



**HAL**  
open science

**Apports de calculs atomistiques pour identifier les  
corrélations entre propriétés structurales et élastiques  
d'alliages de couches minces de verres métalliques**

**Zn(Zr,Mg)**

Philippe Djemia

► **To cite this version:**

Philippe Djemia. Apports de calculs atomistiques pour identifier les corrélations entre propriétés structurales et élastiques d'alliages de couches minces de verres métalliques Zn(Zr,Mg). CNRIUT 2023 Saint Pierre - La Réunion, IUT de Saint Pierre, Jun 2023, Saint Pierre (La Réunion), La Réunion. hal-04324518

**HAL Id: hal-04324518**

**<https://hal.science/hal-04324518>**

Submitted on 5 Dec 2023

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

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

---

# Apports de calculs atomistiques pour identifier les corrélations entre propriétés structurales et élastiques d'alliages de couches minces de verres métalliques Zn(Zr,Mg)

---

Cristiano Poltronieri<sup>1,2</sup>      Fatiha Challali<sup>2</sup>      Florent Tétard<sup>1,2</sup>  
Valérie Bockelée<sup>2</sup>      Philippe Djemia<sup>1,2</sup>

cristiano.poltronieri@lspm.cnrs.fr    fatiha.challali@lspm.cnrs.fr    florent.tetard@univ-paris13.fr  
valerie.bockelee@lspm.cnrs.fr    djemia@univ-paris13.fr

<sup>1</sup> IUT de Saint Denis, Université Sorbonne Paris Nord,  
Département Science et Génie des Matériaux

<sup>2</sup> Institut Galilée, Université Sorbonne Paris Nord  
Laboratoire des Sciences des Procédés des Matériaux, CNRS 3407

**Thèmes** – *Matériaux - Mécanique*

**Résumé** – *Les couches minces de verre métallique des systèmes binaires  $Zn_xZr_{1-x}$  et  $Zn_xMg_{1-x}$  ont été déposées par copulvérisation magnétron dans la salle blanche de l'université Sorbonne Paris Nord. La capacité de formation d'un verre (GFA) a été évaluée et les compositions des phases amorphes ont été identifiées à partir des diagrammes de diffraction des rayons X qui montrent un pic principal de diffraction large, typique des matériaux amorphes, pour les compositions entre 30 et 92 % at. Zn pour ZnZr et 46-69 % at. Zn pour ZnMg. La distance interatomique moyenne diminue continuellement avec l'addition de Zn dans les deux systèmes, comme prévu théoriquement par nos calculs de dynamique moléculaire ab initio. Les modules élastiques des verres métalliques en couches minces d'environ 300 nm d'épaisseur ont été mesurés par diffusion inélastique (Brillouin) de la lumière. Pour ZnZr, un grand adoucissement du module d'Young 150-100 GPa (-30%) et du module de cisaillement 40-30 GPa (-20%) sont observés pour la transition de phase cristalline vers amorphe, suivi d'un raidissement par augmentation de la concentration en Zn de manière similaire à ZnMg. C'est en accord avec la réduction de la distance interatomique moyenne et des rigidités des liaisons atomiques. Nous rendons compte de ces évolutions grâce à nos calculs de premiers principes qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.*

**Mots-Clés** – *Verres métalliques, Couches minces, Propriétés mécaniques, calculs atomistiques*

## Introduction

Les stents vasculaires traditionnels sont généralement constitués de métaux résistants à la corrosion tels que les aciers inoxydables, les alliages Co-Cr et Ti en raison de leur haute résistance et de leur résistance à la corrosion [1]. Ce dispositif médical a pour objectif d'ouvrir une voie vasculaire qui a été obstruée ou endommagée et de maintenir son intégrité mécanique jusqu'à ce qu'elle guérisse complètement, typiquement plus de six mois. L'intérêt de développer de nouveaux matériaux biorésorbables est principalement d'éviter une nouvelle intervention pour retirer le dispositif. D'autres avantages par rapport aux matériaux permanents sont le transfert progressif de la charge mécanique vers le tissu cicatrisant (ou l'os) et très souvent leur radiotransparence. De plus, un stent biodégradable réduit le besoin de traitements anticoagulants à long terme. Cependant, des recherches approfondies ont été menées sur les stents dégradables comprenant des polymères et d'autres matériaux métalliques [1, 2]. Néanmoins, la recherche de métaux biodégradables présentant des vitesses de corrosion uniformes et contrôlées ainsi que des propriétés mécaniques comparables aux métaux traditionnels reste un défi ouvert. Les alliages cristallins à base de Zn représentent des candidats prometteurs en raison de leur biodégradabilité, de leur biocompatibilité et de leur résistance aux sollicitations mécaniques [3]. Cependant, la recherche d'un meilleur contrôle de la biocorrosion et d'une plus grande solidité, implique le développement de matériaux amorphes à base de Zn (massif et film) qui n'ont pas de défauts cristallins et qui induisent une amélioration de la biocorrosion, des propriétés mécaniques et aussi de leurs biocompatibilités. Dans cette présentation, nous nous focaliserons sur les relations entre propriétés structurales et élastiques des films minces élaborés, en comparant les résultats expérimentaux à ceux que l'on peut prédire par des méthodes de calculs atomistiques *ab initio*.

## Matériels et méthodes

Des verres métalliques en couches minces  $Zn_xZr_{1-x}$  et  $Zn_xMg_{1-x}$  ont été déposés sur un substrat de silicium par co-pulvérisation magnétron RF à partir de cibles métalliques pures de Zn, Zr et Mg. La distance cible-substrat était de 9,4 cm, la pression totale de 0,5 Pa, le débit de gaz argon de 40 s.c.c.m. et la rotation du substrat de 10 trs/min. L'épaisseur des échantillons a été mesurée par profilométrie mécanique et analyse de sections transverses par microscopie électronique MEB. Les propriétés structurales et chimiques ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) dans une

géométrie  $\omega$ - $2\theta$  en utilisant un Equinox 5000 (INEL) équipé d'une anode de cobalt ( $\lambda_{Co} = 0,1789$  nm) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), respectivement. Les modules d'élasticité ont été évalués à partir des vitesses du son d'ondes acoustique de surface (SAW) observées par diffusion inélastique (Brillouin) de la lumière [4]. Cette technique permet de fixer le module du vecteur d'onde,  $Q=4\pi/\lambda_L \sin(\theta)$  de l'onde acoustique observée,  $\lambda_L$  et  $\theta$  sont la longueur d'onde du faisceau laser incident et l'angle d'incidence de la lumière, respectivement. La vitesse du son est alors définie par  $V_{SAW} = f_B \lambda_L \sin(\theta)/2$ ,  $f_B$  étant le déplacement en fréquence de la lumière diffusée par rapport à la lumière incidente.

Les calculs atomistiques ont été réalisés avec le logiciel VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package: atomic scale materials modelling from first principles) [5]. Une supercellule (une boîte cubique) contenant 256 atomes est chauffée jusque 2500K au delà de la température de fusion, en utilisant un ensemble NVT : N(nombre d'atomes constant), V (volume constant) et T (température constante établie avec le thermostat de Nosé [6]), un pas de 0,3 fs et 1000 pas de temps. Le liquide est relaxé pendant plus d'une dizaine de picosecondes, avec un pas de 1,5 fs. Après refroidissement à 300K, avec 1000 pas de temps de 0,3 fs, le verre est relaxé dans un ensemble NPT, avec un thermostat de Langevin [7], pendant plus d'une dizaine de picosecondes, avec un pas de 1,5 fs. Le volume atomique  $V_{at}$  à 300K est alors obtenu, ainsi que la fonction de distribution des paires atomiques  $g(r)$ . La position du premier pic de cette fonction est la distance interatomique moyenne.

## Résultats

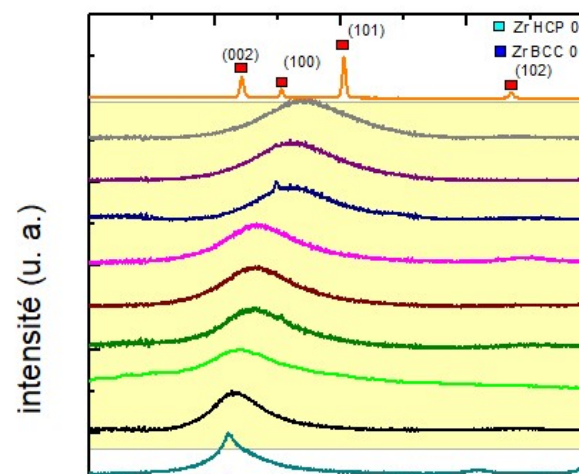


Figure 1 – Diagramme XRD de couches minces de ZnZr avec différentes teneurs en Zn.

Plusieurs compositions d'alliages binaires  $Zn_xZr_{1-x}$  et

Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub> ont été élaborées avec une épaisseur ~ 400-600 nm. Les analyses XRD (Fig. 1) montrent une large gamme d'amorphisation entre 30-92 at. % Zn pour ZnZr et 46-69 at.% Zn pour ZnMg. Le pic principal de diffraction se décale vers des angles plus élevés lorsque la concentration en Zn augmente. Ceci se traduit par une diminution des distances interatomiques moyennes (Fig. 2c et 3c).

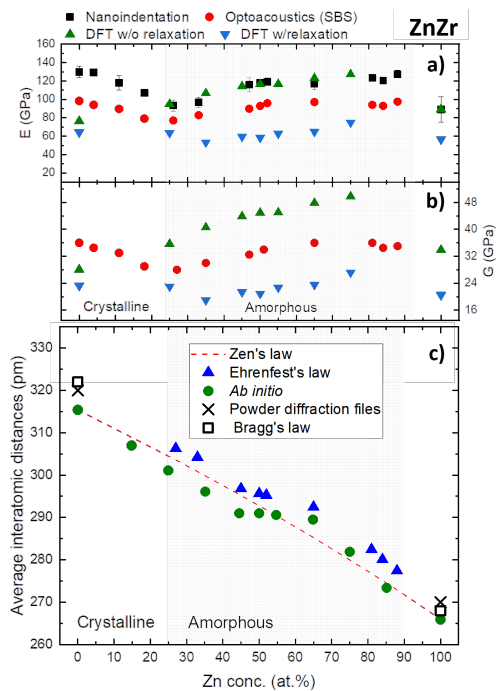


Figure 2 – Module d'Young, de cisaillement et distance interatomique moyenne de films ZnZr mesurés et calculés

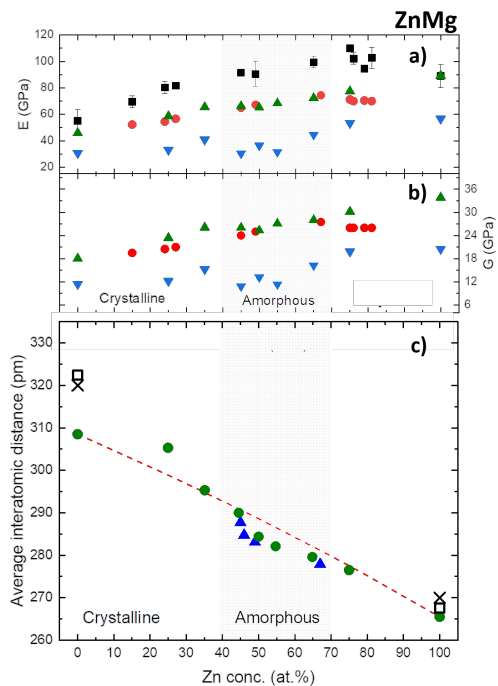


Figure 3 – Module d'Young, de cisaillement et distance interatomique moyenne de films ZnMg mesurés et calculés.

Dans la région amorphe, nous observons une augmentation du module d'Young et du module de cisaillement avec l'ajout de Zn (Figure 2a-b et 3a-b). Cela est dû à la formation de liaisons Zn-Mg, Zn-Zr et Zn-Zn au détriment des liaisons ZrZr ou MgMg.

La variation des modules élastiques est un peu plus complexe dans le cas du ZnZr, car au-delà de ~60 at. % Zn, nous observons un palier pour E~80 GPa et G~32 GPa.

## Conclusions

Des films minces de ZnZr et ZnMg ont été déposés par co-pulvérisation magnétron. Leurs propriétés structurales et élastiques ont été évaluées. Le module d'Young des alliages ZnZr varie de 90 à 130 GPa tandis que pour le ZnMg, il varie de 80 à 100 GPa. Ces larges gammes de rigidité rendent ce type de matériau plus adapté aux différentes applications en ajustant la composition chimique de l'alliage. Il y a un bon accord sur les évolutions de ces modules élastiques, avec des calculs atomistiques ab initio. Afin de rechercher une accordabilité plus large des propriétés, nous avons commencé à étudier les systèmes ternaires Zn-Zr-Mg.

Dans l'ensemble, nos résultats ouvrent la voie à l'élaboration de nouveaux films minces amorphes avec une meilleure compréhension des relations structures-propriétés.

## Références

- [1] Z. Zhang et al. *Bioactive Materials*, 6:4729-4757 (2021).
- [2] N. Bink et al., *International J. of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 70(1) 54-74 (2021).
- [3] E Mostaed et al., *Acta Biomaterialia*, 71 1-23 (2018).
- [4] J-C. Beugnot, P. Djemia, J. Margueritat, *Photoniques* 114, 26-29 (2022)
- [5] <https://www.vasp.at/>
- [6] D. J. Evans and B. L. Holian, *J. Chem. Phys.* 83, 4069 (1985)
- [7] R-L. Davidchack *et al.*, *J. Chem. Phys.* 130, 234101 (2009)