQUES POUR LE M.E.T. :



(d)

Figure A-1 : Schéma de la méthode de préparation des revêtements prothétiques pour le MET :

(a) Imprégnation du revêtement de CaP par de la résine sans durcisseur pendant 24h

(b) Ajout d'un plot de résine et du durcisseur pour polymériser l'ensemble

(c) Plongée de l'échantillon dans l'azote liquide et détachement du revêtement par choc thermique.

(d) Section du revêtement de CaP et déposition sur une grille de MET

# ANNEXE III : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU M.E.B.T.

Le principe du MEBT consiste à balayer un échantillon mince à l'aide d'un faisceau électronique de haute énergie (entre 100 et 300 keV). Comme dans le cas du MEB, l'échantillon est le siège de différents types d'émissions (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X). De plus, le faisceau électronique traversant l'échantillon, d'autres modes d'imagerie et d'analyse de l'échantillon sont accessibles tels que :

- l'imagerie champ clair/champ sombre correspondant à la détection du faisceau d'électron transmis ou diffracté à travers l'échantillon
- l'analyse par spectrométrie de perte d'énergie des électrons



Figure A-2 : Schéma de principe du MEBT

# ANNEXE IV : FORMULES DE FLUORESCENCE

### A. FLUORESCENCE CARACTERISTIQUE

$$U = \frac{K_{s}}{K_{f}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{f} \overline{\rho z_{f}} \left(\frac{g-1}{g}\right) \frac{M_{f}}{M_{s}} \omega_{s} \left(\frac{U_{s}-1}{U_{f}-1}\right)^{1.67} \left(\ln \frac{\cos \alpha}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{s} \overline{\rho z_{s}}}\right) \cos \alpha$$

 $K_S/K_f = 1$  pour la fluorescence des raies K-K et L-L [ raie K (L) du substrat excitant la raie K (L) du revêtement)

 $K_S/K_f = 0.24$  pour la fluorescence K-L

 $K_S/K_f = 4.2$  pour la fluorescence L-K

 $\omega_S$ : le rendement de fluorescence de l'élément excité par le substrat

g : le seuil d'absorption donné par 
$$g = (\frac{125}{Z}) + 3.5$$
 où Z est le numéro atomique

M<sub>f</sub> : la masse atomique du film.

M<sub>S</sub> : la masse atomique du substrat

 $\mu/\rho$ )<sub>f</sub> : le coefficient d'absorption massique de la raie émise par le substrat dans le revêtement.

revetement.

 $\mu/\rho$ )<sub>s</sub> : le coefficient d'absorption massique de la raie émise par le substrat dans le substrat (auto-absorption).

 $\overline{\rho z_{\rm f}}$ : la profondeur massique moyenne de génération des rayons X dans le revêtement.

 $\overline{\rho z_s}$ : la profondeur massique moyenne de génération des rayons X dans le substrat

 $\overline{\rho z}$  est donné par :

$$\overline{\rho z} = \frac{1+2h}{1+h}\frac{1}{\sigma}$$
 où  $h = 1.2\frac{M}{Z^2}$  et  $\sigma = \frac{4.510^5}{E_0^{1.65} - E^{1.65}}$ 

 $U_s = E_{cs}/E_0$  et  $U_f = E_{cf}/E_0$  sont les énergies réduites  $E_{cs}$  est  $E_{cf}$  are sont respectivement l'énergie des raies du substrat et du film  $E_0$  : l'énergie primaire

#### **B.** FLUORESCENCE CONTINUE

$$V = 0.21.10^{-10} \left(\frac{g-1}{g}\right)_{f} \left(\frac{E_{cf}E_{0}}{n_{f}b_{f}}\right) \left(\frac{Z_{s}\sigma^{x}_{m}}{\ln\frac{d_{f}E_{0}}{E_{cf}}}\right) \left(\frac{E_{0}}{3} - \frac{E_{cf}}{2}\right) \cos\alpha$$

 $\sigma^{\rm x}_{\scriptscriptstyle m}$  : la section efficace de photo-ionisation.

 $n_f$ : le nombre d'électrons présents sur la couche électronique ionisée par un élément du film Les paramètres  $b_f$  et  $c_f$  dépendent de la couche électronique ionisée:

 $b_k \!=\! 0.35 \qquad b_l \!=\! 0.25 \qquad d_k \!=\! d_l \!=\! 2.42$ 

# ANNEXE V : ECART A LA LINEARITE DU AUX ELECTRONS INCIDENTS

L'erreur commise en négligeant le ralentissement,  $\Delta_{ral}^{incident}$ , concerne l'écart par rapport à l'unité du rapport de l'expression de  $I_A^X$ (ralenti) qui le prend en compte et l'expression de  $I_A^X$ (non ralenti) qui le néglige. On écrit ainsi :

$$\Delta_{\text{ral}}^{\text{incident}} = \frac{I_{\text{A}}^{\text{x}}(\text{ralenti}) - I_{\text{A}}^{\text{x}}(\text{non ralenti})}{I_{\text{A}}^{\text{x}}(\text{non ralenti})} \quad (1)$$

### **1.1.Expression de** $I_A^X$ (ralenti) :

L'intensité X du signal due aux électrons générée par une couche dz à une profondeur z peut s'écrire sous la forme suivante:

$$dI_A^X = k \int_{E_c}^{E_0} \frac{dN(E)}{dE} Q(E) dz dE$$
 (2)

avec  $\frac{dN(E)}{dE}$  la distribution spectrale des électrons, Q(E) la section efficace d'ionisation, E<sub>c</sub> l'énergie d'ionisation pour la raie de l'élément considéré, E<sub>0</sub> l'énergie des électrons incidents et k une constante telle que k = N<sub>0</sub> T<sub>X</sub>  $\omega_{ij}$  C<sub>A</sub>.

En supposant que les électrons incidents sont tous ralentis de la même façon suivant la loi de Thomson-Widdington pour calculer le ralentissement des électrons, on peut alors écrire :

$$E_0^2 - E^2 = \alpha \cdot z \tag{3}$$

avec E l'énergie des électrons à la profondeur z et  $\alpha$  une constante.

Pour évaluer l'intégrale (2), on considère que:

- d'après la relation (3), tous les électrons ont la même énergie dans une épaisseur élémentaire
dz du film et donc la section efficace Q est constante dans cette épaisseur

- le nombre d'électrons peut être assimilé à  $I_0$  (le nombre d'électrons incidents) c'est à dire :

$$I_0 = \int_{Ec}^{E_0} \frac{dN(E)}{dE} dE$$

L'expression (2) se simplifie alors telle que :

$$dI_{A}^{X}(ralenti) = kI_{0}Q(E) dz dE$$
(4)

Pour évaluer l'intensité générée dans la couche, il suffit d'intégrer la relation (3) sur dz de 0 à  $t_{film}$  (l'épaisseur du film) ou sur dE de  $E_0$  à  $E_1$  avec :

$$E_1^2 = E_0^2 - \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{t}_{film}$$

Dans cette approche, l'expression de l'intensité X devient:

$$I_{A}^{X}(\text{ralenti}) = -\frac{kI_{0}}{\alpha} \int_{E_{0}}^{E_{1}} Q(E) 2EdE$$
 (5)

En prenant une section efficace de Bethe de la forme :  $Q(E)E_C^2 = \frac{1}{11}\log(U)$  avec  $U = \frac{E}{E_C}$ 

le taux d'excitation et E<sub>c</sub> l'énergie d'ionisation de la raie considérée, l'intégration de (4) donne l'expression de l'intensité X en prenant en compte le ralentissement des électrons au sein du film soit :

$$I_{A}^{X}(\text{ralenti}) = \frac{kI_{0}}{\alpha} \int_{E_{1}}^{E_{0}} \log\left(\frac{E}{E_{c}}\right) dE \qquad (6)$$

## **1.2.Expression de** $I_A^X(\text{non ralenti})$ :

 $I_A^x$ (non ralenti) s'exprime à partir du terme d'ionisation primaire en remplaçant Q(E) par l'expression de Bethe et en prenant E0, l'énergie des électrons incident :

$$I_{A}^{X}(\text{non ralenti}) = \frac{kI_{0}}{\alpha E_{c}E_{0}}\log\left(\frac{E_{0}}{E_{c}}\right)t$$
(7)

# **1.3.Expression de** $\Delta_{ral}^{incident}$

En prenant les expressions (1), (6) et (7), nous permettent d'exprimer  $\Delta_{ral}^{incident}$ En posant  $U_0 = \frac{E_0}{E_0}$  et  $U_1 = \frac{E_1}{E_0}$  et en calculant l'intégrale  $\int \log(U) = U\log(U) - U$ , on obtient alors:

$$\Delta_{\text{ral}}^{\text{incident}} = \frac{I_{\text{A}}^{\text{X}}(\text{ralenti}) - I_{\text{A}}^{\text{X}}(\text{non ralenti})}{I_{\text{A}}^{\text{X}}(\text{non ralenti})} \approx \frac{U_0 - U_1}{2U_0} \left(1 - \frac{1}{\log(U_0)}\right)$$
(8)

# 1.4.Expression de $\Delta_{\rm ral}^{\rm incident}\,$ en fonction de t/Re :

En reprenant l'expression de Thomson-Widdigton, on peut exprimer t et  $R_e$  en fonction de  $U_0$ ,  $U_1$ , on a ainsi :  $t \propto U_0^2 - U_1^2$  et  $R_e \propto U_0^2$ . En posant  $U_1=U_0(1-\delta)$ , avec 1- $\delta$  l'écart dû au ralentissement des électrons, on exprime alors le rapport t/Re par :

$$\frac{t}{R_{e}} = \frac{U_{0}^{2} - U_{1}^{2}}{U_{0}^{2}} = \frac{U_{0}^{2} - U_{0}^{2}(1 - \delta)^{2}}{U_{0}^{2}} \approx 2\frac{U_{0} - U_{1}}{U_{0}}$$
(9)

Soit encore

$$\left| \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{R}_{e}} \approx 2 \frac{\mathbf{U}_{0} - \mathbf{U}_{1}}{\mathbf{U}_{0}} = \frac{4 \cdot \Delta_{ral}^{incident}}{\left(1 - \frac{1}{\log(\mathbf{U}_{0})}\right)} \right|$$
(10)

# LISTE DES TABLEAUX :

### PARTIE I :

Tableau I-1: Les catégories de biomatériaux	3
Tableau I-2: Les différents orthophosphates de calcium utilisés en tant que biomatériaux	6
Tableau IV-1 : Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 2	
mA/cm <sup>2</sup>	6
Tableau IV-2: Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 5mA/cm	1 <sup>2</sup>
	.7
Tableau IV-3 : Résultats de la microanalyse par MEB et MEBT des dépôts réalisés à 10	
mA/cm <sup>2</sup>	.9

### **PARTIE II :**

Tableau I-1: Calcul des épaisseurs effectué par STRATAGem	. 62
Tableau I-2: Résultats de calculs des concentrations et de l'épaisseur du film de AlSn par	
STRATAGem	. 66
Tableau II-1 : Données relatives à la mesure d'épaisseur en utilisant le Formalisme Auger	
[75]	.73
Tableau II-2: Concentrations atomiques (%A) calculés avec la procédure itérative de	
H.Benhayoune et le logiciel X-Film [61]	.77
Tableau II-3: Rapport d'intensités et calculs de concentrations et d'épaisseur sans fluorescer	nce
	. 84

# LISTE DES FIGURES

## PARTIE I :

Figure I-1: Les biomatériaux dans le corps humain [3]	3
Figure I-2: Isothermes de solubilité de différents phosphates de calcium à 37° [15]	6
Figure I-3: Schéma de principe de la projection plasma	9
Figure I-4 : Schéma de la cellule d'électrodéposition	1
Figure II-2 : Courbes de chronopotentiométrie pour les revêtements élaborés pour une densité	5
de courant (a) $j=2mA/cm^2$ , (b) $j=5mA/cm^2$ et (c) $j=10mA/cm^2$	7
Figure II-3 : Courbes d'évolution du pH à la surface de la cathode par mesure in-situ pour (a)	i
=1 mA/cm <sup>2</sup> , (b) $j = 2$ mA/cm <sup>2</sup> , (c) $j = 3$ mA/cm <sup>2</sup> et (d) $j = 5$ mA/cm <sup>2</sup> d'après Zhang <i>et al</i> [25]	, 7
Figure III-1: Interactions et phénomènes d'émission dans l'interaction électrons – matière 2	1
Figure III-2: Exemple de spectre d'émission X (émission caractéristique et fond continu A)	-
$K\alpha \ge 20 kV$	3
Figure III-3 : Schéma de principe de la fonction $\phi(\alpha z)$	5
Figure III-4: Exemple de fonction $\phi(\alpha_2)$ (Si K $\alpha_2$ 20kV) et zones associées aux différents	5
$\mu$ recessus physicalles d'ionisation $\psi(pz)$ (51 KG à 20KV) et zones associetés aux différents	6
Figure III-5 Distance parcourue par	7
$\frac{1}{2}$	' 7
Figure III 6: Equation $\phi(\alpha_7)$ du modèle DAD even les différents peremètres correctéristiques 21	/ ^
Figure III-0. Folicitoli $\psi(pz)$ du filodele FAF avec les différentis parametres caracteristiques. Su Figure III 7: Schéma d'itération du logiciel STRATAGem dans le cas (a) d'un élément non	U
acommun at dans le cas (b) d'un élément commun à plusieurs couches	5
Eigura III 8: Vue globale du microscone IEOL ISM 54001 V et de son sustème d'acquisition	5
rigure in-8. Vide globale du interoscope JEOE JSW 5400EV et de son systeme d'acquisition	6
Figure III-9: Schéma de principe de fonctionnement d'un MEB (document : I Ruste GN-	0
MEBA)	7
Figure III-10: Schéma du système d'acquisition EDAX (a) et schéma de principe de la diode	,
Si(Li) (b)	8
Figure IV-1: Ouelques effets de rugosités sur l'émission X d'après Busch <i>et al</i> [50] :	1
(1) cas normal. (2) piégeage d'électrons. (3) absorption partielle ou totale. (4) effet	-
d'inclinaison. (5) limitation du volume d'interaction. (6) émission X induite par réflexion	
d'électrons4	1
Figure IV-2: Images MEB d'un dépôt réalisé à 2 mA/cm <sup>2</sup> avec (a) des aiguilles (x3500) et (b)	
des sphères (x3500) et correspondant aux zones analysées par microanalyse X	5
Figure IV-3: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 2 mÅ/cm <sup>2</sup> (a) vue globale (b) détail sur amas	
denses d'aiguilles et (c) détail sur amas de sphères	5
Figure IV-4 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 2 mA/cm <sup>2</sup> 4	6
Figure IV-5: Images MEB d'un dépôt réalisé à 5mA/cm <sup>2</sup> avec (a) des aiguilles (x3500) et (b)	
des sphères (x3500) et correspondant aux zones analysées par microanalyse X 4'	7
Figure IV-6: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm <sup>2</sup> (a) vue globale (b) détail sur	
aiguilles et (c) détail sur sphères	8
Figure IV-7 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm <sup>2</sup> 44	9
Figure IV-8 : Images MEB d'un dépôt réalisé à $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ avec (a) des sphères (x3500) et	t
(b) détail sur sphères (x10000)	9
Figure IV-9: Images MEBT d'un dépôt réalisé à 10mA/cm <sup>2</sup> (a) vue globale (b) détails sur	
sphères	0

Figure IV-10 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 10mA/cm <sup>2</sup>	50
Figure IV-11: Images MEB des cristaux de calcite dans un dépôt réalisé à 5mA/cm <sup>2</sup> (a) Vu	ue
globale (x1500) et (b) détail sur les cristaux (x5000)	51
Figure IV-12 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à 5 mA/cm <sup>2</sup> après 7 jours de mise au	
contact de DMEM	52

## PARTIE II :

Figure I-1: Evolution de la fonction $\phi(\rho z)$ calculée par STRATAGem à 20keV pour la raie Ni
Kα en fonction de la structure de l'échantillon
Figure I-2: Cartographie qualitative d'un substrat de TA6V à 20keV :
(a) Al Kα, (b) Ti Kα
Figure I-3 : Evolution de la fonction $\phi(\rho z)$ pour la raie Ca K $\alpha$ à 20keV en fonction de deux
substrats (Al et Ti)
Figure I-4: Schéma de l'échantillon et rapports d'intensités simulés pour la raie Al K $\alpha$ à
$30$ keV. La colonne de gauche correspond au rapport d'intensité théorique de la raie Al K $\alpha$
sans hétérogénéité
Figure I-5: Valeurs du coefficient de rétrodiffusion à 30keV en fonction de la nature et de
l'épaisseur de l'hétérogénéité. La colonne de gauche correspond à la valeur du coefficient de
rétrodiffusion sans hétérogénéité
Figure I-6 : Rapports d'intensités simulés à 30 keV pour (a) Al Kα et (b) Sn Lα
Figure I-7 : Valeur du coefficient de rétrodiffusion à 30 keV
Figure II-1: Schéma d'itération pour la détermination des concentrations d'un film mince
d'épaisseur connue [61]
Figure II-2: Nouvel algorithme itératif pour le calcul des concentrations et de l'épaisseur d'un
film mince
Figure II-3: Résultats de calculs avec TF_Quantif pour trois énergies et comparaison avec
STRATAGem
Figure II-4: Résultats du calcul des épaisseurs du film Al-Sn
Figure II-5: Résultats de calculs des concentrations en % atomique: (a) Al et (b) Sn
Figure II-6: Représentation schématique des différentes contributions à l'écart à la linéarité
entre l'émission X et l'épaisseur du film t <sub>film</sub> , et de l'évolution de la distribution énergétique
des électrons N(E)
Figure II-7: Allure générale de la courbe $\frac{\underline{R}_e}{\underline{t}} = \underline{f(U_0)}$ donnant les zones de linéarité et de non
linéarité
Figure II-8: Evolution du rapport R <sub>e</sub> /t en fonction du taux d'excitation U <sub>0</sub> pour une valeur de
$\Delta_T$ =3% et plusieurs valeurs de $\eta$
Figure II-9: Evolution des épaisseurs massiques maximales pour les raies Al Ka et Sn La à
30kV en fonction des concentrations atomiques d'aluminium et d'étain et en fonction de la
valeur de $\eta$ ( $\eta$ =0,1 traits pleins et $\eta$ =0,5 traits pointillés)
Figure II-10: Evolution de l'épaisseur maximale $\rho t_{max}$ en fonction de $\mu/\rho$
Figure II-11: Représentation des domaines d'épaisseurs où l'auto-absorption est négligeable en
fonction des éléments analysés
Figure II-12: Epaisseur limite pour laquelle l'expression (6) est valable dans le cas d'un alliage
d'Al-Sn en fonction de la concentration d'Al et de Sn100
Figure II-13: Evolution du rapport Re/t en fonction de l'autoabsorption et du ralentissement
des électrons pour Al Kα 101

Figure II-14: Evolution du rapport Re/t en fonction de l'autoabsorption et du ralentisseme	ent
des électrons pour Au Ma	102
Figure IV-1: Diagramme du principe de fonctionnement de STRATAMap	105
Figure IV-2: Diagramme de fonctionnement des logiciels TF_Q	106
Figure IV-3: Schéma de principe de la mesure de η	107
Figure IV-4: Schéma de principe du système de mesure de $\eta$ sur le microscope	108
Figure IV-5: Schéma de l'échantillon analysé	109
Figure IV-6: Evolution du coefficient de rétrodiffusion le long du profil d'analyse	110
Figure IV-7: Profils des rapports d'intensité pour les raies (a)AuMa, (b) PdLa et (c) SiK	α 111
Figure IV-8: Profils d'épaisseur calculés par STRATAGem (a) avec prise en compte du	signal
du substrat, (b) sans prise en compte du signal du substrat et (c) par TF_QMap	112
Figure IV-9: Profils de concentration atomique de l'or (1) et du palladium (2) calculés pa	ar
STRATAGem et TF_QMap	113
Figure IV-10: Cartographies des raies (a) AuMa, (b) PdLa, (c) SiKa et (d) du coefficient	nt de
rétrodiffusion η	115
Figure IV-11: Cartographies d'épaisseur du film d'Au-Pd calculées par :(a) TF_QMap, (	b)
STRATAMap sans signal du substrat, et (c) STRATAMap avec signal du substrat	116
Figure IV-12:1Distribution des épaisseurs du film de AuPd calculées par (a) TF_QMap,	(b)
STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat	117
Figure IV-13: Cartographies des concentrations de l'or et du palladium obtenus par (a)	
TF_QMap, (b) STRATAMap sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du	1
substrat	118
Figure IV-14: Distribution des concentrations calculées par (a) TF_QMap, (b) STRATA	Map
sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat	119
Figure IV-15: Distribution du total des concentrations calculées par STRATAMap en pr	enant
en compte le signal du substrat avant normalisation	119
Figure IV-16: Schéma du film d'alliage de nickel-cuivre déposé sur un substrat hétérogè	ne 120
Figure IV-18: Cartographies d'épaisseurs calculées par (a) TF_QMap, (b) STRATAMap	) sans
signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat	122
	122
Figure IV-19: Distribution des épaisseurs calculées par (a) TF_QMap, (b) STRATAMap	o sans
signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat	122
Figure IV-20: Cartographies de concentration obtenues par (a) TF_QMap, (b) STRATA	Map
sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat	124
Figure IV-21: Distribution des concentrations calculées par (a) TF_QMap, (b) STRATA	Map
sans signal du substrat et (c) STRATAMap avec signal du substrat et (d) STRATAMap	avec
témoins stratifiés (sans signal du substrat)	125
Figure IV-22: Schema du film de phosphate de calcium electrodepose sur un substrat	100
neterogene	126
Figure $1v-23$ : Image en electrons secondaires du revetement de phosphate de calcium (C	_aP)
depose sur le substrat chrome/cuivre (Cr/Cu) et cuivre seul (Cu)	126
Figure IV-24: Cartographie qualitative de la marche de chrome (raie Cr K $\alpha$ , l'échelle de	;
couleur correspond au nombre de coups)	127
Figure IV-25: Cartographies des raies (a) Ca K $\alpha$ , (b) P K $\alpha$ , (c) O K $\alpha$ et (d) CuK $\alpha$	128
Figure IV-26: Cartographie du coefficient de rétrodiffusion	128
rigure 1v-2/: Cartographies d epaisseurs calculees par (a) IF_QMap, (b) SIRATAMap	sans
Signal du Substral	129
rigure 1v-20. Distribution des epaisseurs calculees par (a) 1r_Qiviap, (b) STRATAMAT	) sans
signal du subsitat. Dans la figure (0), la barre d'instogramme au-dela de 5500nm traduit	yu un

certain nombre de points de la cartographie ont une épaisseur supérieure à cette vale	eur
(surestimation de l'épaisseur)	130
Figure IV-29: Simulations de trajectoires électroniques dans le revêtement sous inci	idence
normale ( $\eta$ =0,217) et incidence oblique ( $\eta$ =0,233)à 20kV	
Figure IV-30: Cartographies des rapports Ca/P obtenues par (a) TF_QMap, (b) STR	RATAMap
sans signal du substrat	131
Figure IV-31: Distribution des rapports Ca/P calculés par (a) TF_QMap, (b) STRAT	ГАМар
sans signal du substrat et STRATAMap avec signal du substrat	131
Figure IV-32: En blanc, distribution des zones pour lesquelles le rapport Ca/P est (a	ı) inférieur
à 1,4 et (b) supérieur à 1,8	
Figure IV-33: (a) Distribution des zones :	
En rouge: distribution des zones de rapport Ca/P> 1,8	
En jaune : distribution des zones d'épaisseur > 1500nm (calculée par TF_QMap)	
(b) Schéma de l'effet d'ombrage	133

## **PARTIE III :**

Elemente D. 1.	Omieration	l'ana faatta	dama	$(\mathbf{O}_{\mathbf{v}},\mathbf{v}_{\mathbf{v}})$	1	1 12
Figure P-1:	Orientation	i une facelle	dans un repere	e (Oxyz)		145

## **ANNEXES :**

Figure A-1 : Schéma de la méthode de préparation des revêtements prothétiques pour le	
MET :	. 149
(a) Imprégnation du revêtement de CaP par de la résine sans durcisseur pendant 24h	. 149
(b) Ajout d'un plot de résine et du durcisseur pour polymériser l'ensemble	. 149
(c) Plongée de l'échantillon dans l'azote liquide et détachement du revêtement par choc	
thermique	. 149
(d) Section du revêtement de CaP et déposition sur une grille de MET	. 149
	. 150
Figure A-2 : Schéma de principe du MEBT	. 150

#### <u>Résumé :</u>

L'objet de l'étude concerne la caractérisation physico-chimique des revêtements superficiels par microanalyse x et son application a l'étude des revêtements prothétiques phosphocalciques.

Nous avons étudies les mécanismes de formation des phosphates de calcium par electrodeposition. Nous avons vérifie les hypothèses avancées par une étude portant sur l'influence de la densité de courant sur les phosphates de calcium électrodéposés. Pour caractériser ces revêtements, nous avons développé une méthodologie en microanalyse x basée sur la complémentarité de la microscopie électronique a balayage et de la microscopie électronique a balayage transmission.

Par la suite, nous nous sommes intéressés aux cartographies quantitatives des films minces sur substrats. Nous avons illustre l'impact de l'hétérogénéité du substrat sur la quantification des films minces ; puis, nous avons présente TF\_Quantif, l'algorithme de quantification (concentrations et épaisseurs) que nous préconisons pour s'affranchir de ces problèmes. Nous avons aussi mené une étude théorique pour déterminer les limites d'application de TF\_Quantif. Enfin, nous avons présenté les développements logiciels et instrumentaux nécessaires a l'utilisation de TF\_Quantif et nous avons effectue des profils et cartographies quantitatifs sur des films minces (de composition et d'épaisseur connue) sur substrats hétérogènes ainsi que sur un revêtement de phosphate de calcium. Les résultats ont été compares avec ceux obtenus par un logiciel de quantification que nous avons développé a partir du logiciel commercial STRATAGem (SAMx, France).