

**9République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

École Nationale Polytechnique

Département de métallurgie



Mémoire de Projet de Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme

**d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux**

***Etude des couches minces de nitrure de titane  
dopé à l'oxygène déposées par pulvérisation  
cathodique***

Réaliser par : AZZOUG Yacine  
CHETTOUH Gaya

Sous la direction de : Dr. N. SAOULA  
Pr. M.A. DJEGHLAL

Présenté(e) et soutenue publiquement le (07/07/2019)

**Composition du Jury:**

Président	Mr. M. BOUABDALLAH	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP Alger
Promoteur	M me. N. SAOULA	Maitre de recherche A	CDTA
Examineur	Mr. A. KASSER	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. DAIMALLAH	Docteur	ENP Alger



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

École Nationale Polytechnique

Département de métallurgie



Mémoire de Projet de Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme

**d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux**

***Etude des couches minces de nitrure de titane  
dopé à l'oxygène déposées par pulvérisation  
cathodique***

Réaliser par : AZZOUG Yacine  
CHETTOUH Gaya

Sous la direction de : Dr. N. SAOULA  
Pr. M.A. DJEGHLAL

Présenté(e) et soutenu publiquement le (07/07/2019)

**Composition du Jury:**

Président	Mr. M. BOUABDALLAH	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP Alger
Promoteur	M me. N. SAOULA	Maitre de recherche A	CDTA
Examineur	Mr. A. KASSER	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. DAIMALLAH	Docteur	ENP Alger

## *Dédicace1*

*À mes très chers parents ;  
À mes cinq sublimes sœurs ;  
À toute ma famille ;  
À tous mes amis et collègues ;  
À tous ceux qui me sont chers  
Je dédie ce travail.*

*Yacine*

## *Dédicace 2*

*Je dédie ce travail*

*À mes très chers parents ;*

*À toute ma famille ;*

*À toutes les personnes qui m'ont soutenu ;*

*Gaya*

## ***Remerciement***

Tout d'abord, nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et le courage d'atteindre nos objectifs.

Nous remercions **Mr. Mohamed Lamine DJEGHLAL**, notre promoteur, notre professeur pour son acceptation d'encadrer ce travail, ses encouragements, son suivi attentif et ses précieux conseils durant ces trois années de notre formation d'ingénieur.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mme **Nadia SAOULA**, maitre de recherche 'A' au CDTA, d'être notre mentor durant toute la période de notre mémoire. Vous nous avez mis à l'aise dès le premier jour, et vous avez mis à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réussite de notre projet, et pour cela nous vous somme très reconnaissant. Tous les mots du monde ne suffisent pas pour vous exprimer notre gratitude, merci infiniment.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe de CDTA dont la sympathie et la gentillesse nous ont laissé une très bonne impression. Ils ont su nous guider tous le long de notre travail. On cite tout particulièrement **Mme LEMDANI Ferroudja, Mr LAMINE Nait Bouda**. Sans oublier **Mr AZIBI Mourad et Mr MADAOUI Noureddine** qui nous ont bien aider et conseiller.

Nos vifs remerciements vont également à Mr. **BOUABDELLAH Mabrouk** qui nous a fait l'honneur de présider le jury.

Nous voudrions remercier aussi nos enseignants Mr. **DAIMELLAH Abderrahmane** et Mr. **KASSER Abdelmadjid** d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il est également de notre devoir de remercier tous ceux qui nous ont apporté aide et assistance, que ce soit de près ou de loin durant la préparation de ce projet.

## ملخص

سيكون الهدف من عملنا هو تكوين وتوصيف الافلام الرقيقة المترسبة Ti (N, O) بتقنية الرش HIPIMS على الفولاذ المضاد للصدأ 316 L للتطبيقات الطب الحيوية. النتائج المتوقعة، ذات الطبيعة التجريبية، ستمكن من دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للطبقات المودعة. سيسمح لنا تحديد وتوصيف الرواسب بفهم أفضل لتأثير استقطاب الركيزة على خواص هذه الطبقات الرقيقة، وهو الدافع الرئيسي لهذا العمل. سيتم إعطاء اهتمام خاص لسلوك الطبقات المودعة في بيئة عدوانية

**الكلمات المفتاحية:** المواد الحيوية ، الافلام الرقيقة، HIPIMS TiN TiON ، الفولاذ 316 L.

## Abstract

The objective of our work will be the development and characterization of Ti (N, O) thin films deposited by HIPIMS cathode sputtering of a TiN target on a 316L stainless steel biomaterial for biomedical applications. The expected results, of an experimental nature, will make it possible to study the physicochemical properties of the deposited layers. The identification and characterization of the deposits will allow us to better understand the effect of the polarization of the substrate on the properties of these thin layers, which is the main motivation for this work. Particular interest will be given to the behavior of layers deposited in an aggressive environment.

**Key words:** Biomaterials, HIPIMS, thin films, TiN, TiON, 316L steel.

## Résumé

L'objectif de notre travail portera sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Ti (N, O) déposées par pulvérisation cathodique HIPIMS d'une cible de TiN sur un biomatériau en acier inoxydable 316L pour des applications biomédicale. Les résultats attendus, d'ordre expérimental, permettront d'étudier les propriétés physico-chimiques des couches déposées. L'identification et la caractérisation des dépôts nous permettront de mieux comprendre l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés de ces couches minces ce qui constitue la principale motivation de ce travail. Un intérêt particulier sera donné au comportement des couches déposées dans un milieu agressif.

**Mots clés :** Biomateriaux, HIPIMS, couches minces, TiN, TiON, acier 316L.

# Table des Matières

Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction.....	13
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	16
I.1 Biomatériaux .....	17
I.1.1 Généralités .....	17
I.1.2 Types des biomatériaux .....	17
❖ I.1.2.1 les métaux purs et alliages métalliques .....	17
❖ I.1.2.1 les céramiques .....	19
❖ I.1.2.3 Les polymères .....	19
❖ I.1.2.4 Les matériaux d'origine naturelle.....	19
I.1.3 Applications des Biomatériaux .....	20
I.2 Couche minces .....	21
I.2.1 Généralités .....	21
I.2.1 Types de couche mince .....	22
I.2.3 Mécanismes de formation d'une couche mince.....	22
I.2.4 Croissance d'une couche mince.....	23
I.2.5 Applications .....	23
I.3 Techniques de dépôt en couches minces .....	25
I.3.1 Techniques de dépôts chimiques .....	25
❖ I.3.1.1 Dépôts chimiques en phase vapeur.....	25
❖ I.3.1.2 Sol –gel .....	26
❖ I.3.1.3 Spray .....	26
I.3.2 Techniques de dépôts physiques:.....	28
❖ I.3.2.1 L'évaporation sous vide.....	28
❖ I.3.2.2 Ablation laser .....	29
❖ I.3.2.3 La pulvérisation cathodique .....	30
a) Le procédé diode D.C .....	31
b) Le procédé diode R.F.....	31



c) Procédé Triode .....	32
d) Procédé Magnétron .....	33
e) Procédé HIPIMS .....	34
Références bibliographiques du chapitre I.....	35
Chapitre II : Les matériaux étudiés .....	37
II.1 Le nitrure de titane TiN .....	38
II.1.1.Diagramme de phases du système Ti-N .....	38
II.1.2 La structure cristallographique du TiN .....	39
II.1.3.Application du nitrure de titane :.....	40
II.2 Le dioxyde de titane .....	40
II.2.1 Diagramme des phases du système Ti-O.....	40
II.2.2 Structure cristallographique du TiO <sub>2</sub> .....	41
❖ La structure rutile .....	41
❖ L'anatase .....	42
❖ La brookite .....	43
II.2.3 Application du dioxyde de titane.....	43
II.3 Les oxynitrides de titane.....	44
III.3.1 Diagramme de phase du système ternaire Ti-O-N .....	44
II.4. Le choix du substrat :.....	46
Références bibliographiques du chapitre II.....	47
Chapitre III : Dispositif Expérimental et Techniques de Caractérisation.....	50
III.1 Dispositif expérimental .....	51
III.1.1 L'enceinte de dépôt.....	52
III.1.2 La cathode .....	53
III.1.3 Le générateur de puissance HIPIMS .....	53
III.1.4 Système de pompage .....	53
III.2 Etapes d'élaboration .....	54
1- Découpage .....	54
2- Polissage .....	54
3- Nettoyage .....	55
4. Dépôt .....	57
III.3 Techniques de caractérisations.....	58
III.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	59

III.3.2 Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X) .....	61
III.3.3 Microscopie Optique Métallographique .....	63
III.3.4 Diffraction des Rayons X .....	64
III.3.5 Spectroscopie Raman .....	66
III.3.6 Microscopie à force atomique .....	67
III.3.7 Nano-Indentation .....	68
III.3.8 Test de mouillabilité .....	70
III.3.9 Etude électrochimique : .....	71
Références bibliographiques du chapitre III .....	74
Chapitre 4 : Discussions & Interpretations des Résultats .....	75
IV.1 Etude de la morphologie et l'épaisseur des couches minces .....	76
IV.1.1 Caractérisation par MEB : .....	76
Cette analyse .....	76
IV.1.2 Etude de la Rugosité : .....	77
IV.1.3 Etude de l'épaisseur : .....	78
IV.3 Analyse structurale : .....	79
IV.3.1 Diffraction des rayons X : .....	79
IV.3.1 Spectroscopie Raman : .....	81
IV.2 Analyse chimique (EDS) : .....	83
IV.3 Etude de la mouillabilité .....	91
IV.4 Nano indentation : .....	86
Référence Bibliographiques du chapitre IV : .....	98
Conclusion & Perspectives .....	100

## Liste des figures

Figure I.1 : Exemples de prothèses dentaires, orthopédique et cardiovasculaire.....	18
Figure I.2: Applications biomédical des biomatériaux. ....	21
Figure I.3: Schéma représentatif d'un dépôt. ....	22
Figure I.4: Schéma descriptif du mécanisme de formation d'une couche mince. ....	22
Figure I. 5: Les techniques de dépôt en couches minces.....	25
Figure I.6: Schéma de la méthode sol-gel. ....	26
Figure I.7: Système représentatif de la méthode spray. ....	27
Figure I. 8: Schéma représentatif d'un dépôt physique.....	28
Figure I.9: Schéma représentatif de l'ablation laser. ....	29
Figure I.10: Système de pulvérisation cathodique Diode.....	31
Figure I.11: Principe de la pulvérisation radiofréquence . ....	32
Figure I.12: Système de pulvérisation cathodique triode. ....	32
Figure I.13 : Principe de pulvérisation cathode magnétron.....	33
Figure II.1 : Diagramme de phase du système Ti-N . ....	38
Figure II.2 : Réseau cristallographique du nitrure de titane. ....	39
Figure II.3 : Diagramme de phase du système Ti-O. ....	41
Figure II. 4 : Maille élémentaire du rutile. ....	42
Figure II. 5 : Maille élémentaire de l'anatase.....	42
Figure II.6 : Maille élémentaire de la brookite.....	43
Figure II.7 : Diagramme de phase du système ternaire $TiN_xO_y$ . ....	44
Figure II.8 : STENT OPTIMAX. ....	45
Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental HIPIMS.....	51
Figure III.2 : Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt. ....	52
Figure III. 3 : Polisseuse semi-automatique. ....	54
Figure III. 4 : les étapes de nettoyage des échantillons.....	56
Figure III.5 : Schéma représentatif du mécanisme de dépôt. ....	58
Figure III. 6 : Représentation schématique : (a) principe de fonctionnement du MEB (b) interaction entre faisceau d'électrons et l'échantillon. ....	60
Figure III.7 : Photographie du MEB série JEOL JSM 6360LV.....	60
Figure III.8 : Métalliseur. ....	61
Figure III.9 : Phénomène de la fluorescence des rayons X. ....	62
Figure III. 10 : les principaux composants de l'EDS. ....	62
Figure III.11 : Microscope optique. ....	63
Figure III. 12 : Principe de la diffraction des rayons X . ....	64
Figure III.13 : Schéma du montage $\theta$ -2 $\theta$ .....	65

Figure III.14 : Photographie du diffractomètre des rayons X. ....	65
Figure III.15 : principe de la spectroscopie Raman .....	66
Figure III.16 : Schéma basique du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. ....	67
Figure III.17 : Schéma de principe d'un nano-indenteur et d'une courbe de nano-indentation . .....	69
Figure III.18 : Dispositif de nano indentation. ....	69
Figure III.19 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide. ....	70
Figure III.20 : Potentiostat et galvanostat. ....	72
Figure III. 21 : Cellule de mesure. ....	72
Figure IV.1 : Morphologie des couches minces du : (a) TiN 0V (b) TiN -100V (c) TiON 0V (d) TiON -100V. ....	76
Figure IV.2 : La topographie des surfaces des couches minces de : (a) TiN 0V (b) TiN -100, (c)TiON 0V et (d) TiON-100V.....	77
Figure IV.3 : Valeurs du facteur de rugosité des couches minces. ....	78
Figure IV.4 : Micrographie des épaisseurs des couches minces : (a) TiN 0V (b) TiN -100V (c) TiON 0V (d) TiON -100V. ....	79
Figure IV.5 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés.....	80
Figure IV.6 : Spectre Raman des couches minces. ....	81
Figure IV.7 : Spectres EDS de deux couches (a) TiN 0V et (b) TiN -100V.....	83
Figure IV.8 : Spectres EDS de deux couches : (c) TiON 0V et (d) TiON -100V.....	84
Figure IV.9 : Variation du rapport Ti/N des échantillons de TiN en fonction de la polarisation du substrat. ....	85
Figure IV.10 : Variation du pourcentage atomique de l'oxygène et de l'azote des échantillons TiON en fonction de la polarisation du substrat. ....	85
Figure IV.11 : Photographie de l'empreinte de pénétration par microscopie optique. ....	86
Figure IV. 12 : Courbes de pénétrations de l'indenteur dans les couches minces de TiN et TiON.....	87
Figure IV.13 : Dureté des différents échantillons. ....	88
Figure IV.14 : Variation de du rapport $H^3/E^2$ en fonction de la polarisation. ....	89
Figure IV.15 : Variation de du rapport H/E en fonction de la polarisation.....	90
Figure IV.16 : Photographie de l'interface couche/goutte du : a) TiN sans polarisation. b) TiN avec polarisation. ....	91
Figure IV.17 : Photographie de l'interface couche/goutte du : (c) TiON sans polarisation. (d) TiON avec polarisation. ....	91
Figure IV.18 : Angles de contact des différentes couches minces. ....	92
Figure IV.19 : Les courbes potentiodynamiques. ....	93

## Liste des Tableaux

Tableau I.1: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux métalliques. ....	18
Tableau I.2: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux en céramiques.....	19
Tableau I.3 : Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux polymères. ....	19
Tableau I.4: Avantages et inconvénients des biomatériaux naturels. ....	19
Tableau I.5 : Applications des biomatériaux.....	20
Tableau I.6: Le processus de croissance d'une couche mince . ....	23
Tableau I.7: Les différentes applications des couches minces. ....	24
Tableau II.1 : propriétés physicochimiques du TiN. ....	39
Tableau II.2 : propriétés physicochimiques du TiO <sub>2</sub> . ....	43
Tableau II.3 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316L. ....	46
Tableau II.4 : Composition chimique du verre. ....	46
Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales.....	57
Tableau III. 2 : Types de mouillabilité. ....	71
Tableau III.3 : Composition chimique de la solution de HANKS. ....	73
Tableau IV.1 : Caractéristiques structurales des couches minces.....	81
Tableau IV.2 : Modes de vibration des couches minces de TiN.....	82
Tableau IV. 3 : Propriétés mécaniques et rugosité des différents échantillons étudiés.....	89
Tableau IV.4 : paramètres de corrosion de l'acier inoxydable 316L avec et sans revêtement. 94	
Tableau IV.5 : Photographie de l'état de surface des couches minces avant et après corrosion. .....	96
Tableau IV.6 : Taux de porosités des couches minces.....	97

## Liste des Abréviations

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
HIPIMS	HIgh Power Impulsed Magnetron Sputtering
ASTM	Société Américaine de Tests et Matériaux (American Society of Testing and Material).
CDTA :	Centre de Développement Des Technologies Avancées.
DRX :	Diffractionométrie des Rayons X
DC:	Décharge Continue
RF	RadioFréquence
MEB :	Microscope Electronique à Balayage.
UV	rayonnement <i>ultraviolet</i>
Sccm	standard cubic centimeters per minute( $\text{cm}^3/\text{min}$ )
AFM	Microscopie à force atomique
EDS	Spectrométrie à sélection d'énergie
H	Dureté (Gpa).
E	Module de young
Pe	Efficacité de potecion
P	Taux de porosité

# **Introduction**

Depuis son existence l'homme n'a pas cessé d'évoluer et de repousser ses limites, voulant améliorer et alléger les problèmes rencontrés dans sa vie quotidienne. Il s'est tourné donc vers de nouvelles technologies nécessitant des matériaux spécifiques avec des propriétés bien définies. En effet, depuis l'âge de pierre, l'homme commença à créer ses premiers outils ainsi que de simples armes comme des lances pour chasser et se nourrir. Ensuite vient l'âge du cuivre et du bronze, puis vient ensuite l'avènement des deux révolutions industrielles entre autre celle du fer et de l'acier, puis de nouveaux matériaux ont émergés tels que les céramiques, alliages métalliques, plastiques et composites. La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de matériaux avec des caractéristiques plus avancées, afin de satisfaire les besoins croissants des domaines scientifiques et technologiques, ce qui a conduit à la mise en place des couches minces.

Ces dernières ont été découvertes en 1852 par Grove et Plücker en observant le fonctionnement de tubes à décharge, le métal constituant la cathode se déposant sur les parois du tube. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes (oxydes, nitrures) dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des appareils de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application [1].

Les matériaux entrent en contact avec leurs environnements par leurs surfaces. Ces surfaces sont soumises à des sollicitations mécaniques (usure) et chimiques (corrosion), ce qui les rend vulnérable vis-à-vis du temps (durabilité). C'est là que les couches minces trouvent leurs applications, en apportant une certaine protection contre l'environnement extérieur hostile, de ce fait elles améliorent la résistance à la corrosion et aux frottements, elle procure une meilleure isolation thermique et de bonne propriétés optiques.

L'objectif premier visé par notre présente étude est de mettre en évidence les propriétés mécaniques et électrochimiques des couches minces de nitrure de titane déposées par pulvérisation HIPIMS sur l'acier inoxydable 316L. Le second objectif consiste à mettre en évidence l'influence de l'ajout de l'oxygène ( $O_2$ ) au nitrure de titane sur les propriétés physicochimiques de l'oxynitrure obtenu.

Notre mémoire va s'accentuer sur trois chapitres essentiels :

- Dans le premier chapitre, nous commencerons par quelques généralités sur les biomatériaux, les couches minces et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Une attention particulière sera portée à la méthode utilisée lors de cette étude : pulvérisation HIPIMS. Nous étudierons le mécanisme de formation des couches déposées par ce procédé, avantages et inconvénients et ses domaines d'application.
- Dans le deuxième chapitre nous parlerons plus en détails des matériaux étudiés, ainsi que leurs propriétés et applications.



- Nous présenterons ensuite dans le troisième chapitre le protocole expérimental suivi et les techniques de caractérisation : mécanique, structurale et électrochimique des couches minces que nous avons étudiées.
- Les résultats expérimentaux concernant les propriétés des couches minces d'oxyde nitrure de titane seront exposées et discutés dans le quatrième et dernier chapitre.

Enfin, nous présenterons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

# **Chapitre I :**

# **Synthèse**

# **bibliographique**

## **I.1 Biomatériaux :**

### **I.1.1 Généralités :**

Un biomatériau est un matériau qui interagit avec les systèmes biologiques pour évaluer, traiter, renforcer ou remplacer un tissu, un organe ou une fonction de l'organisme, sous condition de biocompatibilité entre le tissu et le matériau. Cette biocompatibilité est définie par le fait que le système biologique doit accepter et préserver le matériau, et en retour le matériau doit ne pas souiller les tissus, c'est à dire ne pas infecter le milieu biologique par corrosion et libération des ions. Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrants de déficiences fonctionnelles graves.

Le besoin de dispositifs nécessaires pour remplacer des parties de tissu du corps humain a conduit au développement de matériaux de plus en plus sophistiqués. En tenant en compte de l'origine chimique des biomatériaux, on peut les classer en quatre grandes classes : métaux, polymères, céramiques et composites.

### **I.1.2 Types des biomatériaux :**

#### **I.1.2.1 les métaux purs et alliages métalliques :**

Les métaux purs sont rarement utilisés, on sollicite généralement le titane à cause de son excellente biocompatibilité, par contre les alliages métalliques trouvent un large domaine d'application.

Les plus utilisés actuellement sont :

- **L'acier inoxydable**

La biocompatibilité de l'acier inoxydable a été prouvée par une implantation humaine réussie depuis des décennies, ce qui lui a permis d'être le biomatériau le plus utilisé pour les dispositifs de fixation interne en raison d'une combinaison favorable des propriétés mécaniques, de résistance à la corrosion et du coût comparée à d'autres matériaux pour implants métalliques. Les aciers inoxydables ont été les premiers métaux à être utilisés en orthopédie en 1926. Cependant, ce n'est qu'en 1943 que la norme ASTM 304 la recommande comme un alliage d'implant [2].

Le plus utilisé est l'acier inoxydable de type 316L. Cependant, en raison d'éventuelle corrosion d'acier inoxydable 316L à l'intérieur du corps dans certaines régions appauvries en oxygène et mécaniquement très sollicités, des traitements de surface, telles que l'application des couches minces de TiN ou bien de TiNO peuvent remédier à ces contraintes chimiques et améliorer d'autres propriétés mécaniques telle que la dureté et la résistance à l'usure de l'acier inoxydable 316L.

- **Les alliages de titane**

Le titane possède en fonction de la température deux états allotropiques, une structure hexagonale compacte et une structure cubique centrée. Les alliages de titane (prothèses de hanche, vis, implants dentaires) présentant une excellente résistance à la corrosion, une faible densité, une bonne biocompatibilité (l'os adhère facilement au titane) mais une faible résistance à l'abrasion [3].

- **Alliages de chrome-cobalt : les Stellites**

L'utilisation de ces alliages est ancienne en chirurgie orthopédique, chirurgie dentaire et en chirurgie cardiovasculaire (figure I.1) [4].

Le mode de préparation de l'alliage au même titre que la composition influence les propriétés mécaniques. Les alliages coulés traditionnellement ont été améliorés par des techniques de refonte sous vide permettant de diminuer la taille des grains. Les alliages forgés ont d'excellentes qualités mécaniques, les premières étapes de mise en forme de l'implant sont réalisées à des températures élevées, puis plus on se rapproche de la forme finale plus la température de travail diminue réalisant alors un écrouissage à froid. La résistance à la corrosion de ces alliages est excellente [3].



Figure I.1 : Exemples de prothèses dentaires, orthopédique et cardiovasculaire.

Néanmoins ces alliages présentent certains inconvénients qui sont donnés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux métalliques.

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Limites d'élasticités élevées	Susceptibilité à la corrosion
Grande résistance à la rupture	Création de débris par frottement.
Faible cout de production.	Réactions immunitaires et d'hypersensibilité

### I.1.2.1 Les céramiques :

Les céramiques incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques, elles se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile. On rencontre principalement l'alumine et la zircone. Les avantages cités dans le tableau I.2 permettent une large application de ces matériaux dans le domaine médical.

Tableau I.2: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux en céramiques.

Avantages	Inconvénients
Résistance aux attaques microbiennes	La durabilité
Biocompatibilité	L'activité de surface
Résistance aux contraintes de compression	Mauvaise résistance à la fracture

### I.1.2.3 Les polymères :

C'est des macromolécules constituées d'un enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Leurs avantages et inconvénients sont indiqués dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux polymères.

Avantages	Inconvénients
Formes très complexes	Moins résistants que les métaux et céramiques
Ils peuvent être biodégradables ou permanents	Faible durabilité
Flexibilité	Peuvent produire des dérivés toxiques

### I.1.2.4 Les matériaux d'origine naturelle :

Les chercheurs se sont confrontés aux problèmes de biocompatibilités des matériaux ce qui a conduit à l'utilisation de matériaux d'origine naturelle donc logiquement biocompatible. On peut citer par exemple, le corail ou le collagène. Le corail est une céramique naturelle poreuse, qui est constituée essentiellement de carbonate de calcium sous forme de cristaux d'aragonite. Il pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses. Pour ce qui est du collagène, c'est une protéine naturelle présente dans les tissus de soutien (peau, os, vaisseau...).

Le tableau I.4 ci-dessous résume quelques avantages et inconvénients des biomatériaux naturels.

Tableau I.4: Avantages et inconvénients des biomatériaux naturels.

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Faible incidence de toxicité ou d'inflammation	Difficulté de les produire ou de les isoler.
Biocompatibilité excellente	Faible résistance mécanique.

### I.1.3 Applications des Biomatériaux :

De nombreuses thérapeutiques chirurgicales font appel à des biomatériaux comme le traitement des traumatismes, pathologies cardiovasculaires, ophtalmologique. Il s'agit d'un vaste domaine pluridisciplinaire impliquant les sciences physiques et chimiques, les sciences pour l'ingénieur, les sciences du vivant et la médecine. Les progrès déjà réalisés et la grande diffusion de différentes classes de biomatériaux amènent à une reconnaissance de plus en plus large de leurs possibilités de la part des communautés scientifique et médicale ainsi que du grand public [5]. Quelques exemples d'application des biomatériaux sont donnés dans le Tableau 1.5, ainsi que dans la figure I.2.

Tableau I.5 : Applications des biomatériaux.

<b>Biomatériaux</b>	<b>Exemples typiques</b>	<b>Utilisation</b>
Métaux	Acier inoxydable	Remplacement mixte, fracture osseuse fixation, valves cardiaques
	Argent	Fils de pacemakers, matériel de suture, les amalgames dentaires
	Titane et alliage de titane	Joint de Remplacement, revêtements de surface sur le total des remplacements articulaires, échafaudages cellulaires
Céramiques	Oxydes d'aluminium	Implants de la hanche, les implants dentaires, remplacement cochléaire
	Carbone	Revêtements de valve cardiaque, des implants orthopédiques
Polymères	Silicone caoutchouc	Articulations des doigts, la peau artificielle, implants mammaires, lentilles intraoculaires, les cathéters
	Polyméthacrylate	Lentilles intraoculaires
Matériaux naturels	Collagène	La chirurgie esthétique, pansements, ingénierie tissulaire, échafaudage cellulaire

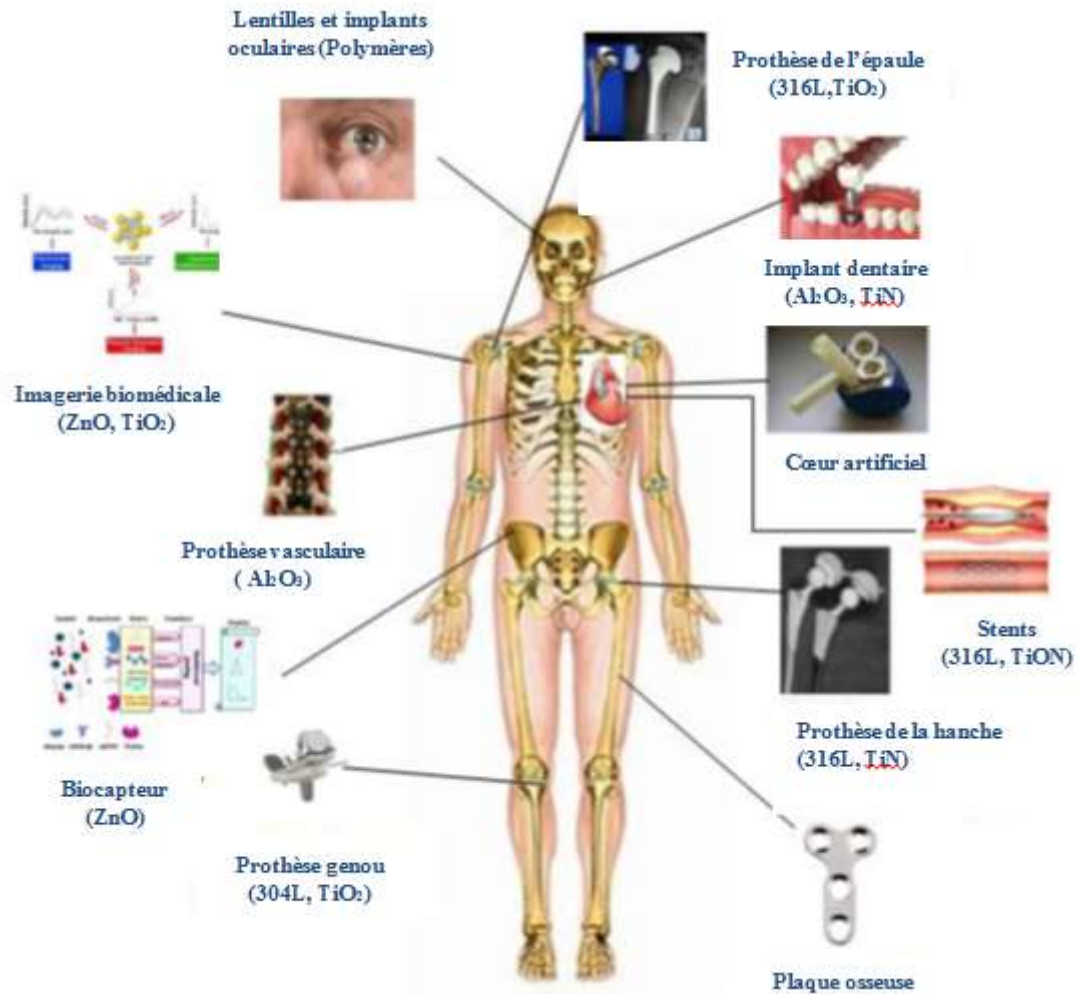


Figure I.2: Applications biomédical des biomatériaux.

## I.2 Couche minces :

### I.2.1 Généralités :

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension [6].

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétalliques et les polymères.

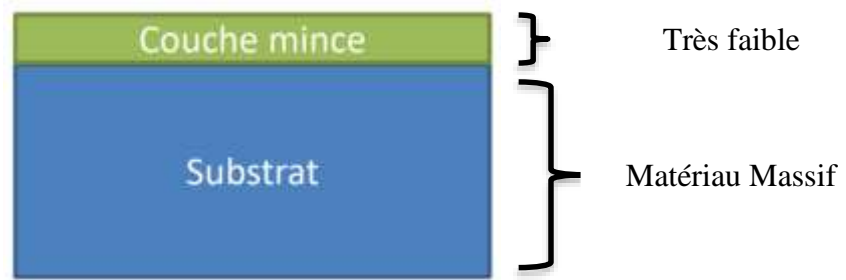


Figure I.3: Schéma représentatif d'un dépôt.

### I.2.1 Types de couche mince :

Les couches minces de protection : ils ont un rôle de protection du substrat. Parmi eux, on rencontre les films résistant à la corrosion, à l'usure ou à l'oxydation et les couches minces décoratives.

Les couches minces fonctionnelles : ils ont un rôle thermique, optique, électrique et magnétique

### I.2.3 Mécanismes de formation d'une couche mince :

En général, le dépôt en couche mince passe par trois étapes successives. Premièrement on procède à la production d'espèces ioniques, moléculaires ou atomiques, vient ensuite l'étape de transport de matière de la source vers le substrat soit sous vide ou bien sous fluide ou plasma. Enfin la matière se dépose en couches minces sur le substrat soit par condensation directe sur la surface (PVD), soit par réaction chimique (CVD) avec le matériau.

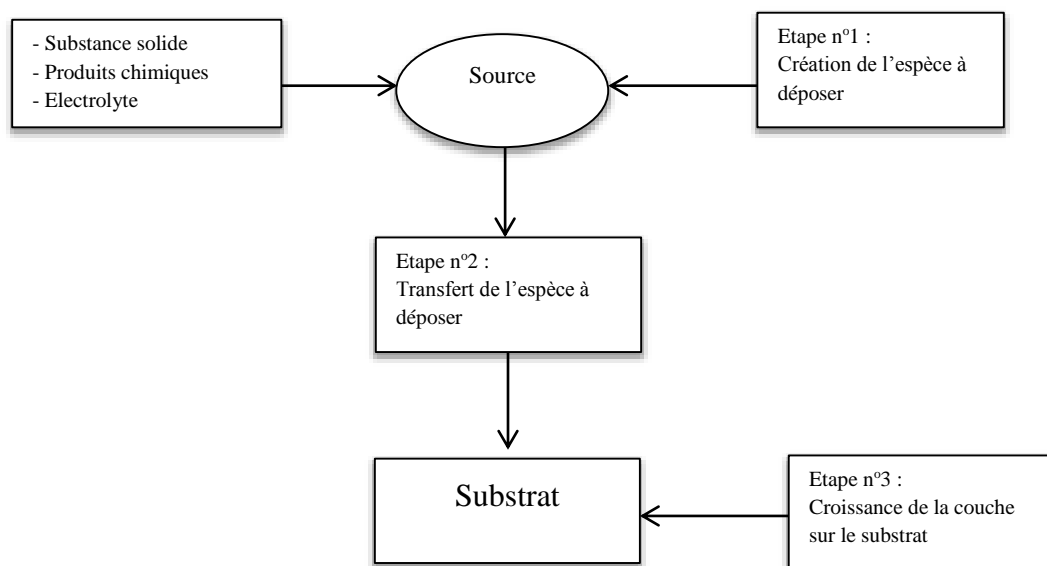


Figure I.4: Schéma descriptif du mécanisme de formation d'une couche mince.




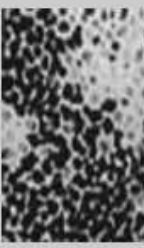

### I.2.4 Croissance d'une couche mince :

La croissance d'une couche mince passe par les trois étapes suivantes :

- Nucléation
- Aggrégation
- Croissance

Ces étapes sont détaillées dans le tableau 5.

Tableau I.6 : Le processus de croissance d'une couche mince [7].

<i>Étape</i>	<i>Processus</i>	<i>Structure</i>	<i>Épaisseur</i>
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoms.		<5 nm
<i>Aggrégation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu ( <i>percolation</i> ).  <b>Mécanisme :</b> un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<i>Croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée.  La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

### I.2.5 Applications :

Les couches minces sont des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un faible coût de fabrication et des possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...)[8].

La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers (Tableau I.7).

Tableau I.7: Les différentes applications des couches minces.

Domaine d'application	Exemples
Optique	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Cellules photovoltaïques, Revêtement anti reflexion pour les lentilles [9].</li> </ul>
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Protection anticorrosion, Barrière de diffusion [9].</li> </ul>
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Amélioration d'adhésion, Résistance mécanique, dureté, Réduction de friction</li> <li>•Outils de coupe</li> <li>• Aubes de réacteur dans l'aéronautique,</li> <li>• Des parties de moteurs de fusées [10].</li> </ul>
Magnétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Disque dur, Mémoire vive RAM</li> </ul>
Technologie semi-conducteurs	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Circuits intégrés</li> </ul>
Science des matériaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Synthèse de nouvelles phases</li> </ul>
Medical	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Eléments externes : outils de coupe ou de cautérisation, instruments dentaires instruments chirurgicaux tels que ; Forets, Ciseaux, Endoscopes ;</li> <li>• Eléments Implantés : éléments de fixation osseuse tels que des ; Vis, Axes, Plaques, Fils..., disques cervicaux de remplacement,</li> <li>• Prothèses : Prothèses dentaire, prothèses de hanches, de genoux, de coudes</li> <li>• Implants : Implants d'oreille interne, implants dentaires</li> </ul>
Electronique Et microelectronique	<ul style="list-style-type: none"> <li>•éléments d'interconnexion ; des circuits intégrés hybrides, RF.</li> <li>• composants passifs ; résistances et condensateurs</li> <li>• composants actifs ; les panneaux solaires</li> <li>• capteurs ; mesurant la température, les contraintes (jauges), la pression, l'humidité, le rayonnement infrarouge [11].</li> </ul>
Décoration	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Bijouterie, horlogerie, lunetterie, maroquinerie [10].</li> </ul>

### I.3 Techniques de dépôt en couches minces :

Le dépôt sous vide est une technologie moderne présente dans de multiples secteurs phares de l'industrie, il est réalisé sous vide pour éviter tout risque d'oxydation ou de contamination.

Il existe deux grandes familles de procédés sous vides : le procédé de dépôt physique en phase vapeur et le procédé de dépôt chimique en phase vapeur.

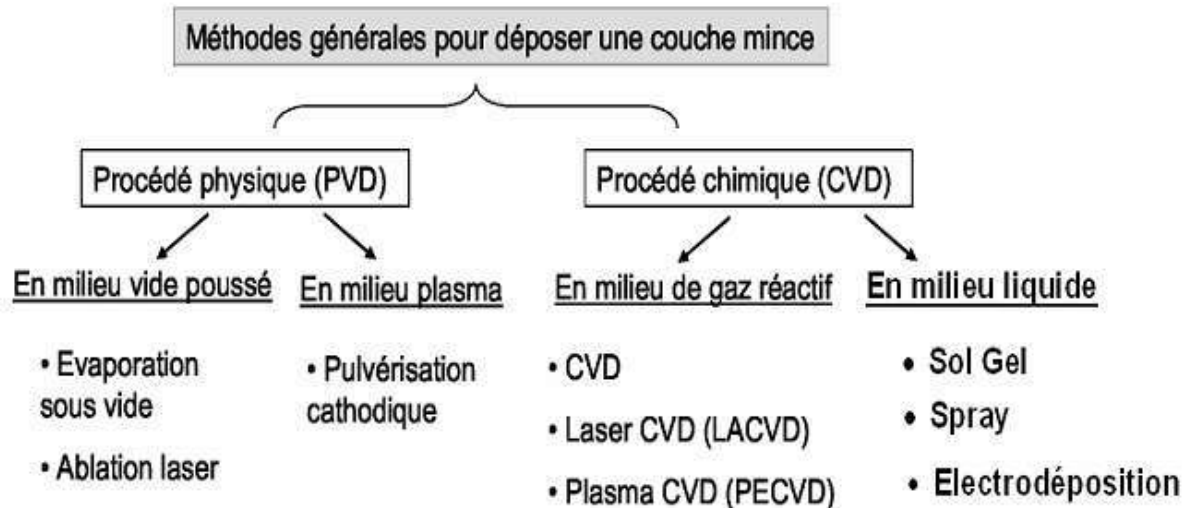


Figure I.5: Les techniques de dépôt en couches minces.

#### I.3.1 Techniques de dépôts chimiques :

Comparés aux procédés de dépôt PVD, les procédés CVD sont plus complexes car ils sont fondés sur des mécanismes faisant intervenir des réactions chimiques. Ils sont plus difficiles à contrôler, par conséquent, ils sont plus longs à mettre en œuvre dans un environnement industriel. En revanche, la CVD peut fournir des films conformes sur des substrats de forme complexe, par exemple il est possible d'obtenir des nanotubes métalliques ou micro piliers par CVD. Voici en dessous les différentes techniques de dépôt chimique :

##### I.3.1.1 Dépôts chimiques en phase vapeur :

Parmi les dépôts en phase gazeuse on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur ou "Chemical Vapour Deposition" (CVD). Cette technique consiste à entraîner, à l'aide d'un flux gazeux inerte (Ar, ou N<sub>2</sub>) par deux voies, des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se faire au voisinage des substrats pour former le matériau solide en couche.

**Avantage :**

- La polyvalence, la rentabilité et la compatibilité environnementale.
- Le recouvrement conforme de pièces de géométrie complexe.
- Peut fonctionner sous la forme d'un procédé de production en masse dans le cas des petites pièces.

**Inconvénients :**

- Possibilité d'avoir une température de réaction souvent élevée.
- Peut donner des films contaminés par les résidus des précurseurs.

**I.3.1.2 Sol –gel :**

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer par voie chimique, des couches minces d'oxyde métalliques ou des verres, par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le 'SOL+GEL'. Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches.

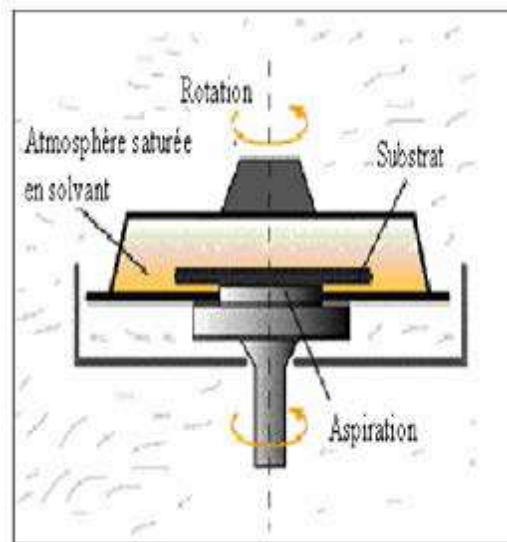


Figure I.6: Schéma de la méthode sol-gel.

**I.3.1.3 Spray :**

Cette technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de réaction chimique entre les différents composés, dits précurseurs. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide.

La description de la formation des films par la méthode Spray peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir de la solution homogène, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

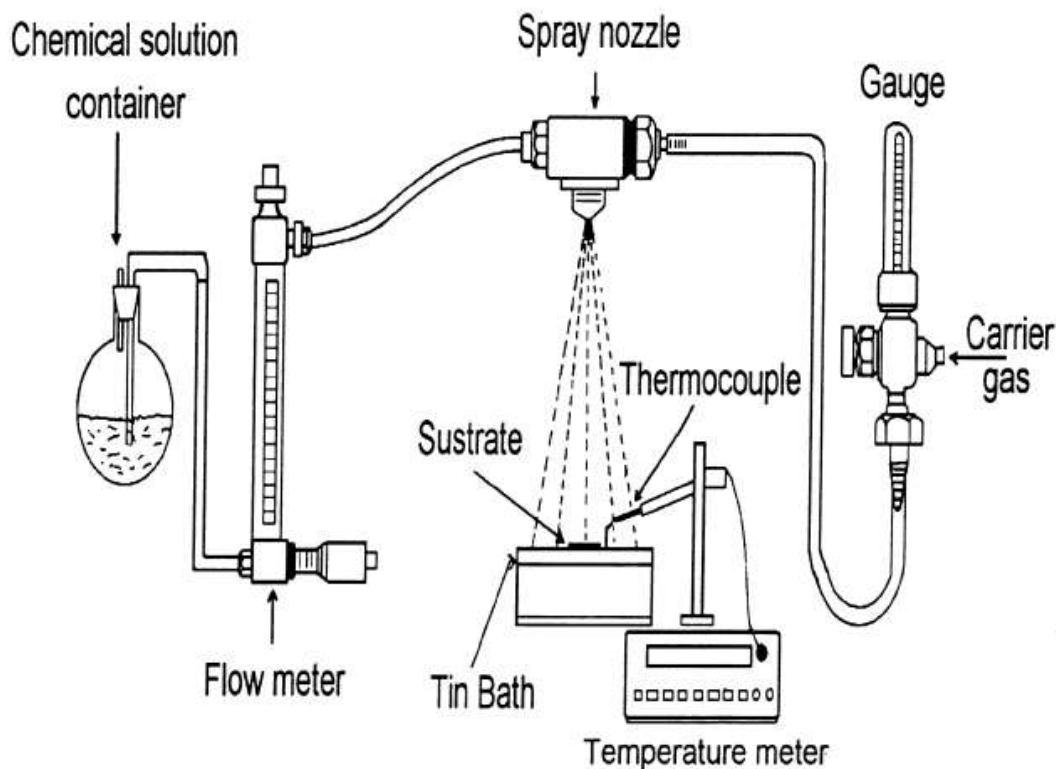


Figure I.7: Système représentatif de la méthode spray.

### I.3.2 Techniques de dépôts physiques :

Le dépôt physique en phase vapeur « PVD » est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt.

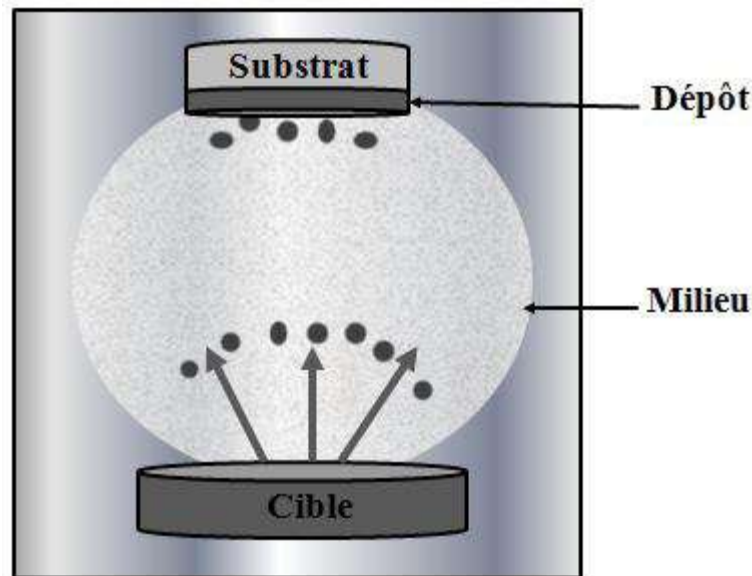


Figure I. 8: Schéma représentatif d'un dépôt physique.

Les différentes techniques de dépôt physique sont détaillées ci-dessous :

#### I.3.2.1 L'évaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer sous une température à laquelle il y a une pression de vapeur appréciable pour son évaporation ou sublimation. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur le substrat placé à son voisinage pour former un revêtement.

Le dépôt est réalisé sous vide à une pression aux alentours de  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, de façon à limiter la collision entre les atomes évaporés et celles du gaz résiduel pour limiter la contamination des couches déposées et augmenter la vitesse de dépôt.

Les principales techniques d'évaporation se différencient par le mode d'évaporation de la cible: chauffage (effet joule, induction), bombardement électronique, faisceau laser, arc électrique. Le chauffage à résistance et à induction permet l'obtention de revêtements à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, leur principal point faible est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre. Enfin, l'évaporation et le dépôt d'alliages peuvent être perturbés si les différents composés ont

des températures de fusion ou des pressions de vapeur saturantes très différentes. L'évaporation par bombardement électronique est la méthode la plus utilisée actuellement, dû à sa forte énergie de bombardement permettant d'évaporer les matériaux réfractaires, et sa grande vitesse de dépôt qui peut atteindre  $50 \mu\text{m/s}$ . Malgré la facilité de mise en œuvre de ce procédé, il présente plusieurs problèmes dus à la génération des émissions électrostatiques qui peuvent produire des étincelles et la pulvérisation du substrat lors de l'évaporation des matériaux diélectriques [12].

### I.3.2.2 Ablation laser :

C'est une technique qui utilise un faisceau laser impulsionnel pour l'évaporation de la cible dans un milieu ultravide. Un faisceau laser de puissance élevée est envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules de haute énergie cinétique sur un substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma [13]. La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

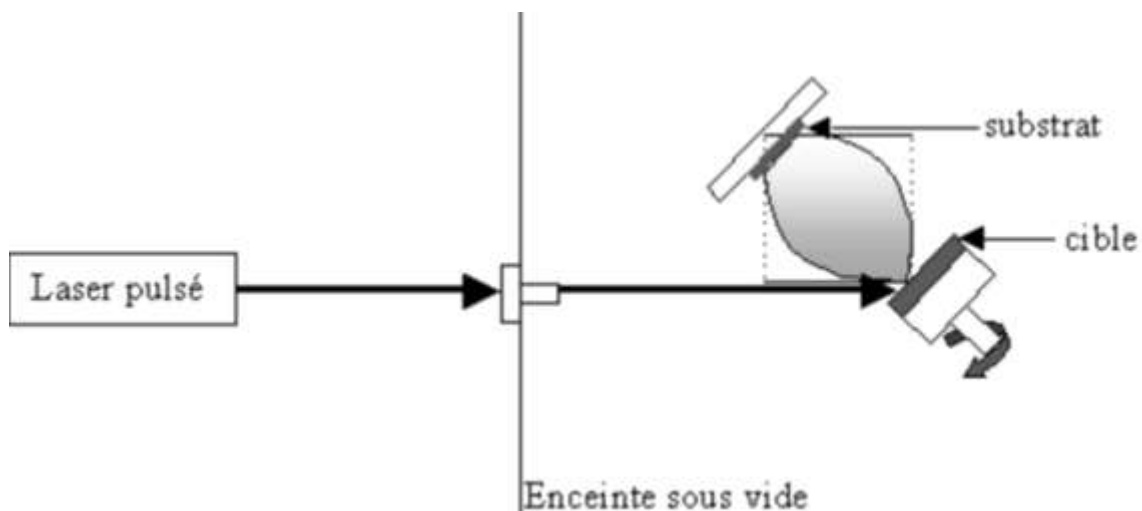


Figure I.9: Schéma représentatif de l'ablation laser.

#### Les avantages principaux de cette technique sont :

- La production des espèces à hautes énergies améliore la qualité des films conçus.
- Excellent transfert de la stœchiométrie entre la cible et le matériau déposé.

**Les inconvénients :**

- Le système de dépôt est compliqué et coûteux.
- Il n'est pas évident de trouver toujours le laser qui répond aux caractéristiques optiques du matériau à déposer.

**I.3.2.3 La pulvérisation cathodique :****Principe de la méthode :**

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques sous pression réduite. Les atomes ainsi arrachés sont déposés sur le substrat placé en face de la cible. La cible est polarisée négativement (la cathode), l'anode est le porte substrat. Lors d'une pulvérisation purement physique (par opposition à la pulvérisation réactive), les ions et les atomes du gaz ne doivent pas réagir avec le film en croissance. Ceci limite donc les gaz potentiels aux gaz rares. L'argon est très souvent utilisé car moins cher que le xénon et le krypton et il offre un rendement de pulvérisation supérieur à celui du néon [6].

La différence de potentiel entre la cible et le substrat provoque l'ionisation de l'Argon (Plasma froid), et accélère ces ions vers la cible. Cette dernière subit une série de collisions avec les ions accélérés, qui s'achèvera par une éjection de ses atomes [7]. Pour que la majorité de ces atomes se déposent sur le substrat, il faut que le substrat soit placé aussi près que possible de la cible (cela dépend des paramètres initiaux de l'expérience). La cathode doit être refroidie car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.

**Les paramètres gouvernant le dépôt des couches minces par pulvérisation sont :**

- La pression du gaz partiel.
- La composition du gaz partiel.
- La puissance appliquée sur la cible.
- La tension de polarisation du porte-substrat.
- La densité de courant.
- L'angle d'incidence des particules de bombardement.
- La présence ou non des champs magnétiques.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, haute fréquence RF ou magnétron. Nous décrirons ces méthodes de pulvérisation cathodique dans le paragraphe suivant.



### a) Le procédé diode D.C

L'enceinte est équipée de deux électrodes : une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension (3 à 5 KV) face à une anode placée à quelques centimètres. La cible est fixée sous forme de plaque sur la cathode et le substrat est fixé sur l'anode. L'enceinte est raccordée à un groupe de pompage qui est destiné à créer un vide d'environ 10-3 Pa. Une certaine quantité de gaz (généralement l'argon) est introduite par la suite dans l'enceinte pour atteindre la puissance de travail ( $1 < P < 10$  Pa). L'application d'un courant continu entre l'anode et la cathode va permettre l'ionisation du gaz (création d'un plasma). Les ions  $Ar^+$  attirés par la cible du fait de son potentiel négatif, vont se précipiter sur celle-ci et la heurter à une grande vitesse. Sous l'effet des chocs et du transfert de quantités de mouvements, des atomes de la cible vont être éjectés ainsi que des électrons secondaires. Ces atomes vont se condenser sur les surfaces qu'ils rencontrent, et le dépôt prend naissance [10].

La pulvérisation DC permet de déposer que de matériaux conducteurs, avec des vitesses de dépôt qui sont relativement faibles et des températures élevées (400°C).

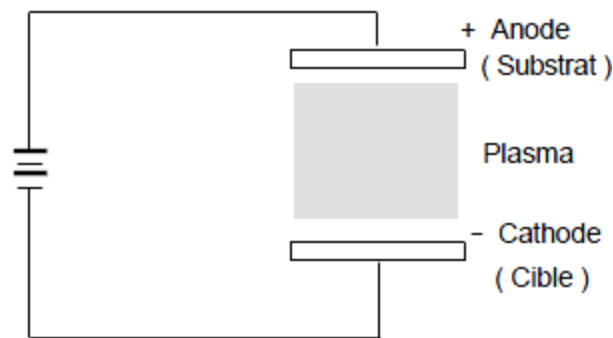


Figure I.10: Système de pulvérisation cathodique Diode.

### b) Le procédé diode R.F

Le dépôt par pulvérisation DC ne permet pas de déposer un matériau isolant. Les ions qui frappent la surface d'un matériau isolant ne sont pas neutralisés et il apparaît rapidement à la surface de la cible une charge positive qui repousse les ions, et du fait le plasma va disparaître. La solution était donc d'appliquer une tension alternative, dont pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement, alors que pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. En pratique, on utilise souvent la fréquence 13.56 MHz [14,15].

La puissance RF est fournie au système par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance, afin d'éviter la réflexion de cette puissance vers le générateur et de maintenir la décharge luminescente. Notons que la puissance disponible par unité de surface de cible doit être au minimum de  $1 \text{ W/cm}^2$ , sans quoi il est difficile d'amorcer le plasma. La pression de travail pour ce procédé peut arriver jusqu'à  $10^{-1} \text{ Pa}$  [14].

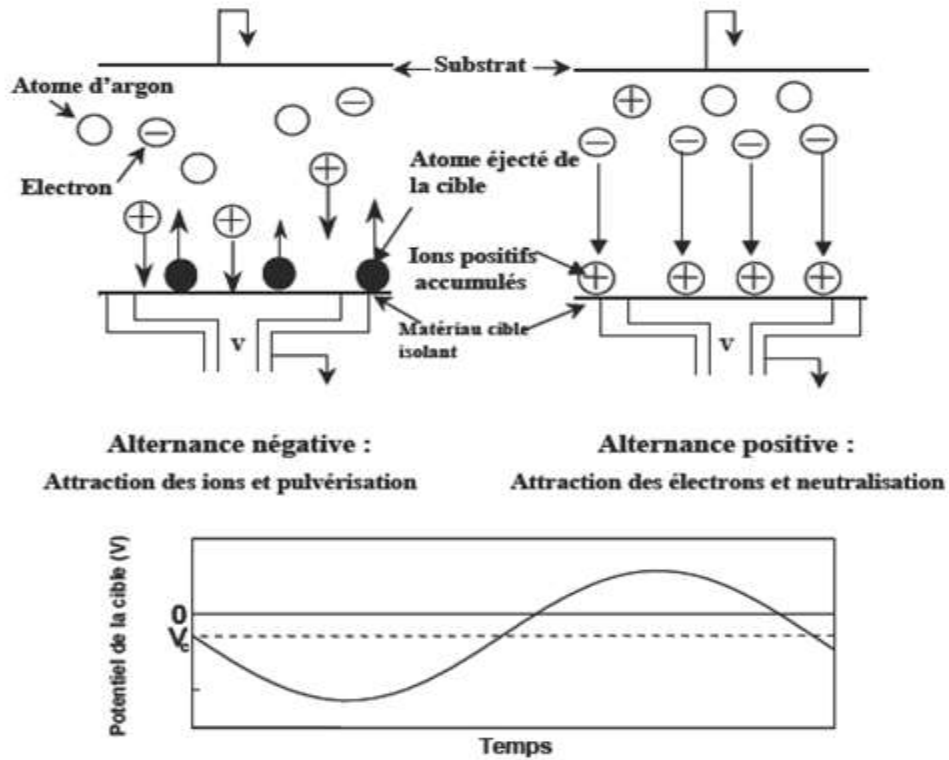


Figure I.11: Principe de la pulvérisation radiofréquence [16].

**c) Procédé Triode :**

Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure I.12, un filament de tungstène chauffé à une température de l'ordre de 2500 °C, émet des électrons qui sont accélérés dans un champ électrique créé par une anode portée à un potentiel électrique. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz qui se trouve entre ces deux électrodes.

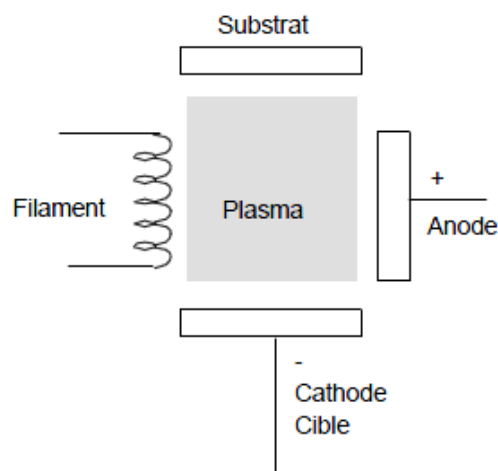


Figure I.12: Système de pulvérisation cathodique triode.

Une bobine extérieure allonge les trajectoires des électrons. Le champ magnétique les confère une trajectoire spirale, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant leurs probabilités de collisions ionisantes avec les atomes du gaz partiel. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte.

L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait qu'il est possible de déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenter sous n'importe quelle forme. La décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz partiel

#### d) Procédé Magnétron :

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Originellement, la pulvérisation cathodique était surtout utilisée pour la microélectronique, mais grâce à l'apport du procédé magnétron, cette technique est maintenant aussi utilisée pour des applications mécaniques ou électriques. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode) est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode. Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Un schéma du dispositif est présenté dans la figure suivante :

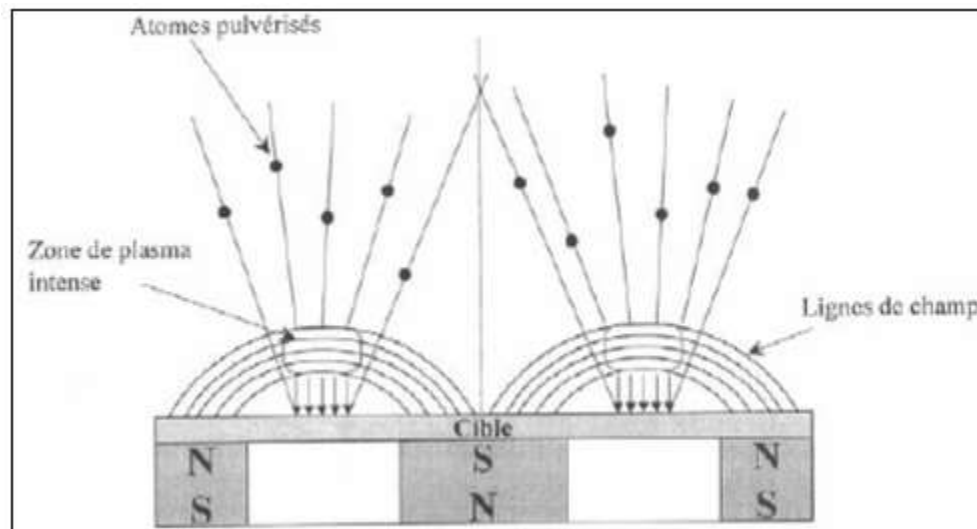


Figure I.13 : Principe de pulvérisation cathode magnétron.

Ce dispositif permet d'accroître de manière importante le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une ou plusieurs cathodes qu'on appelle « dual magnétron » pour déposer des multicouches.

**e) Procédé HIPIMS :**

L'abréviation HIPIMS signifie High Power Impulse Magnétron Sputtering ou pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance pulsée, et c'est une technique développée récemment, faisant partie de la famille des procédés magnétrons, mais elle se différencie des autres par le haut niveau de puissance atteint. Elle consiste à créer des plasmas très denses avec un fort degré d'ionisation des espèces pulvérisées (taux généralement supérieur à 50% pouvant même dépasser les 90% par arc cathodique), ce qui ouvre de nouvelles possibilités attrayantes pour améliorer les propriétés des revêtements [17].

L'avantage de cette nouvelle technologie est la possibilité de générer des décharges luminescentes, avec des pics de puissance importants pendant des temps de pulses courts. Cette technique permet de former des plasmas hautement ionisés. Caractérisés par spectroscopie d'émission optique, les plasmas obtenus par HIPIMS présentent la meilleure teneur en ions métalliques. Cette technologie permet aussi d'atteindre des grandes vitesses de dépôt par rapport à celle atteinte en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle [18].

Se trouvant au cœur de notre projet de fin d'étude, ce procédé va être traité plus en détails dans le chapitre suivant, où nous allons nous intéresser à son principe de fonctionnement.

## Références Bibliographiques du chapitre I :

- [1] V. Reymond, Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO<sub>3</sub> : optimisation des propriétés diélectriques, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.
- [2] Cuie Wen, Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2015.
- [3] Mounir EL HASSOUNI, Biomatériaux pour la reconstruction osseuse, Licence chimie analytique et industrielle, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, 2012.
- [4] E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt-Chromium Alloys, Thèse de Master, Université Clemson, 2000.
- [5] A.Meddahi-Pellé, Biomatériaux vasculaires : du génie biologique et médical au génie tissulaire, M/S : médecine sciences, Vol 20, pp 679–684, 2004.
- [6] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall London, 1966.
- [7] S. Ismat Shah, D. Glocker, Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, 1995.
- [8] H.Mukaibo, A.Yoshizawa, T.Momma, Particle size and performance of SnS<sub>2</sub> anodes for rechargeable lithium batteries, journal of power Sources Vol 119-121, pp 60-63, 2003.
- [9] Ulrike LUDERS, introduction aux couches minces, NAE TechHour, Université Caen Normandie, 2018.
- [10] C. Manasterski, La pulvérisation cathodique industrielle, 1ère éd., Presses polytechniques et universitaires de romandes, Suisse, 2005.
- [11] M. MASSENAT, Circuits en couches minces- couches minces traditionnelles, Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [12] GHAIEN BEN GHORBAL, Caractérisation mécanique et adhérence de revêtement PVD en carbure de tungstène, Ecole supérieure des sciences et techniques de tunis, 2012.
- [13] R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Khalfaoui, A.Boyer and A.Foucaran, J.of Cryt Growth 255(2003)68
- [14] J.J. BESSOT, Dépôt par pulvérisation cathodique, Techniques de l'ingénieur, 1985.
- [15] Nadia SAOULA, Caractérisation des phases durcissantes des métaux de transition obtenues par dépôts par plasma froid sur des substrats métalliques, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie (2011).

[16] M. V. Venkatesh reddy, Etude de couches minces de type LiNiVO<sub>4</sub> utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium, Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques, Université Bordeaux I, France, 2003.

[17] J Capek et al, Deposition rate enhancement in HIPIMS without compromising the ionized fraction of the deposition flux, Journal of Physics D: Applied Physics, vol 46, p 205, 2013.

[18] KOUZNETSOV V et al., A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surf Coat. Technol, vol 122, pp 290-293, 1999.

# **Chapitre II :**

## **Les matériaux étudiés**

Le nitrure de titane TiN et le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> sont des matériaux très répandus dans le milieu industriel, ils ont des caractéristiques très importantes. Ces deux matériaux diffèrent en plusieurs points, en effet le TiN est un matériau extrêmement dur et très bon conducteur mais qui, malgré une bonne stabilité thermique ne résiste pas aux atmosphères agressives, alors que le TiO<sub>2</sub> est un matériau isolant, peu réactif, notamment vis-à-vis de l'oxygène. Très intéressé par les propriétés précédentes les chercheurs ont essayé de les combiner pour profiter pleinement de leur potentiel, ce qui a conduit à l'élaboration des matériaux hybrides, de composition globale TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [1]. Ces matériaux sont utilisés comme couches minces sur des substrats tels que l'acier, verre et silicium.

## II.1 Le nitrure de titane TiN :

### II.1.1 Diagramme de phases du système Ti-N :

Le diagramme du nitrure de titane illustré dans la figure II.1, présente plusieurs phases, notamment les phases  $\beta$  Ti,  $\alpha$  Ti,  $\delta$  TiN, et  $\epsilon$ Ti<sub>2</sub>N. Les solutions solides de titane, Ti $\alpha$  à basse température (inférieure à 882 °C) avec une structure hexagonal compacte et Ti $\beta$  à haute température (supérieur à 882 °C) de structure cubique centré, présentent une large gamme de composition. Quant au  $\delta$  TiN et  $\epsilon$ Ti<sub>2</sub>N, ils adoptent respectivement une structure cubique à faces centrés et une structure tétragonale [2].

On remarque deux transformations péritectiques aux températures 2020° C et 2350°C.

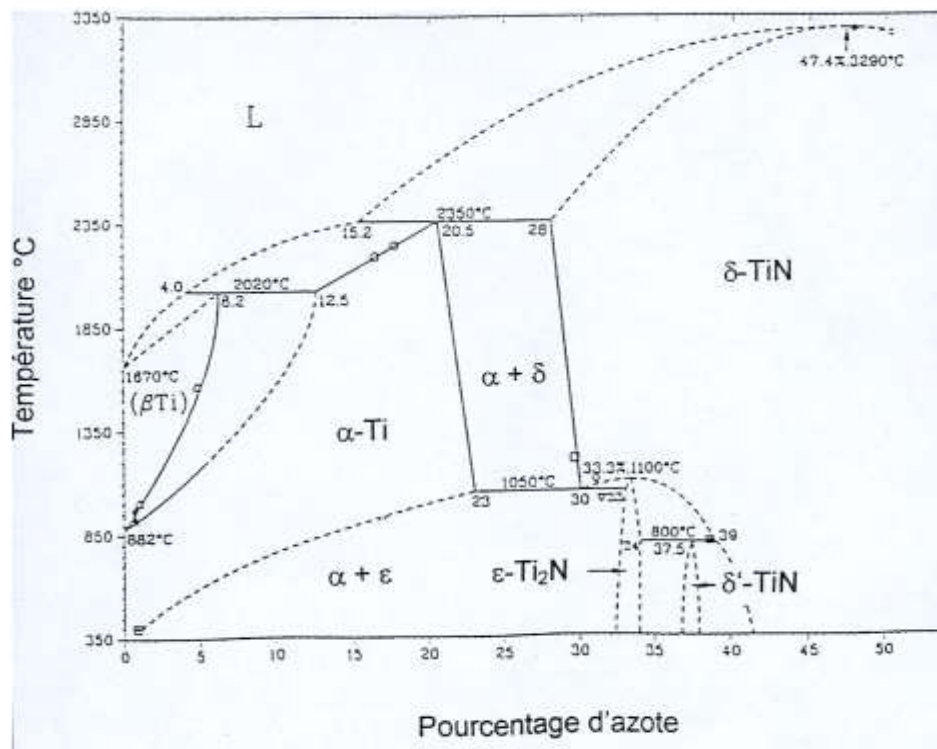


Figure II.1 : Diagramme de phase du système Ti-N [3].



### II.1.2 La structure cristallographique du TiN :

La structure cristallographique du nitrure de titane est cubique à faces centrées, de type NaCl, ou les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, et les atomes d'azotes occupent les sites interstitiels octaédriques (figure II.2). Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm [4].

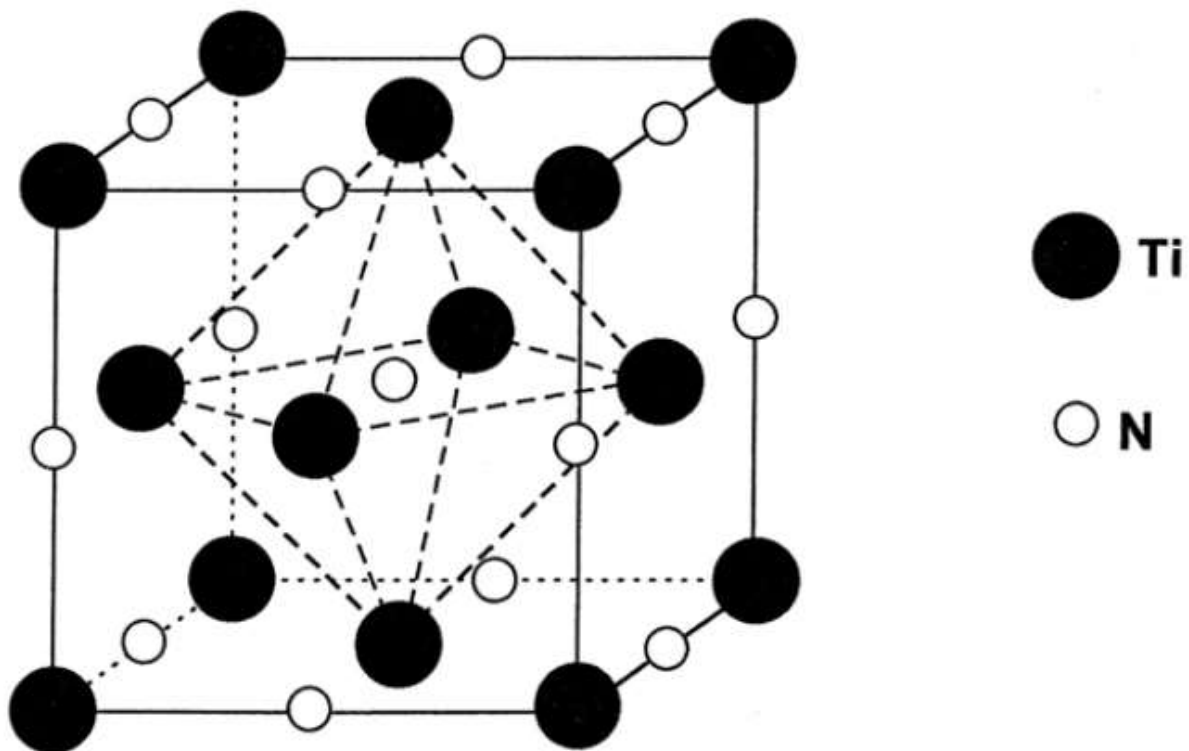


Figure II.2 : Réseau cristallographique du nitrure de titane.

Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et c'est cette complexité qui fait que les propriétés de ce matériau sont très intéressantes. En effet les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique au TiN, supérieure à celle du titane, mais également un caractère ionique [5].

Ses principales propriétés physicochimiques sont répertoriées ci-dessous :

Tableau II.1 : propriétés physicochimiques du TiN.

Température de fusion	2930 °C
Résistivité électrique	18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K
Conductivité thermique	29,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Dureté	25 GPa

### II.1.3. Application du nitrure de titane :

Le nitrure de titane est un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et de bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives ainsi qu'une bonne dureté. Etant donné ces propriétés remarquables, il est utilisé pour de nombreuses applications particulièrement en forme de couche mince [6].

Bien que ses applications sont diverses et variées on citera quelques-unes ci-dessous :

- Il est employé dans les outils de coupe pour améliorer leur résistance à l'usure et à l'abrasion [7].
- Il est utilisé comme barrière antidiffusion gazeuse pour les enceintes à ultravide [8].
- En microélectronique, on l'utilise dans la conception des dispositifs semi-conducteurs comme barrière de diffusion entre le silicium et les métaux de métallisations (aluminium, cuivre et or) et ainsi éviter l'endommagement du matériel [9].
- Les propriétés optiques de TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière, comme par exemple l'élaboration des couches antireflets [10,11].
- La protection contre les rayures de surfaces vitrées et la conversion photothermique de l'énergie solaire à haute température [12].
- La couleur jaune doré du nitrure de titane lui confère un aspect décoratif, il est utilisé dans la joaillerie et l'horlogerie [13].
- On le retrouve aussi comme revêtement pour l'outillage chirurgical [14].

## II.2 Le dioxyde de titane :

### II.2.1 Diagramme des phases du système Ti-O

Le diagramme de phase Ti-O (figure II.3) représente les différents oxydes de titane existants en fonction de la température du matériau et du pourcentage atomique de l'oxygène [2].

L'oxygène, comme l'azote, sont des éléments  $\alpha$ -gènes et ont donc tendance à stabiliser d'avantage la phase  $\alpha$  que la phase  $\beta$ . Ceci a pour effet d'augmenter très sensiblement la température de transition  $\alpha/\beta$ . Ainsi pour 10 % d'oxygène, elle est de 1200 °C au lieu de 882 °C et de 1500 °C pour 12 % d'oxygène. La solubilité de l'oxygène dans le titane est considérable, avec environ 33 % d'oxygène, ce qui correspond au composé TiO<sub>2</sub>. La température maximale de ce domaine est d'environ 1885 °C et mène au composé Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Pour une composition en oxygène comprise entre 30 et 60 %, deux phases principales sont observées, TiO et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le monoxyde de titane de type TiO est un oxyde dont les phases peuvent être obtenues à haute température, mais aussi à température ambiante, selon le

diagramme de phase Ti-O de Murray et Wriedt, à haute température, la structure cristallographique est cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est de 0,4182 nm [15]. Il s'agit en fait d'une solution solide qui possède un grand domaine de stabilité, que l'on peut noter  $TiO_x$ , avec  $0,75 < x < 1,25$  [16]. Ce domaine d'existence se restreint si la température diminue.

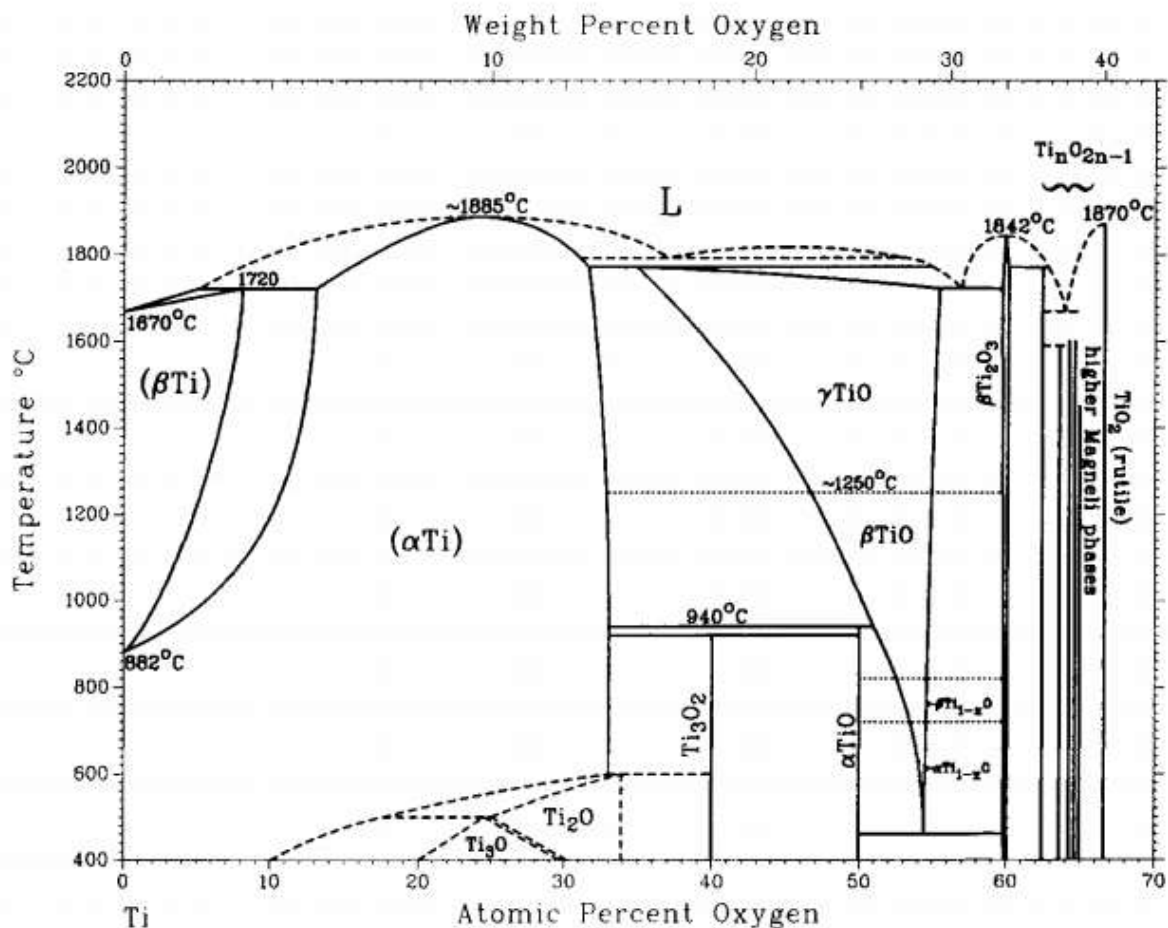


Figure II.3 : Diagramme de phase du système Ti-O.

## II.2.2 Structure cristallographique du $TiO_2$ :

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes allotropiques. Le plus souvent il cristallise en structure rutile mais on peut aussi rencontrer la brookite et l'anatase.

### ❖ La structure rutile :

La maille élémentaire du rutile est de symétrie quadratique (Figure II.4), elle se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un  $Ti^{4+}$ . Le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses

paramètres cristallins sont  $a = 0.45937$  nm et  $c = 0.29581$  nm. A noter que  $c$  est la forme la plus dense et la plus stable à haute température.

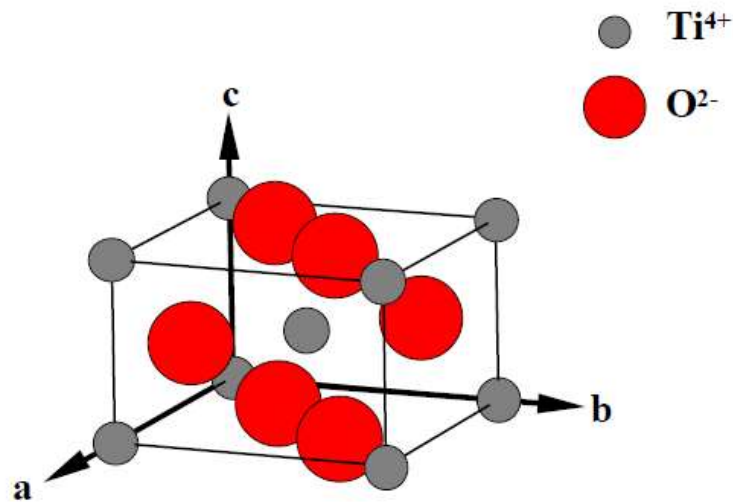


Figure II. 4 : Maille élémentaire du rutile.

#### ❖ L'anatase :

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre atomes par maille. Ses constantes de réseau sont  $a = 0.378$  nm et  $c = 0.951$  nm (Figure II.5). L'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $610$  °C [17].

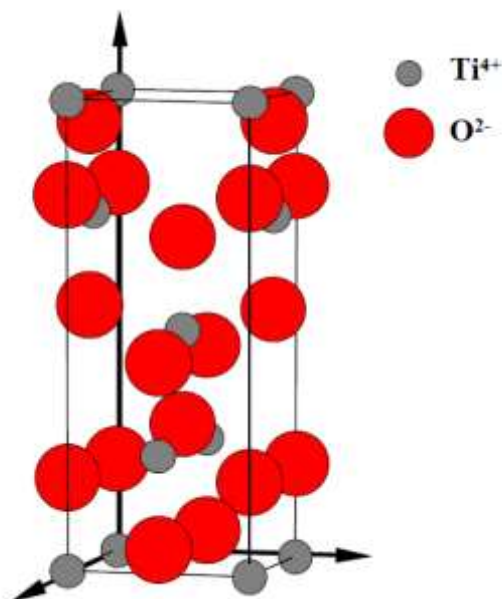


Figure II. 5 : Maille élémentaire de l'anatase.

### ❖ La brookite :

La structure de la brookite est orthorhombique (Figure II.6), elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile, aux environs de 800 °C elle se transforme en rutile [17]. Ses propriétés sont presque identiques aux propriétés du rutile [18].

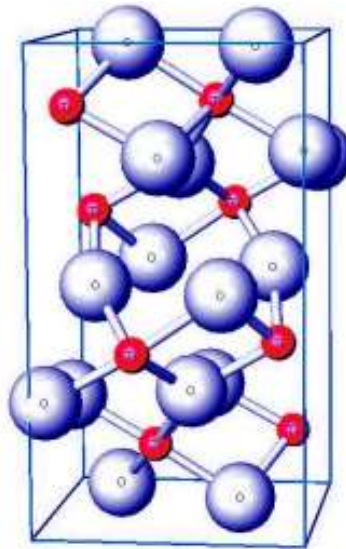


Figure II.6 : Maille élémentaire de la brookite.

Le tableau II.2 ci-dessous résume quelques propriétés du dioxyde de titane.

Tableau II.2 : propriétés physicochimiques du TiO<sub>2</sub>.

Température de fusion	1855 °C
Indice de réfraction	2.4 à 2.6 $\mu\Omega$ .cm à 293 K
Conductivité thermique	2.5 à 5 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Densité	4.05 g.cm <sup>-3</sup>

### II.2.3. Application du dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane s'est révélé comme un matériau très performant, non toxique, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion à haute température, ce qui lui vaut d'être utilisé dans de nombreux domaines. Voici quelques applications du TiO<sub>2</sub> :

- Revêtement de l'acier pour la protection contre la corrosion à hautes températures [19].
- C'est un excellent photo-catalyseur pour la conversion de l'énergie solaire dans le domaine de l'UV [20].

- Il est utilisé dans le guidage optique, et ceci en amplifiant les signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [21].
- Revêtements anti- buée pour les rétroviseurs des voitures [22].
- Le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé, avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes.

## II.3 Les oxynitrures de titane :

### III.3.1 Diagramme de phase du système ternaire Ti-O-N :

Très peu de résultats de la littérature décrivent la structure de  $TiN_xO_y$ , et les quelques études qui concernent  $TiN_xO_y$  la décrivent comme étant un mélange de TiN et de différents oxydes de titane (figure II.7). C'est Granier et al. [23], qui se sont intéressés en premiers au système Ti-N-O et décrivent dans ce ternaire Ti-O-N comme une large région de solution solide cubique entre TiO et TiN. Cette région correspond à une phase cubique à faces centrées type NaCl, qui montre qu'il est donc possible d'obtenir à haute température des oxynitrures de titane  $TiO_xN_y$ , qui ont la même structure que le TiO ou le TiN, avec un large domaine de stabilité.

Viendront ensuite d'autres études qui rapporteront l'observation de phases hexagonales seules pour des composés très lacunaires ( $TiN_x$  avec  $x = 0,25$ ) ou mélangées avec une phase cubique pour  $x = 0,45$  [24].

La phase cubique est conservée jusqu'à un taux de lacunes anioniques de 40 % alors que tous les sites cationiques sont remplis [25]. Au-delà de cette composition, c'est la structure du type  $Ti_2N$  qui est observée [26].

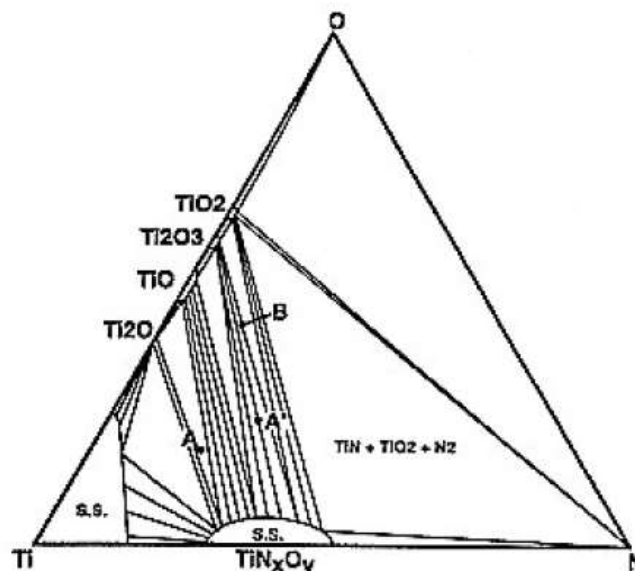


Figure II.7 : Diagramme de phase du système ternaire  $TiN_xO_y$ .

### II.3.2. La structure cristallographique du $TiN_xO_y$ :

Les rares résultats de la littérature montrent que la structure du  $TiN_xO_y$  reste méconnue. Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées de type NaCl correspondant à une solution solide entre TiN et  $TiO_2$  [27, 28,29].

Le TiN est limité en raison de sa faible résistance à l'oxydation à haute température ce qui impacte directement sur la résistance à l'usure du matériau. Les couches minces d'oxynitride de titane sont une alternative à ce problème, elles combinent les propriétés d'oxydes métalliques (stabilité chimique, propriétés optique) et celles des nitrures (dureté, résistance à l'usure). En effet ces couches se caractérisent par une forte résistance à la corrosion et à l'usure, ainsi qu'une dureté très élevée (supérieur à celle du TiN) Malgré cette combinaison de propriétés remarquables et du fort potentiel technologique, l'étude de ces oxynitrides de titane est un domaine de recherche en cours de développement. [30,27].

### II.3.3. Applications des oxynitrides de titane :

Les principales utilisations de l'oxynitride de titane concernent les mêmes domaines que le TiN, c'est à dire la microélectronique, la mécanique et l'optique, avec cependant, l'avantage d'avoir une meilleure résistance à la corrosion et d'être plus stable chimiquement dans le temps [1]. L'oxynitride de titane, alliant à la fois biocompatibilité et excellente résistance mécanique reste un excellent choix pour toute application biomédical [31], par exemple on peut citer le TITAN OPTIMAX qui est un stent enrobé d'oxynitride de titane. Ce dernier est un excellent remède contre la maladie de la sténose coronaire [32].



Figure II.8 : STENT OPTIMAX.

Dans des applications en transport, le développement de nouvelles électrodes à base de  $TiO_xN_y$  comme catalyseur ou support pour le matériau de base est d'une grande importance. Il permettra, en effet, de disposer de cathodes peu coûteuses et beaucoup plus durables [33].

## II.4. Le choix du substrat :

Dans notre étude on a choisi l'acier inoxydable 316 L. Cet acier est facile à usiner, peu couteux et résistant à la corrosion, mais le plus important de ses caractéristiques reste sa biocompatibilité. Il est utilisé dans le domaine biomédical, pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.), d'implants et de prothèses.

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées. Sa composition est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316L.

Composition chimique	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
Pourcentage (%)	0.029	0.63	1.7	0.025	<0.01	17.3	13.7	2.68

Pour procéder aux différentes caractérisations on utilise aussi le verre et le silicium comme substrat.

- Le verre est un solide amorphe composé essentiellement de silice ( $\text{SiO}_2$ ). C'est un matériau dur et transparent. On l'utilise dans notre étude pour la détermination des propriétés optiques et des structures des couches déposées. La composition chimique d'un verre ordinaire est montrée dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Composition chimique du verre.

$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
73 %	13 %	10 %	2 %	1 %

- Le silicium se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour son élaboration.
  - Sous forme multicristalline et monocristalline pour les couches massives.
  - Sous forme amorphe ou polycristalline pour les couches minces.

Il est le matériau le plus répandu dans la fabrication des dispositifs microélectronique ainsi que les cellules photovoltaïques. On l'utilise pour la caractérisation de la morphologie et l'épaisseur des couches minces étudiées par le microscope électronique à balayage (MEB).



**Références bibliographiques du chapitre II :**

- [1] Jérôme GUILLOT, Couche mince d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation, Thèse de doctorat physico-chimique, Université de Bourgogne, 2002.
- [2] H.A. Wriedt, J. L. Murray, The N-Ti (Nitrogen-Titanium), Bulletin of Alloy Phase Diagrams system, Vol 8, p 378, 1987.
- [3] S. Jonsson, Z. Metallkd., vol 87, p 691, 1996.
- [4] R.C. Weast and M.J. Astle, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63<sup>ème</sup> édition, 1982-1983.
- [5] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan and J.-C. Parlebas, Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations, Journal of physical condensed material, J. Phys.: Condens, vol 9, pp 8453-8463, 1997.
- [6] Arturo Javier de Oca-Valero, Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure, thèse de doctorat, Université Science et Technologie de Bordeaux I, 2002.
- [7] M. H. Staia, B. Lewis, J. Cawley and T. Hudson, Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel, Surface and coatings technology, vol 76-77, pp 231-236, 1995.
- [8] K. H. Chung, S. K. Lee, Y. H. Shin, J. Y. Lim, S. S. Hong and S. H. Be, The outgassing from TiN and BN films grown on stainless steel by IBAD, Vacuum, Vol 53, pp 303-307, 1999.
- [9] J. Li, W. Mayer and Y. Shacham-Diamant, Applied physics letters, Vol 60, p 29, 1992.
- [10] A. Tarniowy, R. Mania and M. Rekas, The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films, Thin solid films, vol 311, pp 93-100, 1997.
- [11] G. S. Was, V. Rotberg, D. Platts and J. Bomback, Implantation of Ti and N into soda lime glass to minimize solar load and reflectivity, Nuclear instrumentation and methods in physics research B, vol 106, pp 560-566, 1995.
- [12] Z. Yu, Z. Jin, C. Liu, L. Yu and S. Dai, Preparation and properties of Ti(Y)N coatings, Journal of vacuum science technology A, vol 13, pp 2303-2309, 1995.
- [13] S. Zhang, W. Zhu, J. Mater. Proc. Technol., vol. 39, p165, 1993.

- [14] H.O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996.
- [15] J. B. Goodenough, Les oxydes, des métaux de transition, Gauthier-Villiers, Paris, 1973.
- [16] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli, Phase analysis studies on the titanium-oxygen system, Acta Chemica Scandinavica, vol 11, p 1641, 1957.
- [17] K. Aurangzeb, Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Zinc Oxide Nanostructures, thèse de doctorat, Université de Ohio, 2006.
- [18] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater Chem. Physics, vol 77, p 938, 2002.
- [19] M. Abdel-Hady, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, vol 20, pp 407-415, 2013.
- [20] Xiuzhen Zheng, and Sugang Meng, Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity : Matching Photonic Band Gaps of TiO<sub>2</sub> to the Absorption Peaks of Dyes, The Journal of Physical Chemistry, vol 117(41), pp 21263-21273, 2013.
- [21] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem. Phys., vol 32, p 203. 1992.
- [22] S. Yu, G. Wang, J. Han, X. Ma, S. Dargusch, Surface topography and cytocompatibility of metal injection molded Ti-22Nb alloy as biomaterial, Vol 85, pp 103-115, 2011.
- [23] Granier, B., R. Renard, and J. Coutures, Ternary phase diagram Ti-O-N, study of the TiO-TiN cubic solid solution. Revue internationale des hautes températures et des réfractaires, vol 17(3), p 235, 1980.
- [24] Guemmaz, M., et al., Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations, Journal of Physics: Condensed Matter, vol 9(40), p. 8453, 1997.
- [25] Höchst, H., et al., Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN, Physical review B, vol 25(12), p. 7183, 1982.
- [26] Bertoti, I., et al., Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment. Surface and interface analysis, vol 21, pp 467-473, 1994.
- [27] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, Surface characterisation of plasmanitrided titanium: an XPS study, Applied surface science, vol 84, pp 357-37, 1995.
- [28] B. Granier, R. Renard, and J. P. Coutures, Le diagramme de phase ternaire Ti-O-N: Etude de la solution solide cubique TiO-TiN, Revue Internationale des hautes Températures et des Réfractaires Française, vol. 17, pp. 235-247, 1980.
- [29] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev and V. A. Gubanov, XPS analysis of adsorption of

oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, vol 58, pp 169-176, 1992.

[30] Oyama, S. T, Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides, In The chemistry of transition metal carbides and nitrides, pp. 1-27, 1996.

[31] J. Probst, U. Gbureck and R. Thull, Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications, Surface and coatings technology, vol 148, pp 226-233,2001.

[32] A. Zabalawi, R. Delaunay, Stent optimax, Cath'lab, vol 27, pp 10-11, 2014.

[33] Achref ben salem, Corrélation entre les propriétés physico-chimiques et électrocatalytiques de la réaction de réduction de l'oxygène sur des catalyseurs à base d'oxy-nitride de titane pour la pile à combustible, thèse de doctorat, Université de Montréal, 2016.

**Chapitre III :**  
**Dispositif**  
**Expérimental et**  
**Techniques de**  
**Caractérisation**

Nous exposons dans ce chapitre, la technique d'élaboration des couches minces de nitrure et d'oxy-nitrure de titane, déposées par la pulvérisation cathodique procédé HIPIMS dans une atmosphère réactive, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés de ces couches.

### III.1 Dispositif expérimental :

Les couches minces de TiN et TiOxNy objet de notre étude ont été déposées dans un réacteur plasma conçu et réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Le dispositif expérimental HIPIMS est présenté dans la Figure III.1.



Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental HIPIMS.

Ce dispositif est constitué par les éléments suivants :

1 : Enceinte de dépôt	7 : Débitmètre massique d'oxygène
2 : Pompe primaire	8 : Débitmètre massique d'argon
3 : Pompe secondaire	9 : Régulateur de débit
4 : Bouteilles de gaz (Ar)	10 : Boite d'adaptation
5 : Bouteilles de gaz (O <sub>2</sub> )	11 : Générateur de puissance HIPIMS
6 : Coffret de lecture de pression	12 : Générateur DC

### III.1.1 L'enceinte de dépôt :

Elle est fabriquée en acier inoxydable, de forme cylindrique, dont les dimensions sont : Hauteur  $h = 250$  mm, Diamètre  $\Phi = 230$  mm.

Les parois de l'enceinte sont conçues très épaisses pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure. Elles sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode. Comme le montre la figure III.2, l'enceinte de dépôt est constituée de deux parties ;

- Une partie basse fixe reliée à un système de pompage, et à une alimentation continue externe. Deux hublots en quartz sont fixés diamétralement opposés sur les parois de cette partie, permettant ainsi la visualisation des phénomènes qui se déroulent à l'intérieur.

Le porte-substrat, lui aussi en acier inoxydable a un diamètre de 100 mm et peut être polarisé négativement en continu de 0 à - 150 V (0 à 3 A) par une alimentation Hewlett-packard (Harrison 64438).

- Une partie supérieure mobile où est fixée la cathode magnétron à laquelle est fixée la cible.

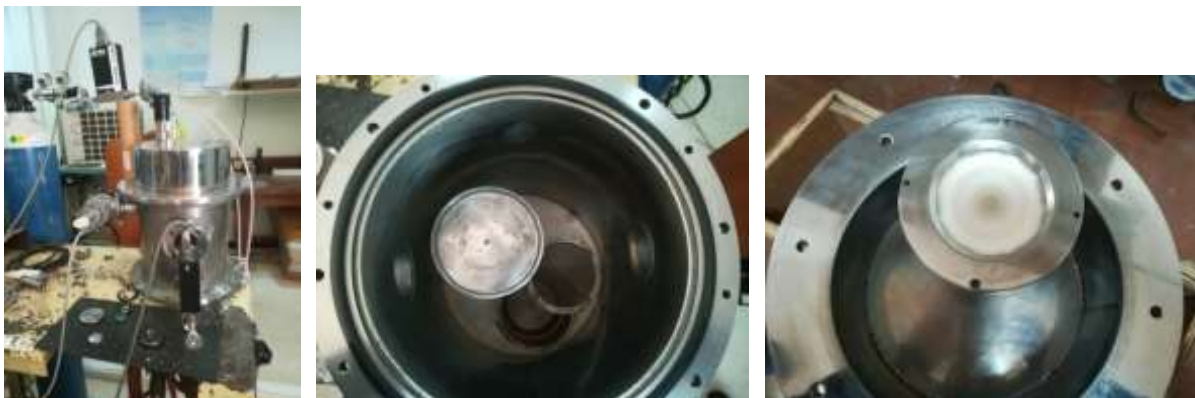


Figure III.2 : Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt.

L'installation comprend aussi un ensemble de bouteilles de gaz comprimés, qui sont l'argon, l'oxygène et l'azote. Les gaz sont connectés à l'enceinte de dépôt, dont la régulation de leurs débits est assurée en amont par un contrôleur de débit massique (MKKS 1259C), tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques (MKS 247C).

- L'argon qui est un gaz neutre, est appelé "gaz plasmagène", car il produit un plasma stable et facilement ionisable. Ce gaz ne va pas réagir avec les atomes métalliques en

mouvement pour produire des composés chimiques non désirés mais plutôt, il sera responsable de la pulvérisation de la cible. Il est plus lourd que l'air et sa densité est de 1,38. Sa masse volumique de 1,69 Kg/m<sup>3</sup>, avec une pureté de 99,9999%

- L'oxygène est appelé "gaz réactif", car sa présence dans la chambre à vide va engendrer des réactions chimiques capables de synthétiser des composés chimiques stables. L'oxygène (O<sub>2</sub>) a une masse molaire de 32. Il a une densité supérieure à celle de l'air :  $d = 1,11$ . Sa masse volumique de 1,429 kg/m<sup>3</sup> à 20 °C. <sup>3</sup>, ainsi qu'une pureté de 99,9999%.

### III.1.2 La cathode :

La cathode utilisée est de type AJA (A330-4-A-PH-S) R.F. PLANAR Magnétron. Elle peut être utilisée soit en RF (13,56 MHz) soit en continu. La cathode est refroidie par une circulation d'eau froide.

La cible a un diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6mm. Sa face arrière est fixée à la cathode par l'intermédiaire d'une bague. La cible utilisée est une cible de nitrure de titane (TiN) avec une pureté de 99.99%.

### III.1.3 Le générateur de puissance HIPIMS :

La cathode est alimentée par un générateur d'impulsions de haute puissance : HiPSTER 1 de marque suédoise IONAUTICS, avec un potentiel électrique pouvant atteindre 1 KV, délivrant ainsi une puissance maximale de 1.2 K W. Des wattmètres intégrés permettent de mesurer les puissances incidentes et réfléchies.

### III.1.4 Système de pompage

Le vide est un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées. Ainsi pour obtenir le « vide », on prend une enceinte étanche et on pompe l'air emprisonné dans cet espace.

Le vide dans la chambre de pulvérisation est obtenu au moyen d'un système de pompage, composé de deux pompes montées en cascades.

- Une pompe rotative à palettes Leybold Heraeus D40B (débit : 40 m<sup>3</sup>/h), pour le vide primaire (10<sup>-3</sup> Torr).
- Une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 200 l/s), pour le vide secondaire. La pression résiduelle obtenue dans l'enceinte à décharge par ce système est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Torr.

## III.2 Etapes d'élaboration :

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat utilisé, elle doit être homogène et adhérente. La moindre impureté ou rayure peut engendrer la contamination et le décollement des couches minces. Son nettoyage est donc une étape primordiale pour la réussite de notre expérience.

### 1- Découpage :

Les substrats en acier inoxydable, sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse, disponible au CDTA, en forme de cylindre de 1 cm de diamètre avec une épaisseur d'un centimètre.

Les échantillons de silicium et de verre, quant à eux sont découpés sous forme rectangulaires.

### 2- Polissage :

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standards (le dégrossissage et le finissage), et ceci à l'aide d'une polisseuse montrée sur la figure III.3.



Figure III. 3 : Polisseuse semi-automatique.

- **Le dégrossissage :** il se fait en plusieurs étapes avec des papiers abrasifs de grains de plus en plus fins. Nous avons utilisé des papiers de numéro : 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, montés successivement sur un touret horizontal tournant à une vitesse constante. Le polissage s'est fait manuellement en tenant l'échantillon perpendiculairement au papier en rotation et cela sous coulée d'eau pour éviter l'échauffement du substrat.

Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique. Il permet aussi de supprimer éventuellement tout endommagement de la surface. Notons qu'il faut éviter tout au long de cette opération, l'apparition de facettes sur les substrats. L'échantillon est séché par essuyage avec papier absorbant après chaque polissage à papier différent.



- **La finition** : On termine le polissage des substrats par un polissage de précision (finition) en les frottant sur un disque de feutre sur lequel on projette de l'alumine en suspension dans l'eau.

### 3- Nettoyage :

Quelque soient les substrats utilisés, leur nettoyage est indispensable. Aussi, une succession de bains de solvant permet d'éliminer les impuretés organiques (résines, graisses, hydrocarbures, ...) ou bien solides (poussière, morceaux de silicium, métaux...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film [1].

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante (Figure III.4) :

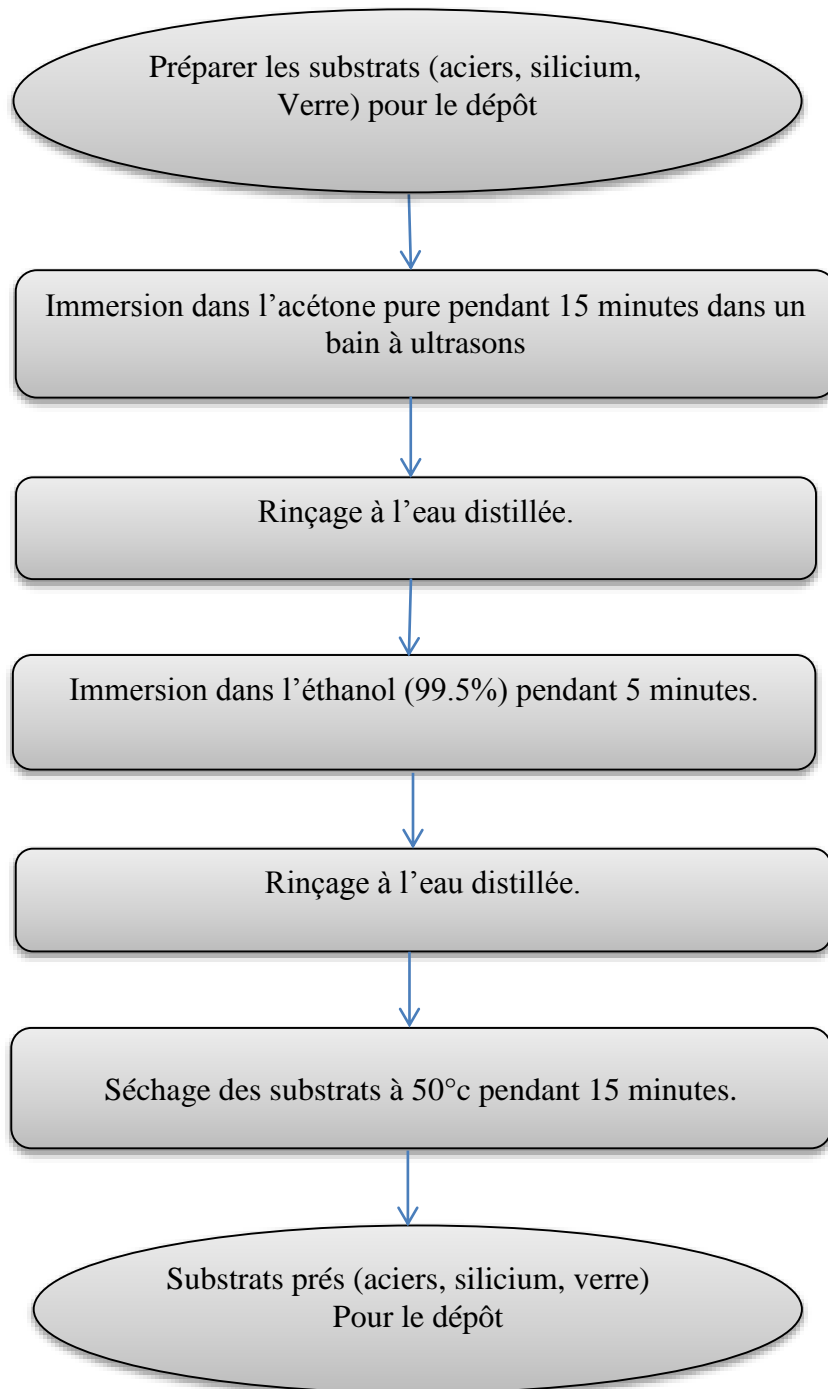


Figure III. 4 : les étapes de nettoyage des échantillons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont conservés à l'abri de toute sorte d'impuretés.

#### 4. Dépôt :

Après avoir bien préparé les échantillons, ils sont placés sur le porte-substrat qui est à une distance de 3 cm de la cible de TiN (99.99%). Ensuite on remet le couvercle, tout en allumant la pompe primaire puis secondaire jusqu'à arriver à un vide de  $10^{-5}$  Torr. Pour la formation du TiN, l'argon est utilisé comme gaz plasmagène. Alors que pour la formation du TiON, nous rajoutons au gaz plasmagène, un gaz réactif : l'oxygène.

D'abord, l'argon est introduit dans l'enceinte avec un débit 16 Sccm et une puissance de la cible de 100W, ce qui permet la création d'un plasma froid. Ce gaz préalablement injecté, permet d'enlever les impuretés et les couches d'oxydes localisées à la surface de la cible et créer une couche métallique d'accrochage. L'oxygène est ensuite introduit, avec une pression de travail maintenu à  $10^{-2}$  Torr, et une puissance de 200W. A ce moment, nous appliquons une tension de polarisation de substrat et fixons le temps de dépôt à 30 min. Les différentes conditions de dépôt sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales.

Echantillons	TiN 0V	TiN -100V	TiON 0V	TiON -100V
Temps (min)	30	30	30	30
Distance (mm) cathode/anode	30	30	30	30
Pression de dépôt (mtorr)	10	10	10	10
Débit d'oxygène (Sccm)	0	0	8.7	8.7
Débit d'argon (Sccm)	16	16	16	16
Taux d'oxygène	0 %	0 %	35 %	35 %
Taux d'argon	100 %	100 %	65 %	65 %
Puissance (W)	100	100	100	100
Polarisation du substrat (V)	0	-100	0	-100

Le champ électrique présent entre les deux électrodes provoque l'ionisation de l'argon, ce qui permet la création du plasma. Ces ions sont attirés par la cathode du fait de sa polarisation négative, arrivant avec une vitesse très grande, ils entraînent l'éjection de particules de nitrure de titane par bombardement de la cible (impacte ionique). Le dépôt se forme par condensation des atomes arrachés de la cible sur le substrat (figure III.5).

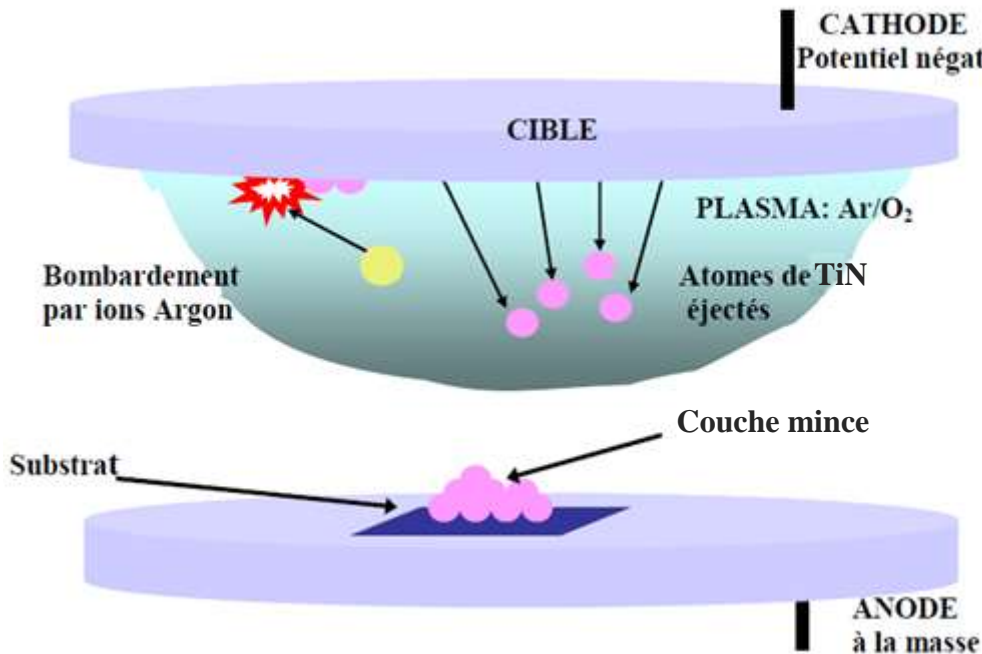


Figure III.5 : Schéma représentatif du mécanisme de dépôt.

### III.3 Techniques de caractérisations :

Pour bien comprendre les comportements des matériaux et pour pouvoir maîtriser leurs propriétés, il est nécessaire de décrire et de quantifier leur microstructure. Nous présentons dans cette partie les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours lors de la caractérisation de nos couches minces.

La caractérisation des couches de nitrure et d'oxynitrure de titane s'appuie sur plusieurs méthodes :

- La diffraction des rayons X (DRX) et le Raman pour identifier les phases constituant la couche mais aussi pour déterminer sa structure, et la taille de ses grains.
- Le microscope optique et la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie de la surface et évaluer son épaisseur.
- La spectroscopie à énergie dispersive, dans l'optique de la détermination des éléments chimiques présents à la surface
- La microscopie à force atomique (AFM) afin d'étudier la rugosité de la surface des couches minces.
- La Nano-indentation pour mesurer la nano-dureté de ces revêtements.

- Test de mouillabilité pour le test d'hydrophilie.  
Test électrochimique pour observer son comportement vis-à-vis de la corrosion.

### **III.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB) :**

C'est une technique qui permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à l'ordre du nanomètre. Le principe de fonctionnement et de formation de l'image par le microscope électronique à balayage (Figure III.6) est donc le suivant : un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Des bobines de balayage permettent au faisceau incident de couvrir ligne par ligne la région à étudier. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis (rétrodiffusés ou secondaires) sont collectés par un détecteur approprié, et le signal électrique ainsi obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons (spot) d'un écran cathodique. Ce dernier se déplace de façon synchrone, ligne par ligne pour former sur l'écran une image (en noir et blanc) de la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, un point de la surface du matériau réémet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont : des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon et permettant d'obtenir respectivement des images de la surface de l'échantillon en contraste chimique et en contraste topographique.

- Des électrons Auger et des rayons X, provenant de l'interaction des électrons primaires avec les couches électroniques (profondes pour les rayons X, et les premières couches atomiques pour les électrons Auger) des atomes cibles. La détection des électrons Auger et la mesure de leurs énergies spécifiques rendent possible une analyse chimique élémentaire très superficielle de l'échantillon, alors que la détection des rayons X et la mesure de l'énergie de ses raies caractéristiques permettent la détermination de la composition chimique du matériau analysé [2].

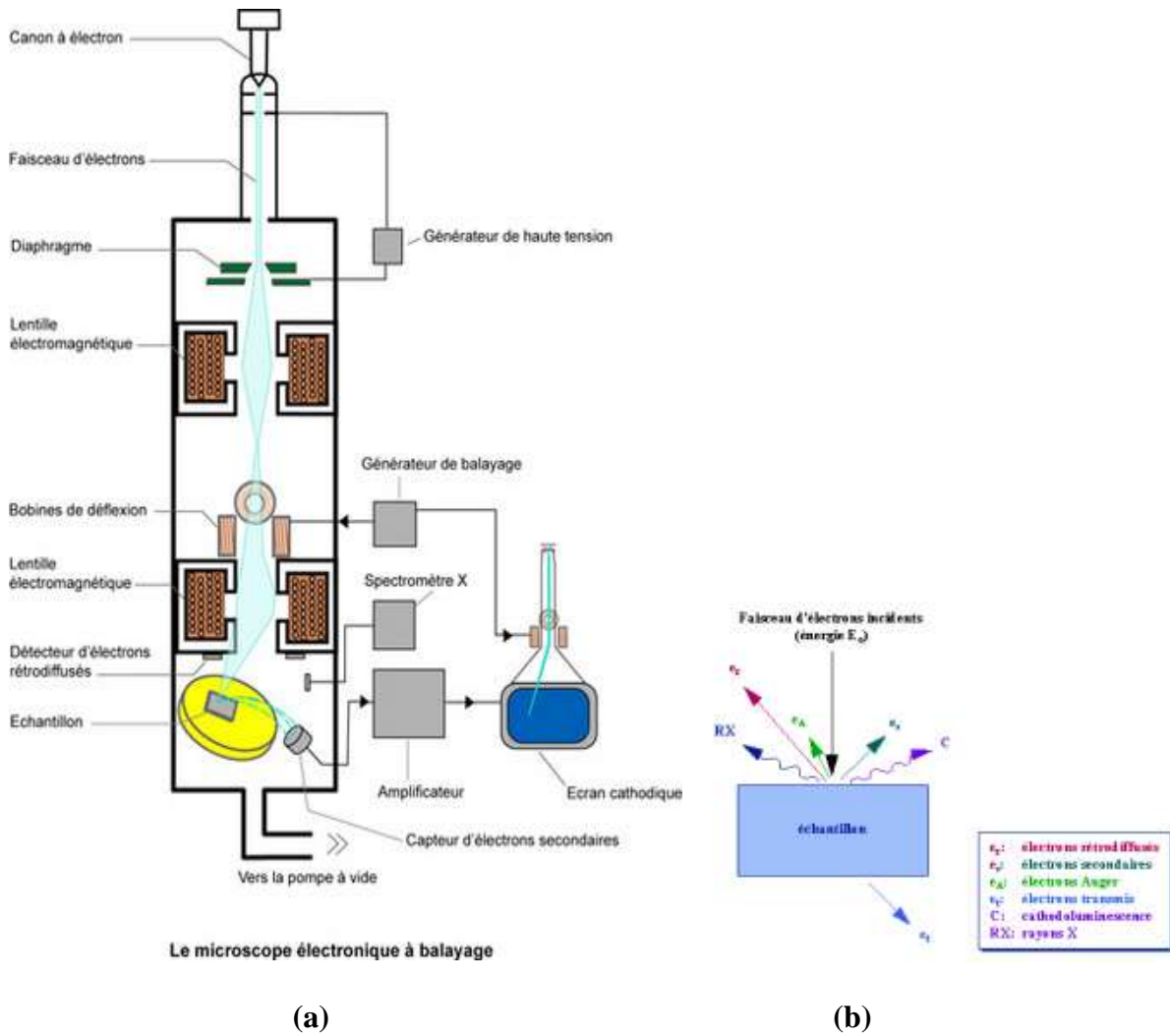


Figure III. 6 : Représentation schématique : (a) principe de fonctionnement du MEB (b) interaction entre faisceau d'électrons et l'échantillon.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6360LV (Figure III.7). Sa tension maximale est de 30 kV et sa résolution peut arriver jusqu'à 50 nm. Couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (flacon EDAX), le MEB nous a permis de faire une microanalyse élémentaire des échantillons.



Figure III.7 : Photographie du MEB série JEOL JSM 6360LV.

### Métallisation

Avant l'analyse des échantillons par MEB, il est nécessaire d'effectuer une métallisation pour éviter les phénomènes d'accumulation de charge. Dans notre étude nous avons utilisé une métallisation à l'or et au palladium qui se fait par projection de particules de Au et Pd sur nos échantillons dans une enceinte spéciale. Le nuage d'or et de palladium qui en résulte vient se poser sur l'échantillon avec une épaisseur de 6 à 10 nm. Le dispositif utilisé est présenté sur la figure III.8.



Figure III.8 : Métalliseur.

Ce dispositif est équipé d'une microbalance à quartz qui donne en temps réel l'épaisseur de la couche déposée.

### III.3.2 Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X) :

C'est une technique de caractérisation quantitative de la composition chimique de la matière basée sur les interactions rayonnement-matière, fut suggérée en 1913 par Henry Moseley qui trouva que la fréquence des raies caractéristiques émises était fonction du nombre atomique de l'élément émetteur [3].

Cette technique est généralement utilisée dans un Microscope Electronique à Balayage. Elle consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X, ce qui va provoquer une ionisation des atomes constituant le matériau, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leurs couches électronique (effet photoélectrique). L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique à moitié vide laissée par l'électron éjecté par effet photoélectrique. Cette transition électronique libère l'énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués, par l'émission d'un photon X (la fluorescence X) qui est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée (Figure III.9). On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Ce spectre donc caractérise la composition de tout l'échantillon.

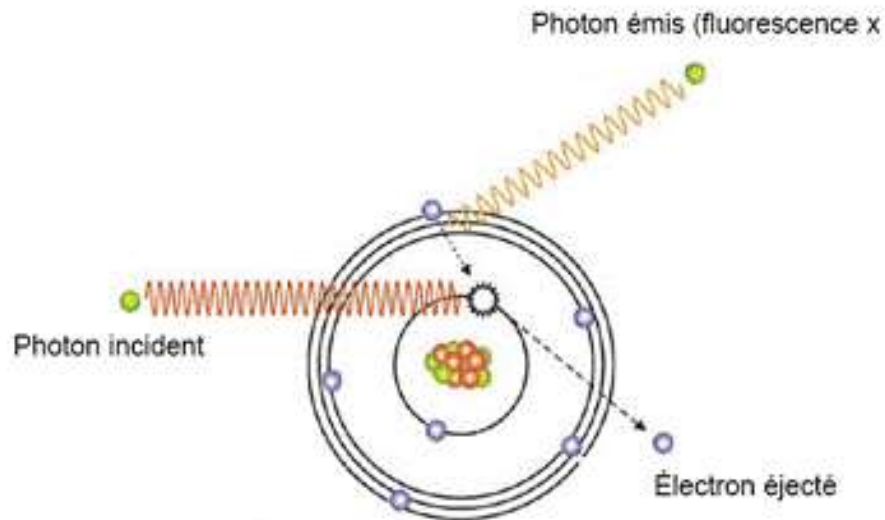


Figure III.9 : Phénomène de la fluorescence des rayons X.

Les principaux composants nécessaires à cette technique sont : une source d'excitation (le faisceau d'électrons primaires émis par le MEB), un détecteur de rayons X, un processeur permettant l'enregistrement des impulsions, un système de stockage et d'analyse des signaux émis, ces composants sont bien décrits dans la figure III.10.

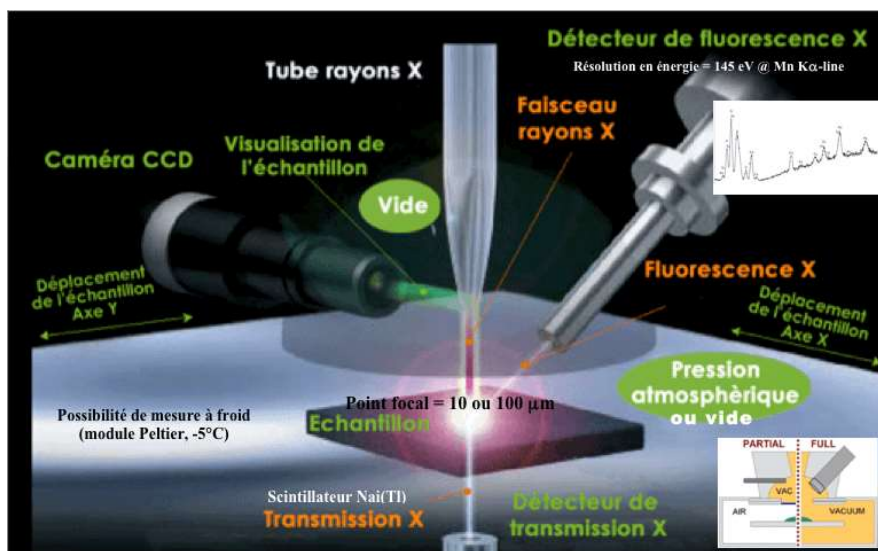


Figure III. 10 : les principaux composants de l'EDS.



### III.3.3 Microscopie Optique Métallographique :

C'est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire, qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (grossissement) et de séparer les détails de cette image (résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Le pouvoir de résolution du microscope optique, représenté en figure III.11, ne dépasse pas 1500 x.



Figure III.11 : Microscope optique.

L'objet à observer est placé devant la première lentille qui est l'objectif et l'observation se fait par la deuxième lentille « l'oculaire ». L'observation de la microstructure se fait alors par la réflexion de la lumière sur la surface de l'échantillon. Le faisceau incident fourni par un illuminateur est dévié par une lame semi-réfléchissante ou un prisme et traverse l'objectif pour éclairer l'objet [4].

Le microscope est lié avec un micro-ordinateur et les différentes micrographies obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Optikaview 2 qui permet de lire et de sauvegarder les images. Les parties essentielles du microscope sont :

- Une platine orientable destinée à recevoir l'échantillon.
- Un dispositif d'éclairage qui comporte plusieurs parties : Une source lumineuse et un illuminateur qui, permet l'éclairage uniforme de l'objectif.
- Un dispositif d'observation constitué d'un objectif, dont le grossissement peut aller de 50 à 1500 fois (X5, X10, X20, X50, X100), d'un oculaire pour observation avec l'œil et d'un projectif pour photographie.

### III.3.4 Diffraction des Rayons X :

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X. Cette technique applicable aux matériaux cristallisés, permet d'obtenir des informations sur la nature des réseaux cristallins (type d'arrangement cristallographique, phases cristallines, ...) et sur les propriétés de ce réseau (taille des cristallites, microdéformations du réseau). Un ensemble de plan réticulaire  $\{hkl\}$  équidistants de  $d_{hkl}$  d'un matériau poly-cristallin donné, se diffracte lorsque la loi de BRAGG est satisfaite, à savoir :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où ;

$\lambda$  = longueur d'onde incidente

$\theta$  = angle de BRAGG.

$n$  = ordre de la diffraction (souvent choisi égal à 1).

Ce phénomène de diffraction des rayons X est interprété dans la figure III.12.

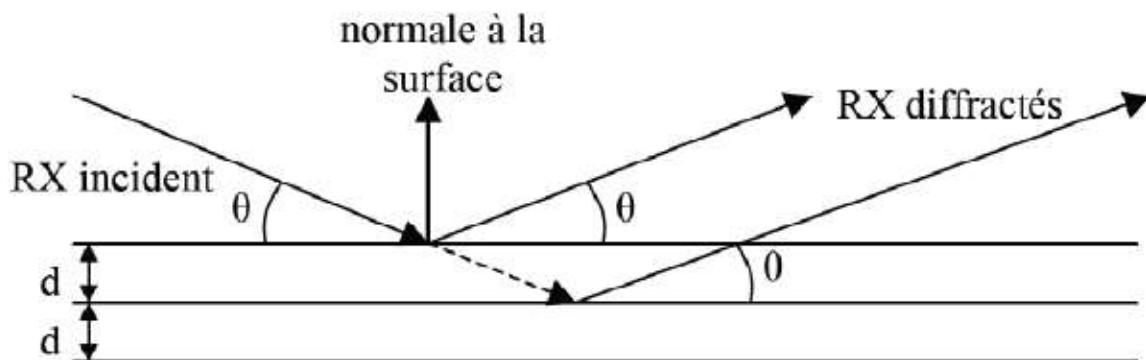
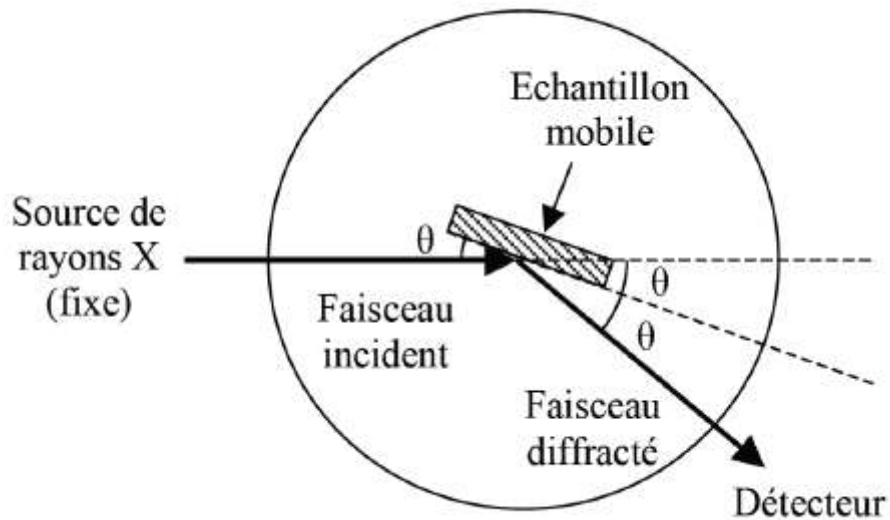


Figure III. 12 : Principe de la diffraction des rayons X [5].

Dans le montage  $\theta$ - $2\theta$ . (Figure III.13), les substrats de verre sont montés sur le diffractomètre à l'aide d'une pâte à modeler. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre le déplacement de l'échantillon d'un angle d'incidence  $\theta$ . L'échantillon reçoit le faisceau des rayons X qui est, produit par l'interaction d'électrons avec la cible du cuivre et focalisé par une fente réceptrice. Le faisceau diffracté par la surface de l'échantillon est collecté par le détecteur qui, effectuait un déplacement et formait un angle  $2\theta$  avec la direction du faisceau incident. Le signal reçu par le détecteur est alors amplifié et enregistré, et les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $I = f(2\theta)$  peut être tracés [5].

Figure III.13 : Schéma du montage  $\theta$ - $2\theta$ .

Le diffractomètre utilisé pour cette étude était un Bruker D8 Advance (figure III.14). Il utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta). La source de rayons X est une anticathode de cuivre, utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . La Plage d'acquisition du diffractomètre est située entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , avec une précision de pas allant jusqu'à  $0.01^\circ$  et son angle d'incidence minimale est de  $0.1^\circ$  (configuration en incidence rasante =  $2^\circ$ ).



Figure III.14 : Photographie du diffractomètre des rayons X.

### III.3.5 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal rapporté par référence [6], et observé par Raman en 1928.

Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence  $\omega_0$ , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (Figure III.15), on remarquera, des deux côtés de la raie de la diffusion Rayleigh à  $\omega_0$ , des raies de diffusion Raman de très faible intensité (raies Stokes du côté des Basses fréquences et anti-Stokes de l'autre).

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique. L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques.

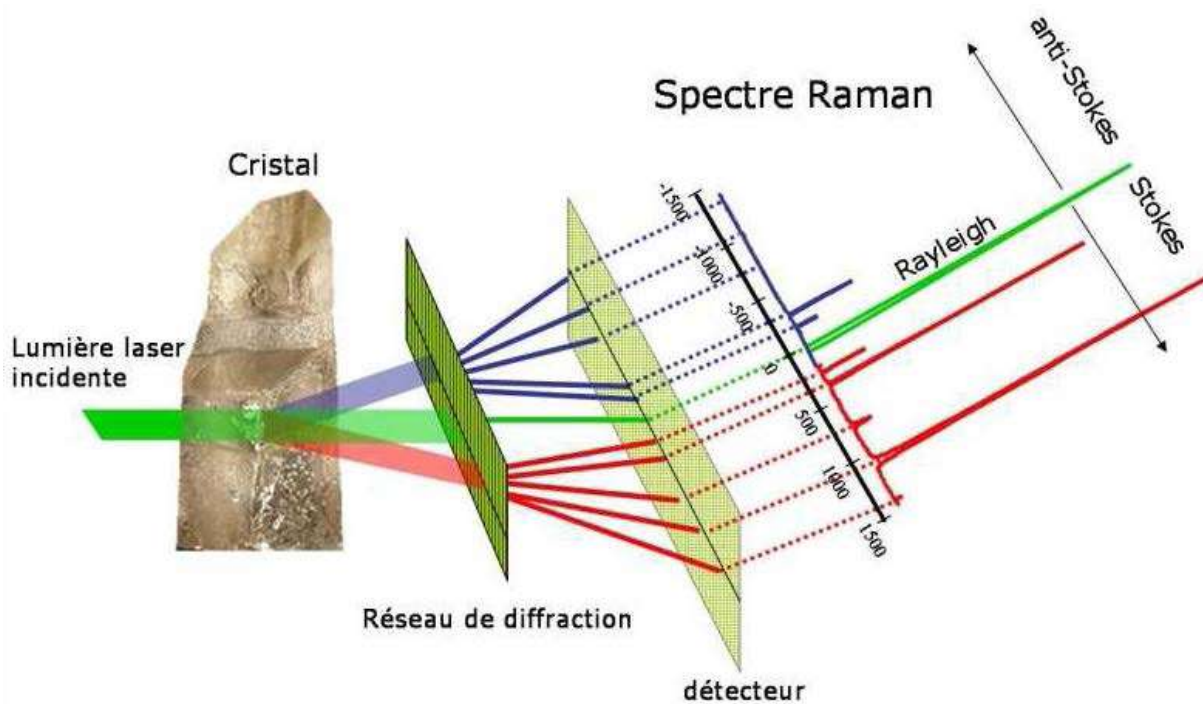


Figure III.15 : principe de la spectroscopie Raman [6].

### III.3.6 Microscopie à force atomique :

Cette technique a été mise au point en 1986 par G.Binnig, C.Quate et C.Gerber, elle permet d'établir la topographie des surfaces isolantes, conductrices, ou moles, avec une résolution proche de l'atome. Cette technique fait partie des microscopies à sonde locale à très haute résolution. Elle repose sur les forces d'interaction atomiques entre la sonde et la surface [7].

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde (Figure III.16). Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un microlevier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke. Les variations de position du levier sont prises en compte par un système optoélectronique : laser, photodiodes. Un faisceau laser incident est positionné sur la tête du levier et réfléchi sur un système de photodiodes à deux cadrans ou à quatre cadrans selon le modèle du microscope. Cette variation de signal optique est transformée en variation de signal électrique, puis il est traité par le logiciel d'acquisition du microscope, PSI [8].

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon

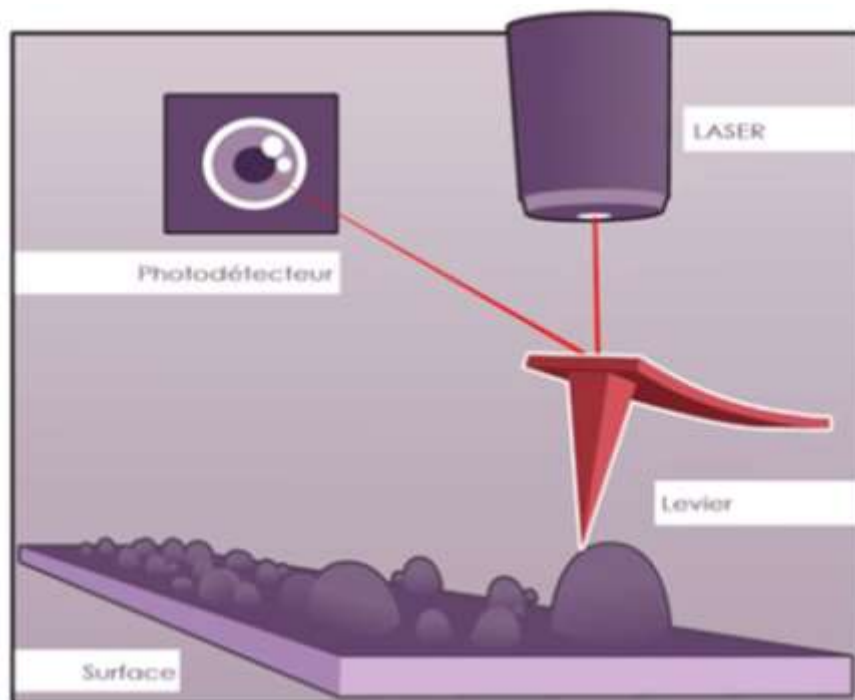


Figure III.16 : Schéma basique du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

### III.3.7 Nano-Indentation :

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur de géométrie connue est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force connue pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur [9].

Pour les couches minces, l'essai de dureté se situe à l'échelle micrométrique, voire nanométrique. Le critère général de mesure de la dureté d'un revêtement pour que l'influence du substrat soit négligeable est que la profondeur de pénétration ne soit pas supérieure à 10% de l'épaisseur de la couche mince que l'on souhaite caractériser [10]. Parmi les techniques utilisées pour la détermination de la dureté des couches minces on trouve les essais de nano-indentation qui sont apparus dans les années 1980. Les charges utilisées dans ce type d'essais sont inférieures à 0,1N [11].

Le principe de mesure est le suivant : la colonne de l'indenteur est positionnée à la verticale de l'échantillon et maintenu à cette position grâce aux ressorts horizontaux. La colonne est mise en mouvement par une bobine magnétique qui détermine la charge. L'indenteur va donc pénétrer de façon contrôlée dans la matière en appliquant une charge croissante jusqu'à l'obtention d'une force maximale prédéfinie. La charge est alors progressivement réduite jusqu'à obtenir une relaxation partielle ou totale du matériau.

Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H). Des capteurs capacitifs permettent de mesurer le déplacement et la courbe de la force en fonction du déplacement h peut être tracée (Figure III.17) [12,13].

La pente  $S = dP/dh$  du retour élastique de l'indenteur est proportionnelle au module de Young du matériau testé [9]. Ce dernier peut être calculé par la relation :

$$E_r = E / (1 - \nu^2) = (S/2) \cdot (\pi / A_{ind})^{0.5}$$

$A_{ind}$  : l'aire d'indentation.

S : la raideur du contact vraie  $dp/dh$ .

E : module de Young.

$E_r$  : module de Young réduit.

$\nu$ : coefficient de poisson.

La dureté H quant à elle, elle est obtenue par le rapport de la charge maximale appliquée  $P_{max}$  à l'aire A de contact pénétrateur/ échantillon.

$$H = \frac{P}{A}$$

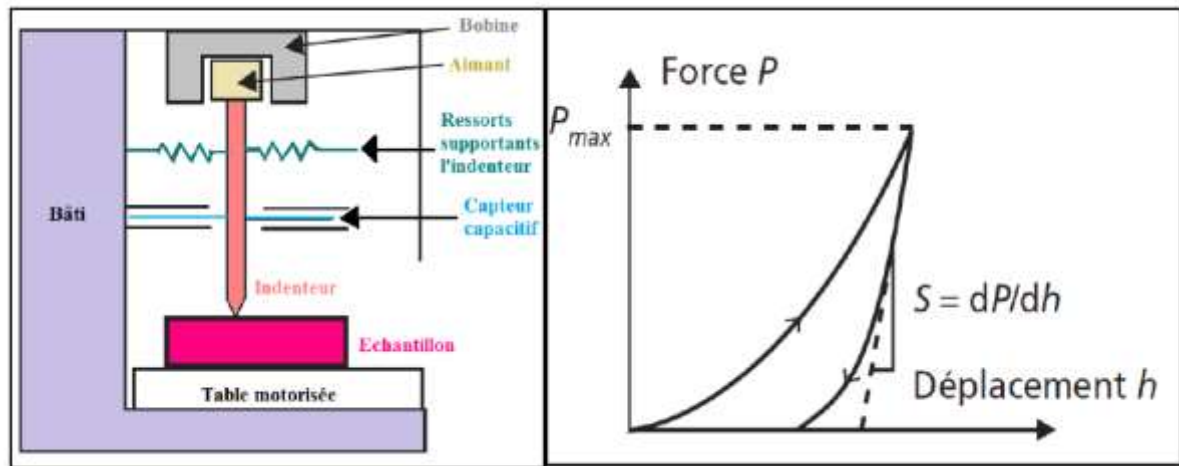


Figure III.17 : Schéma de principe d'un nano-indenteur et d'une courbe de nano-indentation [9].

Les géométries d'indenteur les plus répandues dans les essais de nano-indentation sont la pointe de type Berkovich et de type Vickers. Cependant, la pointe Berkovich présente un avantage dû à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes et la géométrie à trois faces limite les défauts de pointe en comparaison avec la géométrie Vickers à quatre faces. Nos essais sont réalisés par le dispositif présenté dans la figure III.18, en utilisant un indenteur de Berkovich.



Figure III.18 : Dispositif de nano indentation.

### III.3.8 Test de mouillabilité :

Lorsqu'une goutte d'un liquide est déposée sur une surface plane d'un matériau solide, elle forme un angle de contact dont la valeur traduit le degré de mouillabilité de cette surface (Figure III.19). Par définition, l'angle de contact est l'angle formé entre la surface plate du solide et la tangente à l'une des extrémités de la goutte du liquide déposée sur cette surface. La technique de caractérisation par la mesure de l'angle de contact fournit des informations en ce qui concerne l'analyse de surface du matériau lié au mouillage, sur l'adhérence et l'absorption. Elle est utilisée pour détecter la présence de films, de revêtements ou des contaminants ayant une énergie de surface différente de celle du substrat.

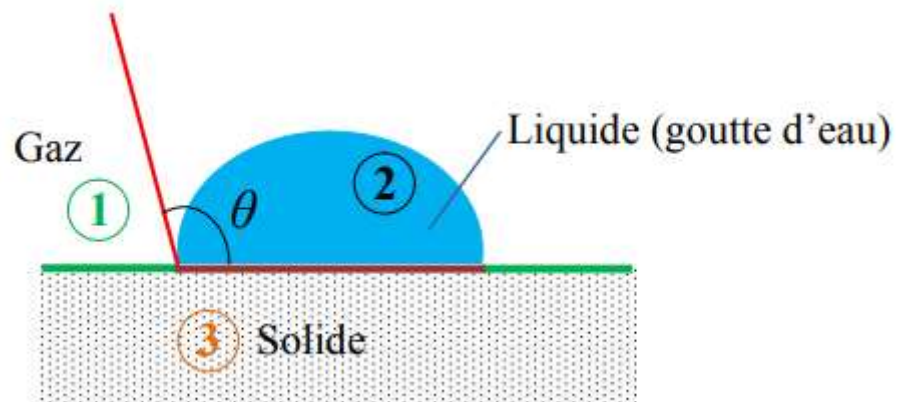






Figure III.19 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la mesure de l'angle de contact est composé d'une source lumineuse qui délivre une lumière blanche et d'un système de lentilles, équipé d'une caméra. L'échantillon est posé sur le porte échantillon de telle façon à ce que sa surface soit la plus plane possible. Grâce à un système de commande automatique de la micro seringue, nous déposons ensuite une goutte d'un fluide (eau distillée ou un autre liquide convenablement choisie) sur la surface de notre substrat recouvert par le dépôt élaboré. L'image de la goutte est capturée grâce à une caméra numérique.

Il existe plusieurs types de mouillabilité suivant la réaction de la surface du matériau avec l'eau, généralement ils sont répertoriés en 4 catégories différentes, montrés dans le tableau suivant :



Tableau III. 2 : Types de mouillabilité.

Angle de contact	Représentation de la surface de contact	Description	Etat de surface
$\theta = 0^\circ$		La goutte du liquide s'étale spontanément et complètement sur le solide, le mouillage est dit total.	Surface super-hydrophile.
$0^\circ < \theta < 90^\circ$		La goutte s'étale partiellement sur la surface. Le mouillage est partiel.	Surface hydrophile.
$90^\circ < \theta < 150^\circ$		la goutte à une géométrie proche de celle d'une sphère aplatie à l'interface liquide-solide.	Surface hydrophobe
$150^\circ < \theta < 180^\circ$		la goutte du liquide forme une sphère quasi parfaite à l'interface du solide. Le mouillage est nul	Surface super-hydrophobe

### III.3.9 Etude électrochimique :

La corrosion est une réaction d'oxydation involontaire des métaux sous l'action d'agents chimiques contenus dans l'air, l'eau ou une solution aqueuse.

Le principe de ce test consiste à déterminer la résistance électrochimique d'un échantillon dans un milieu corrosif. L'étude est scindée en deux parties

- La première partie consiste à mesurer le potentiel libre (EL) des échantillons. Ce potentiel représente le temps nécessaire pour qu'un échantillon d'acier immergé dans un milieu corrosif (solution de Hanks) atteigne son état stationnaire. Le potentiel libre permet de fixer le domaine de balayage de la rampe de potentiel, ce qui permet par la suite de tracer les courbes de polarisation potentiodynamique.
- La deuxième partie consiste à déterminer les conditions de la polarisation potentiodynamique et par la suite à évaluer le comportement électrochimique des substrats au contact du milieu corrosif. Pour se faire, on applique à l'interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire, une rampe de potentiel et on

enregistre l'évolution de la courbe  $\log(i)=f(E)$ . A partir de cette courbe on tire les coefficients de Tafel  $a$  et  $b$  ainsi que la densité de courant de corrosion, qui sont des paramètres représentatifs du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [14].

Tous les essais ont été effectués à une température de  $37^{\circ}\text{C}$  et dans une solution Hanks. Une agitation continue à vitesse moyenne, était nécessaire lors de nos tests dans le but d'homogénéiser et contrôler le régime hydrodynamique de la solution. Les matériels utilisés pour notre étude électrochimique sont :

**a) Potentiostat et galvanostat :**

Les tests électrochimiques sont réalisés au moyen d'un PARSTAT 4000, constitué d'un potentiostat galvanostat relié à un microordinateur (Figure III.20). Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel Versa Studio.



Figure III.20 : Potentiostat et galvanostat.

**b) Cellule de mesure :**

La figure III.21 représente la cellule utilisée qui est thermostatée en verre Pyrex, de forme cylindrique, d'une contenance de 125 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité.



Figure III. 21 : Cellule de mesure.

Les électrodes utilisées dans cette étude sont :

- Une électrode de référence : c'est une électrode au calomel saturée (ECS), Hg (l) /Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> (s) /Cl<sup>-</sup>(aq).
- Une électrode auxiliaire ou la contre électrode : c'est une tige en carbone de forme cylindrique de 20 cm de longueur.
- Une électrode de travail : Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le POTENTIOSTAT est assuré par un fil de cuivre soudé à l'étain, à la face arrière de l'échantillon.

### Préparation de la solution :

On utilise la solution de HANKS, qui est une solution typique d'un milieu physiologique. Sa composition décrite dans le tableau III.3 [15].

Tableau III.3 : Composition chimique de la solution de HANKS.

Les composants de la solution	La quantité g/l
NaCl	8
KCl	0.4
CaCl <sub>2</sub>	0.19
NaHCO <sub>3</sub>	0.35
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.06
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.19
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.06
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1

## Références Bibliographiques :

- [1] M.Taborelli, Cleaning and surface properties, CERN, pp 325-326, 2006.
- [2] DJABROUHOU IKRAM, Mémoire de master, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2018.
- [3] MOSELEY H. G. J., The high frequency spectra of the elements, *Phil. Mag*, vol 26, pp 1024-1034, 2009.
- [4] J.BARRALIS, G.MAEDER, Précise de métallurgie, élaboration, structures-propriétés et normalisation, Editions Nathan, AFNOR, France, 2005.
- [5] Julien TRANCHNAT, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [6] T. Brouri, Thèse de Doctorat, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO, Université Paris-Est, 2011.
- [7] L. Nougaret, Thèse de Doctorat, élaboration et caractérisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique rf magnétron pour des applications détecteurs IR, Université Montpellier II, 2007.
- [8] Pauline BACLE, Lucas HENRY et Caroline ROSSI-GENDRON, La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique, eduscol, p 2-5, 2016.
- [9] M. DUPEUX, Aide-mémoire, Science des Matériaux, 2ème éd., Dunod, Paris, France, 2008.
- [10] Vishnu RACHPECH, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole des Mines de Nancy, France, 2007.
- [11] Nadia SAOULA, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie 2011.
- [12] Mirela Simona VLAD-CRISTEA, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 2011.
- [13] Gaylord GUILLONNEAU, Thèse de doctorat, Ecole doctorale de Mécanique Energétique, Génie Civil et Acoustique, France, 2012.
- [14] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou, 1975.
- [15] S. Bedja et F. Boularas, Mémoire de Master, Elaboration et caractérisation ds couches minces de ZrO<sub>2</sub> deposeses par pulvérisation magnétron, Université sciences et techniques Houari Boumedién,2017.

**Chapitre 4 :**  
**Discussion &**  
**Interprétations des**  
**Résultats.**

## IV.1 Etude de la morphologie et l'épaisseur des couches minces :

### IV.1.1 Caractérisation par MEB :

Cette analyse a été effectuée sur les substrats de silicium revêtus, car la couche mince est plus visible sur ce substrat. Le microscope électronique à balayage utilisé lors de nos tests nous permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 10 nm, pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm

Pour bien visualiser les morphologies et l'épaisseur des couches, on a opté pour un grossissement X25000 et une énergie de 5 KV. Ces résultats sont représentés dans la figure IV.1.

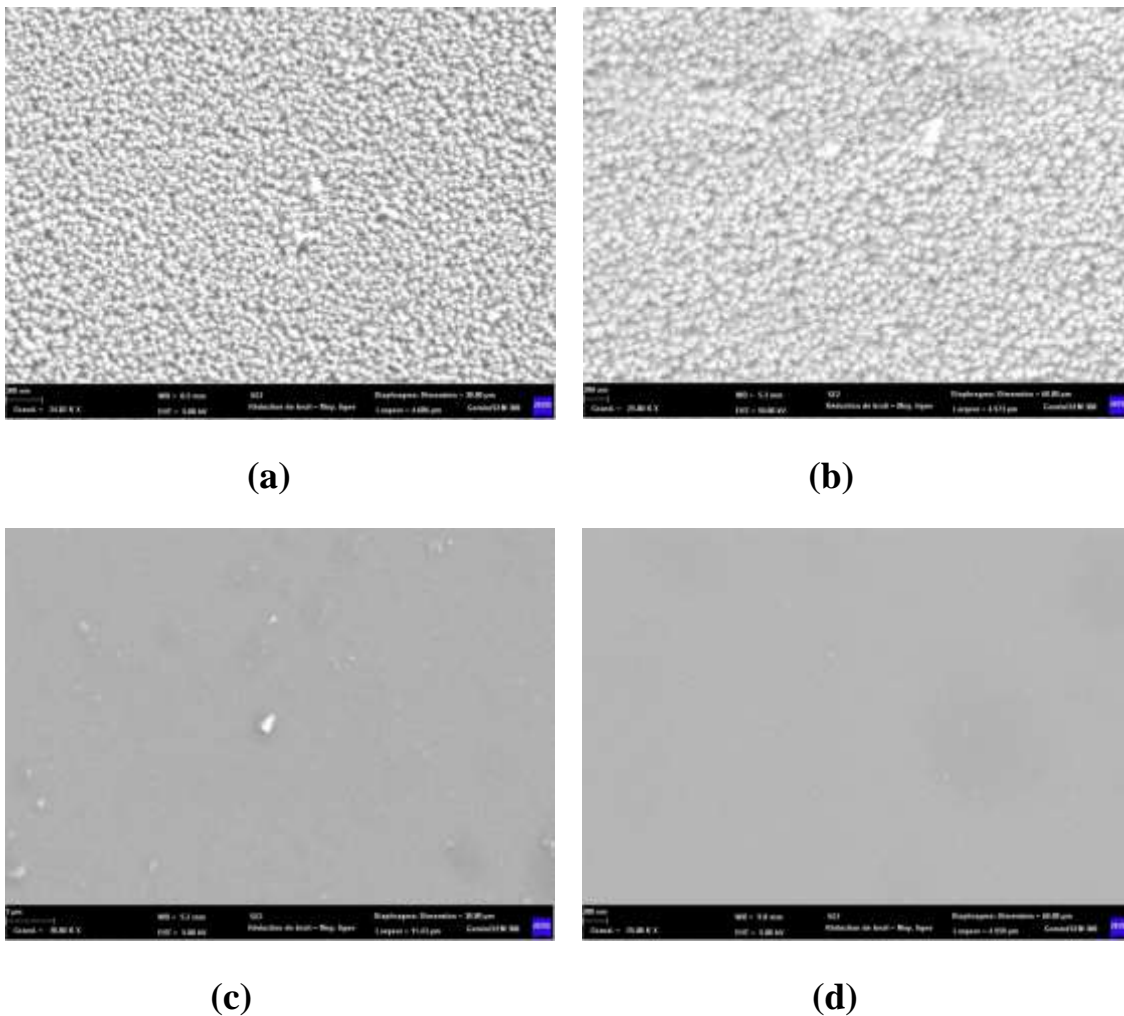


Figure IV.1 : Morphologie des couches minces du : (a) TiN 0V (b) TiN -100V (c) TiON 0V (d) TiON -100V.

D'après la figure IV.1, on constate que les toutes les surfaces sont nano structurées, uniformes et homogènes. On constate aussi la présence d'agrégats à la surface des couches de TiN 0V et TiON 0V. Par contre, pour les échantillons polarisés le taux d'agrégats est nettement inférieur

aux échantillons non polarisés. Le changement de morphologie peut être expliqué par le fait qu'un bombardement d'atomes plus intense de la couche conduit à une structure plus dense et plus compacte.

Pour les échantillons (a) TiN 0V et (b) TiN -100V, la morphologie est granulaire. Par contre on a pas pu voir avec exactitude la forme des grains des échantillons de TiON (c) et (d) en raison de la résolution limite du microscope électronique à balayage que nous avons utilisé.

### IV.1.2 Etude de la Rugosité :

Pour mieux caractériser l'état de surface, on procédera à l'étude du facteur de rugosité ( $r$ ). Ce facteur est déterminé par microscopie à force atomique, il caractérise le rapport entre la surface réelle et la surface apparente (c'est la surface créée par projection de la surface réelle sur un plan), notant que ce rapport est toujours supérieur à 1. La topographie des surfaces des couches minces de TiN et TiON balayées par l'AFM sont illustrées dans la figure .

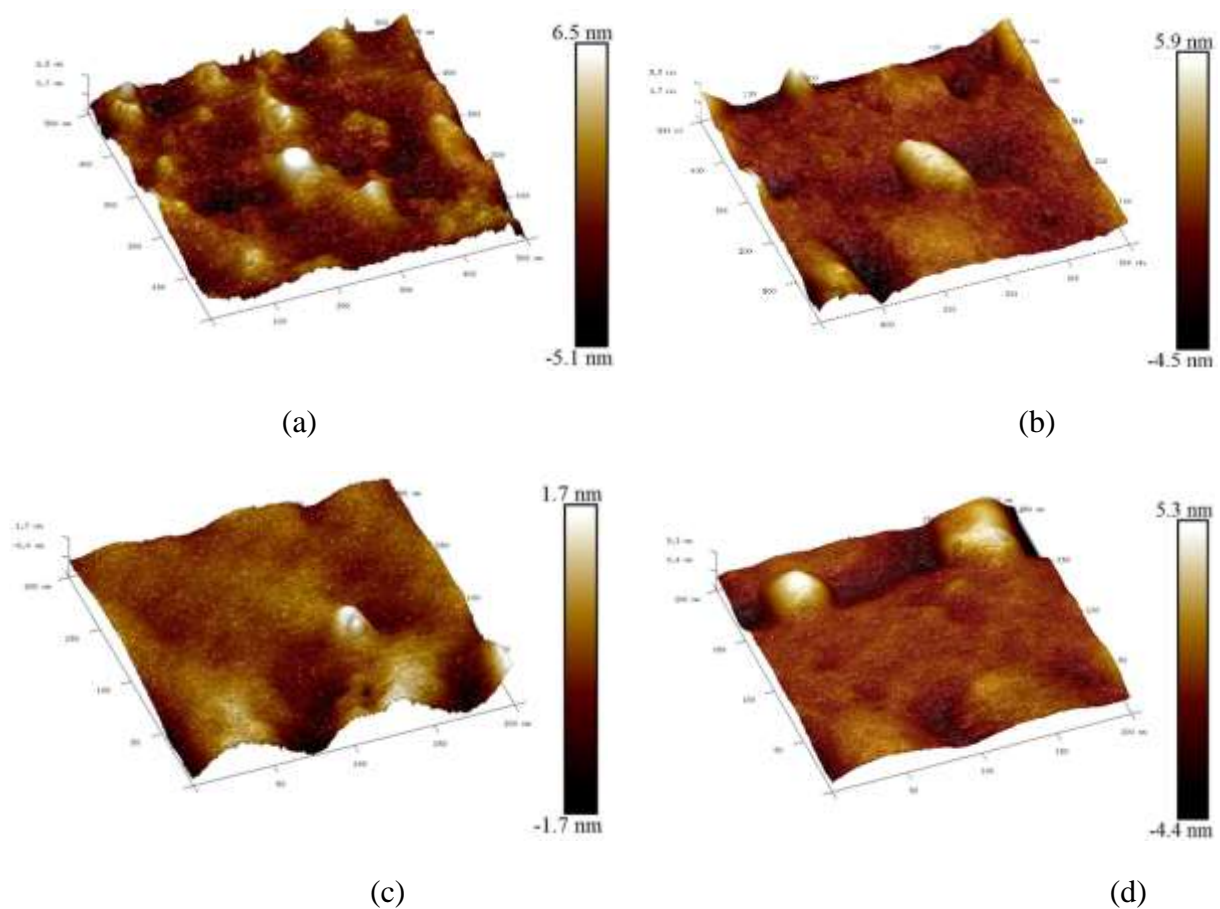


Figure IV.2 : La topographie des surfaces des couches minces de : (a) TiN 0V  
(b) TiN -100, (c)TiON 0V et (d) TiON-100V.

Les valeurs du facteur de rugosité sont estimées à l'aide du logiciel Gwyddion, et représentées dans l'histogramme suivant (Figure IV.3) :

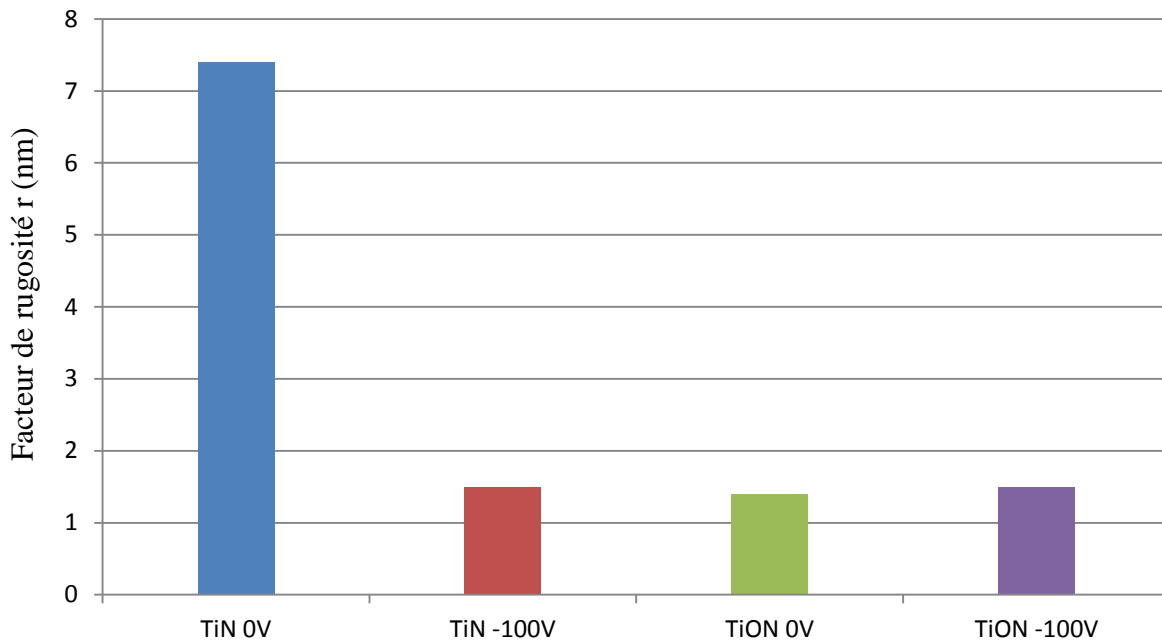


Figure IV.3 : Valeurs du facteur de rugosité des couches minces.

Le TiN non polarisé présente une rugosité très élevée de 7.4 nm. En revanche les 3 autres échantillons ont une faible rugosité. Les surfaces de ces couches minces peuvent être associées à des surfaces lisses. Un résultat similaire a été rapporté par N.Saoula et al [1].

Notant que l'application de la polarisation n'affecte pas la rugosité dans le TiON.

### IV.1.3 Etude de l'épaisseur :

Les coupes transversales réalisées par le microscope électronique à balayage (Figure IV.4) nous ont permis d'estimer les épaisseurs des couches. En effet l'épaisseur de la couche du TiN 0V et TiN -100V est estimée à 500 nm et 450 nm respectivement. Cette diminution est due au fait que la polarisation entraîne un remplissage des vides, ce qui mène à une structure compacte. En ce qui concerne, les couches du TiON, leur épaisseur est inférieure à 100 nm, et n'a pas pu être mesurée exactement. On peut expliquer cette faible épaisseur par la grande quantité d'oxygène qui a été utilisée lors du dépôt, conduisant à la baisse du taux d'argon et donc à la diminution de la pulvérisation de la cible. Ce phénomène est bien connu dans la pulvérisation réactive, l'oxygène conduit à une oxydation de la cible qui entraîne quant à elle une diminution du taux de pulvérisation. Ceci implique aussi une diminution du taux de dépôt ou vitesse de dépôt.



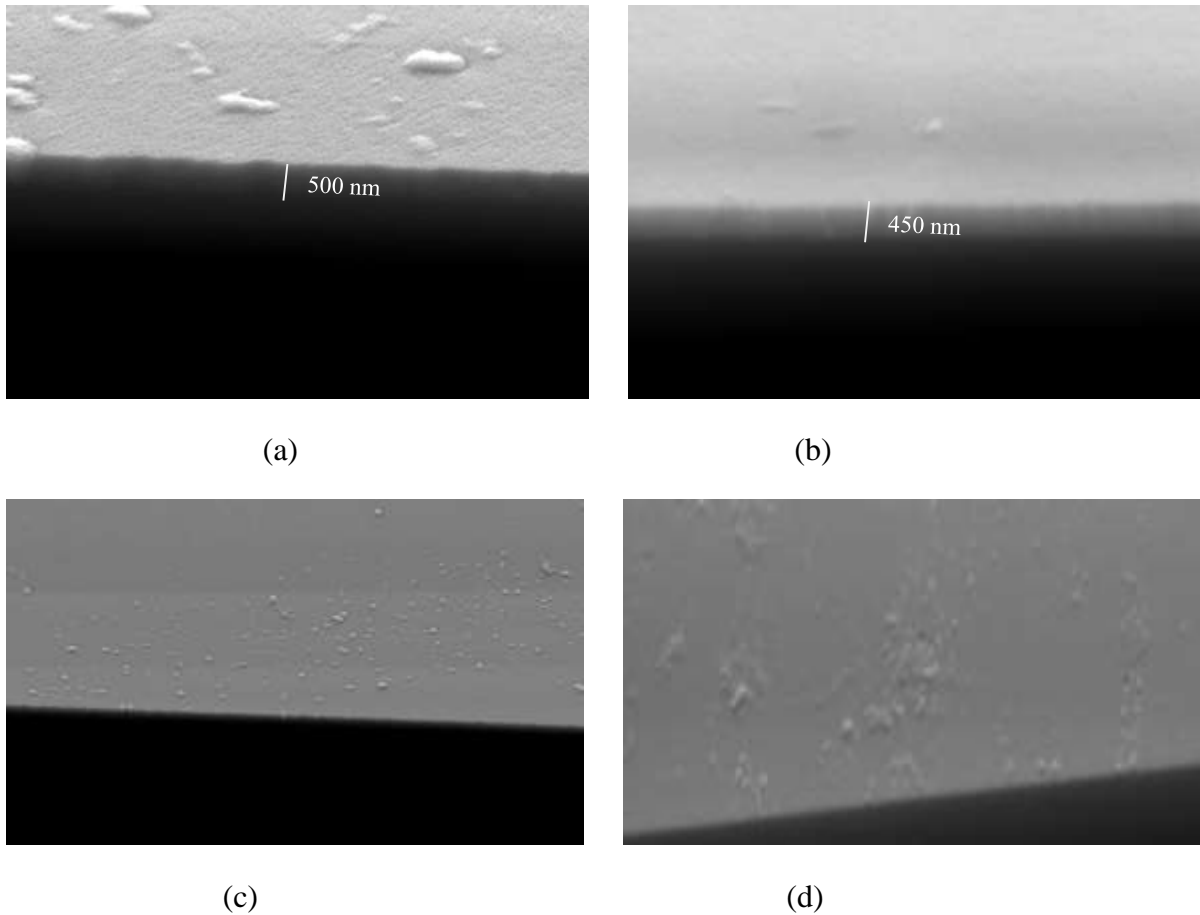


Figure IV.4 : Micrographie des épaisseurs des couches minces : (a) TiN 0V (b) TiN -100V (c) TiON 0V (d) TiON -100V.

### IV.3 Analyse structurale :

#### IV.3.1 Diffraction des rayons X :

Les couches minces de TiN et TiON déposées par pulvérisation magnétron, ont été analysées par la technique GIXRD (diffraction des rayons X en incidence rasante), sur un domaine angulaire  $30^{\circ}$ -  $90^{\circ}$ . Cette analyse a pour but d'étudier la structure cristallographique des couches et de mesurer la taille des cristallites. La Figure IV.5 représente les diffractogrammes enregistrés pour les couches de TiN et TiON déposées sous une pression de travail de 10 mTorr et une puissance de 100 W. Ces diffractogrammes montrent bien la cristallinité des couches déposées. Les phases présentes dans ces couches ont été identifiées en comparant les pics de diffractions avec ceux des fiches ASTM (normes publiées par l'American Society for Testing and Materials) ainsi qu'avec le logiciel HighScore.

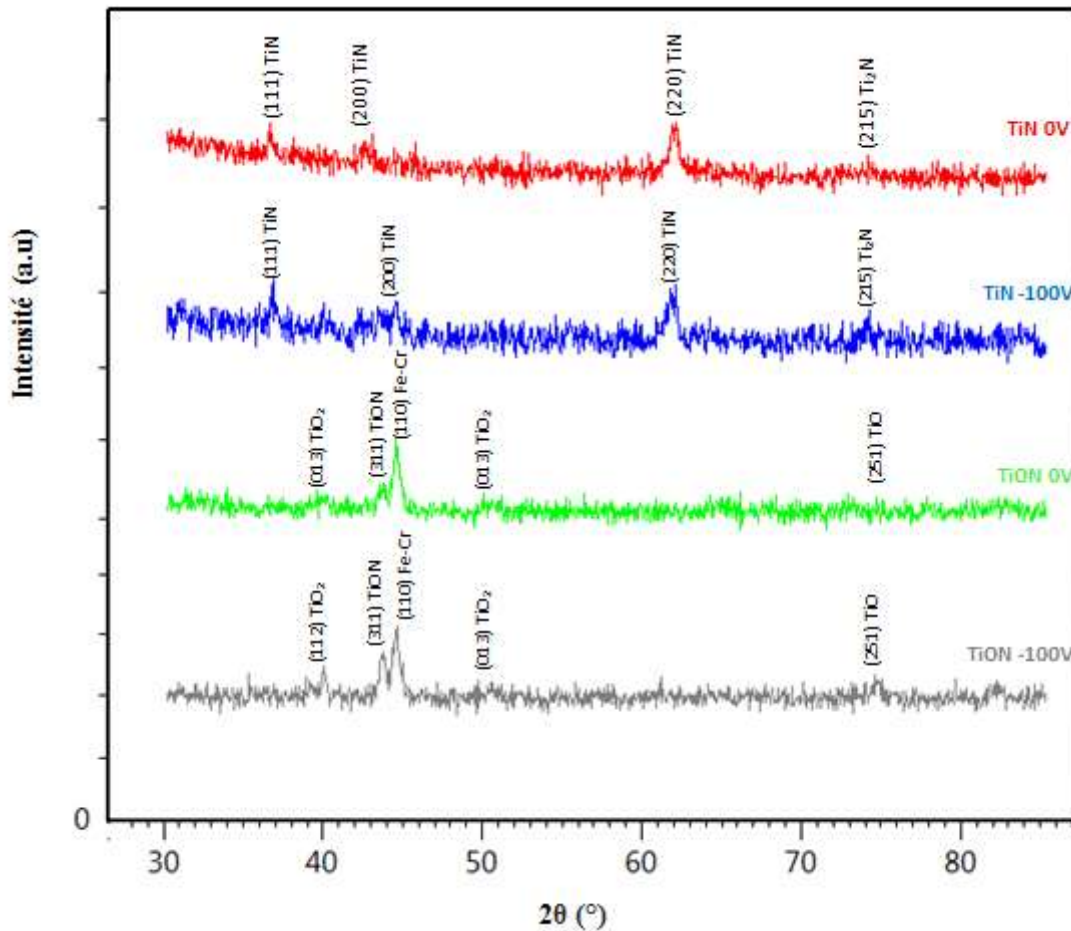


Figure IV.5 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés.

On constate une coexistence des deux phases TiN et Ti<sub>2</sub>N pour les deux échantillons de nitrure de titane, avec une nette domination de la phase de TiN. L'application de la polarisation a conduit à une augmentation de l'intensité des pics, et donc une cristallisation plus importante. L'orientation préférentielle des deux échantillons est la direction (2 2 0) de phase TiN, avec une structure cubique à faces centrées. On remarque aussi que les grains de TiN -100V (12.15 nm) sont plus fins que ceux du TiN 0V (16.33 nm) (Tableau IV.1).

Le titane a une grande affinité avec l'oxygène, d'où le fait que l'ajout de l'oxygène a conduit à la formation de couches minces oxydées : TiON, TiO<sub>2</sub> et le TiO. Ces couches présentent clairement une direction privilégiée suivant la direction (3 1 1) de phase TiON. Le pic (1 1 0) est le pic le plus intense présent dans la figure au-dessus pour les deux échantillons de TiON 0V et -100V, il est associé à l'acier inoxydable 316L, l'apparition de ce pic est dû à la faible épaisseur de la couche mince qui est inférieure à 100 nm. Comme pour les échantillons de nitrure de titane, l'application de la polarisation sur les échantillons d'oxynitrure amène à des pics plus intenses, ce qui augmente leur cristallinité. La taille des grains pour les échantillons de TiON 0V et -100V sont respectivement 16.35 nm et 20.73 nm (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Caractéristiques structurales des couches minces.

Substrat	Matériau	Epaisseur	Polarisation (V)	Phase	Direction préférentielle	$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (nm)	FWHM (°)	Taille des grains D (nm)
Acier	TiN	500	0	TiN	(2 2 0)	62.01	1.495	0.55	16.33
		450	-100	TiN	(2 2 0)	61.86	1.498	0.74	12.15
	TiON	<100	0	TiO N	(3 1 1)	43.78	2.066	0.52	16.35
		<100	-100	TiO N	(3 1 1)	43.85	2.062	0.41	20.73

On procède à une étude par spectroscopie Raman dans le but de confirmer les résultats trouvés lors de l'analyse DRX. On a utilisé des substrats de silicium, avec comme paramètres une longueur d'onde  $\lambda = 325\text{nm}$  (domaine de l'ultraviolet), une puissance de 32 MW et une gamme de nombre d'onde allant de  $0\text{ cm}^{-1}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

### IV.3.1 Spectroscopie Raman :

Les spectres obtenus par Raman sont donnés dans la figure IV.6.

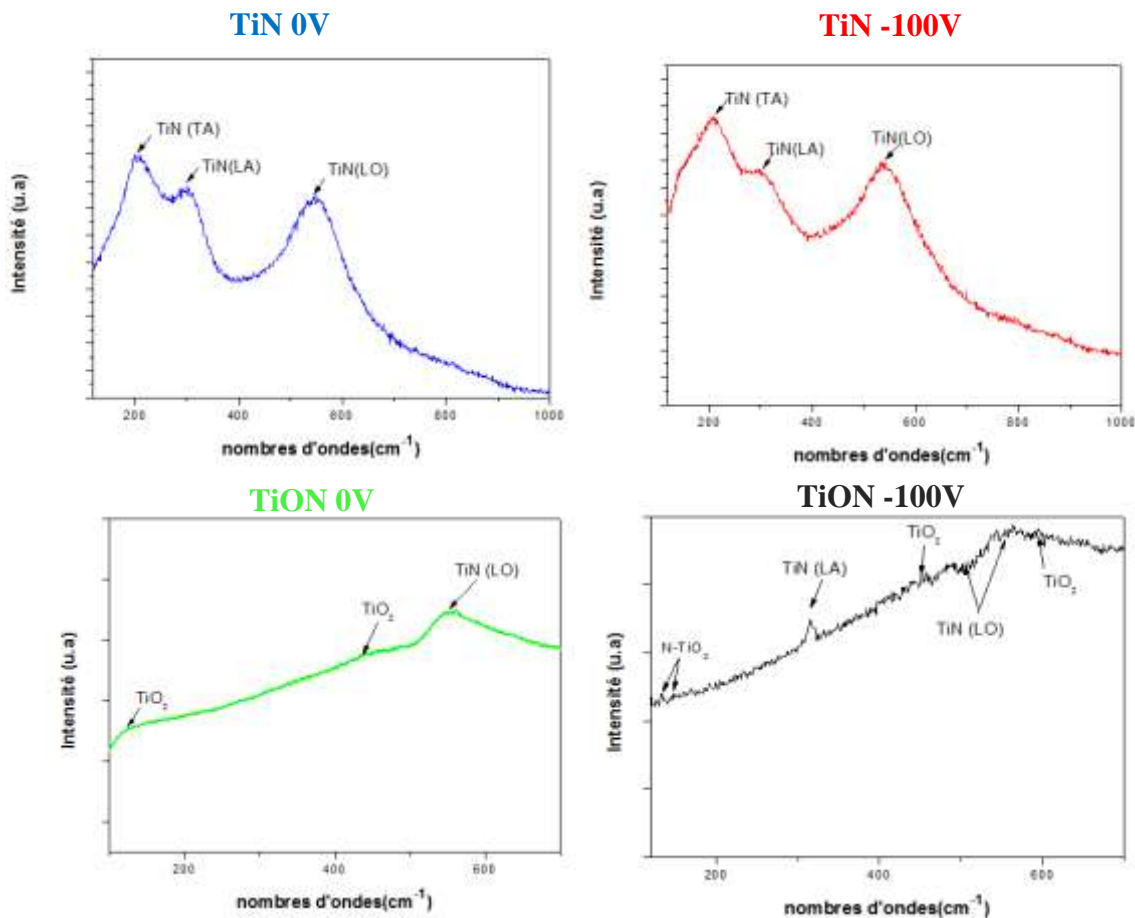


Figure IV.6 : Spectre Raman des couches minces.

Pour le TiN 0V et -100V, on remarque deux types de modes de vibrations acoustiques et optiques :

- TA : acoustique transversale.
- LA : acoustique longitudinale.
- TO : transverse optique.

Le tableau IV.2 nous donne plus d'informations sur ces modes de vibrations. Ces résultats sont conformes aux travaux de recherches antérieures [2,3].

Tableau IV.2 : Modes de vibration des couches minces de TiN.

Echantillon	TA	LA	TO
TiN 0V (présent travail)	209	310	536
TiN -100 V (présent travail)	205	305	551
TiN [4]	200	340	520-590

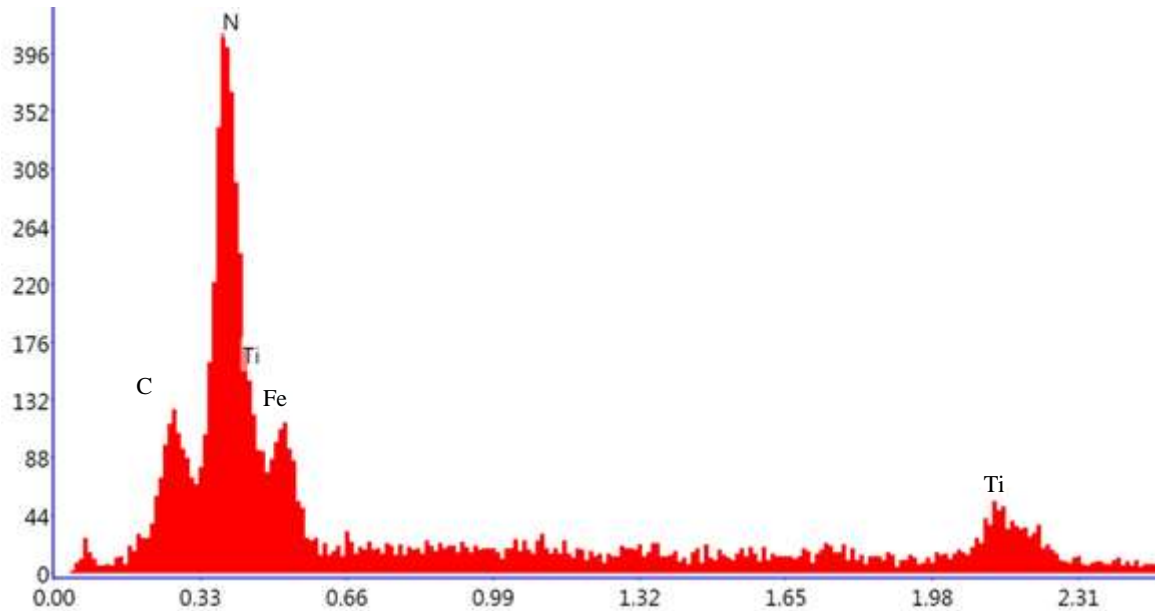
Notons que la tension de polarisation du substrat a une grande influence sur la position et l'intensité des pics. L'intensité des spectres du TiN -100V sont plus grand que ceux du TiN 0 V, d'où la déduction que la polarisation accentue la cristallinité des couches minces.

Concernant le TiON 0V et -100V, on a pu arriver à identifier les phases correspondantes à chaque mode de vibration, elles sont présentées dans la figure IV.10 et cela grâce aux travaux de recherche antérieurs [5, 6, 7]. On remarque aussi une diminution de l'intensité des spectres par application de la polarisation.

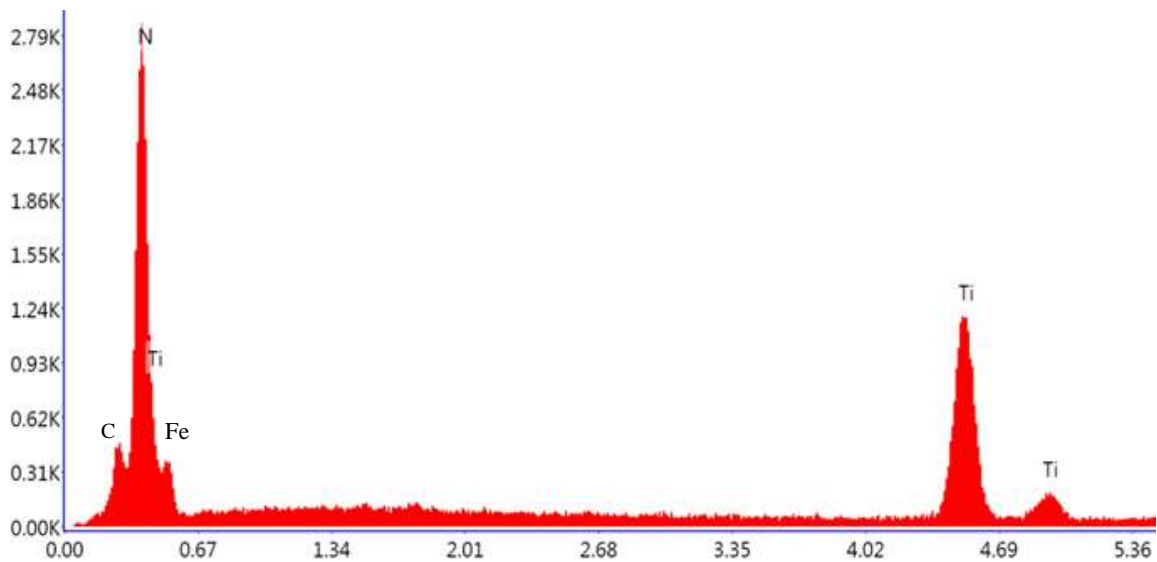
L'analyse faite par Raman vient consolider les résultats trouvés précédemment lors de la diffractométrie de rayons X.

## IV.2 Analyse chimique (EDS) :

Pour déterminer la composition élémentaire de nos couches minces on a procédé à l'analyse EDS, les résultats sont présentés dans les figures IV.7 et IV.8.



(a)

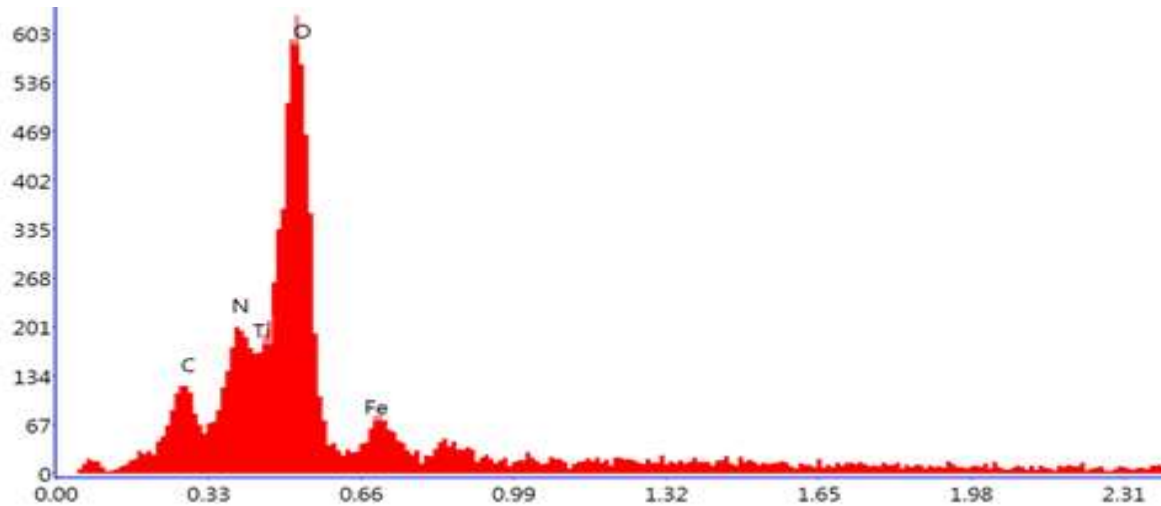


(b)

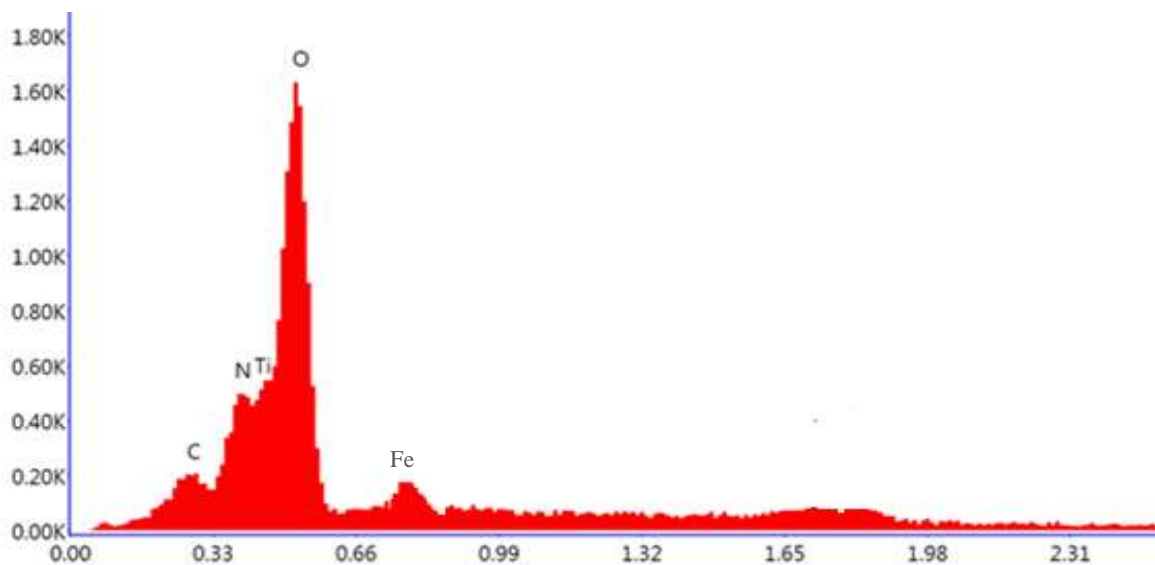
Figure IV.7 : Spectres EDS de deux couches (a) TiN 0V et (b) TiN -100V.

On remarque dans la figure, la présence de quatre éléments chimiques : le Titane, l'azote, le fer et le carbone. L'augmentation des proportions des éléments de Ti et N dans le graphe (b), correspond à une forte densité de la couche mince, ce qui est le résultat direct de l'application

de la polarisation. Le pourcentage de fer est dû au substrat utilisé (acier inoxydable 316L), alors que le pourcentage de carbone peut être expliqué par la décarburation du substrat ou bien par la contamination des échantillons lors des différentes manipulations.



(c)



(d)

Figure IV.8 : Spectres EDS de deux couches : (c) TiON 0V et (d) TiON -100V.

D'après la figure IV.8, il existe 5 éléments chimiques : Titane, carbone, fer, azote et Oxygène. L'application de la polarisation dans le graphe (d) conduit à l'augmentation des pourcentages d'oxygène, de titane et d'azote. Comme on l'a cité dans l'analyse de la figure IV.7 du TiN, le pourcentage de fer est dû au substrat utilisé et le pourcentage de carbone peut être expliqué par la décarburation du substrat ou bien par la contamination des échantillons lors des différentes manipulations.

La figure IV.9 montre la variation du rapport Ti/N pour les échantillons de TiN 0V et -100V, en fonction de l'application de la polarisation du substrat. Dans cette figure on constate que plus on applique une polarisation plus le rapport Ti/N tend vers la stœchiométrie.

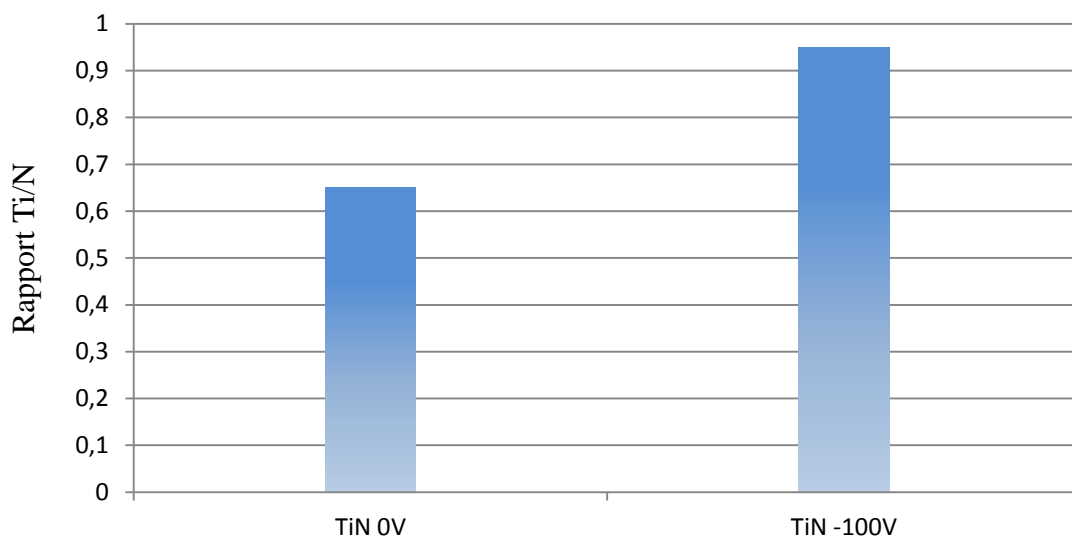


Figure IV.9 : Variation du rapport Ti/N des échantillons de TiN en fonction de la polarisation du substrat.

D'après la figure IV.10, on constate que pour les couches minces de TiON, la polarisation n'a aucun effet sur le pourcentage atomique de l'oxygène et de l'azote. Le taux d'oxygène est bien plus supérieur à celui de l'azote, ceci est dû à la formation de la phase  $\text{TiO}_2$  (phase thermodynamiquement très stable) qu'on a identifiée précédemment dans l'étude des résultats de diffraction. Pour avoir un composé stœchiométrique, avec des taux équilibrés d'azote et d'oxygène, il est nécessaire de réduire le pourcentage d'oxygène introduit dans l'enceinte de décharge.

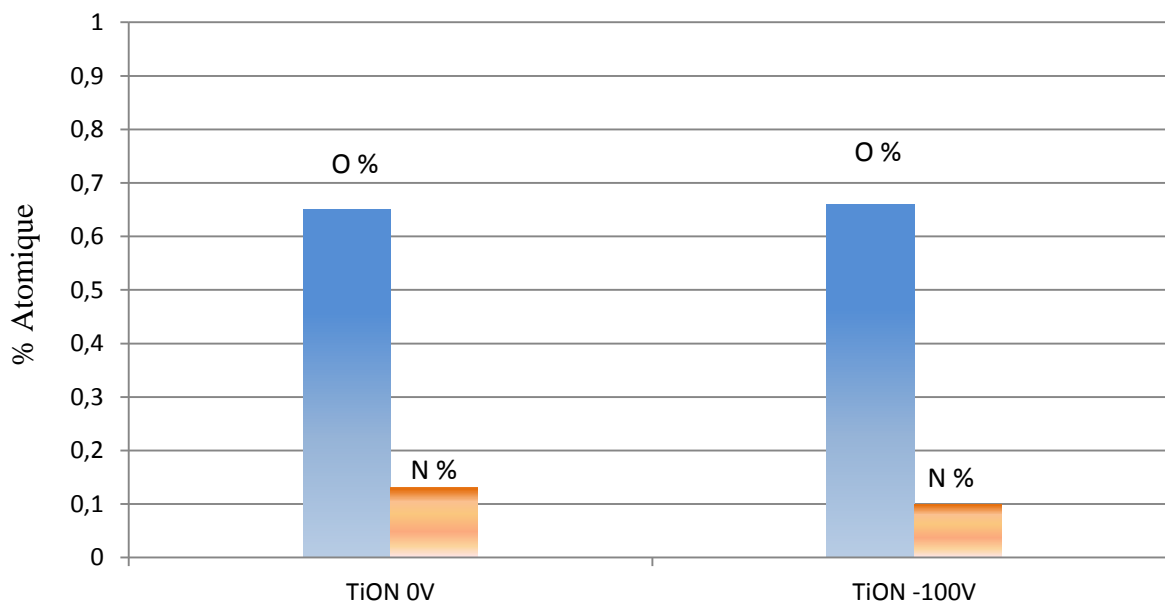


Figure IV.10 : Variation du pourcentage atomique de l'oxygène et de l'azote des échantillons TiON en fonction de la polarisation du substrat.

Le rapport N/O à une grande influence sur les propriétés des oxynitrides de titane, ce qui a une répercussion sur leurs applications. En effet les composés  $TiO_xN_y$  riche en azote sont largement utilisés comme revêtements antireflets, alors que les plus riches en oxygène trouvent leurs applications anticorrosion.

#### IV.4 Nano indentation :

Les tests de nano indentation ont été effectués avec une charge maximale de 5 mN et une vitesse de charge de 10mN/min pour les échantillons de TiN, et une charge maximale de 2 mN ainsi qu'une vitesse de charge de 4 mN/min pour les échantillons de TiON afin d'essayer d'arriver à une profondeur de pénétration de 10% de l'épaisseur des couches minces. L'empreinte de pénétration est représentée dans la figure IV.11 ci-dessous :

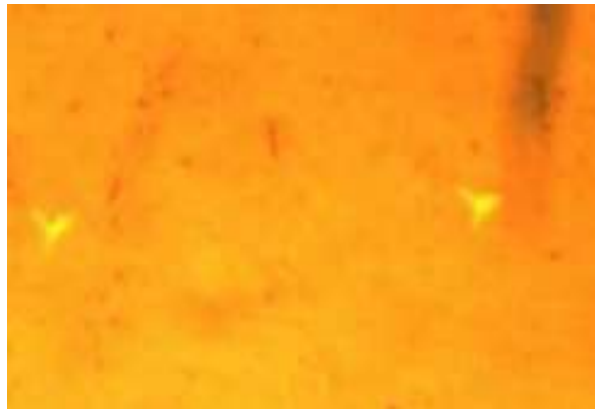


Figure IV.11 : Photographie de l'empreinte de pénétration par microscopie optique.

Les graphiques suivants (Figure IV.12) illustrent l'évolution de la pénétration en fonction de la force appliquée au cours d'un cycle de charge et décharge.



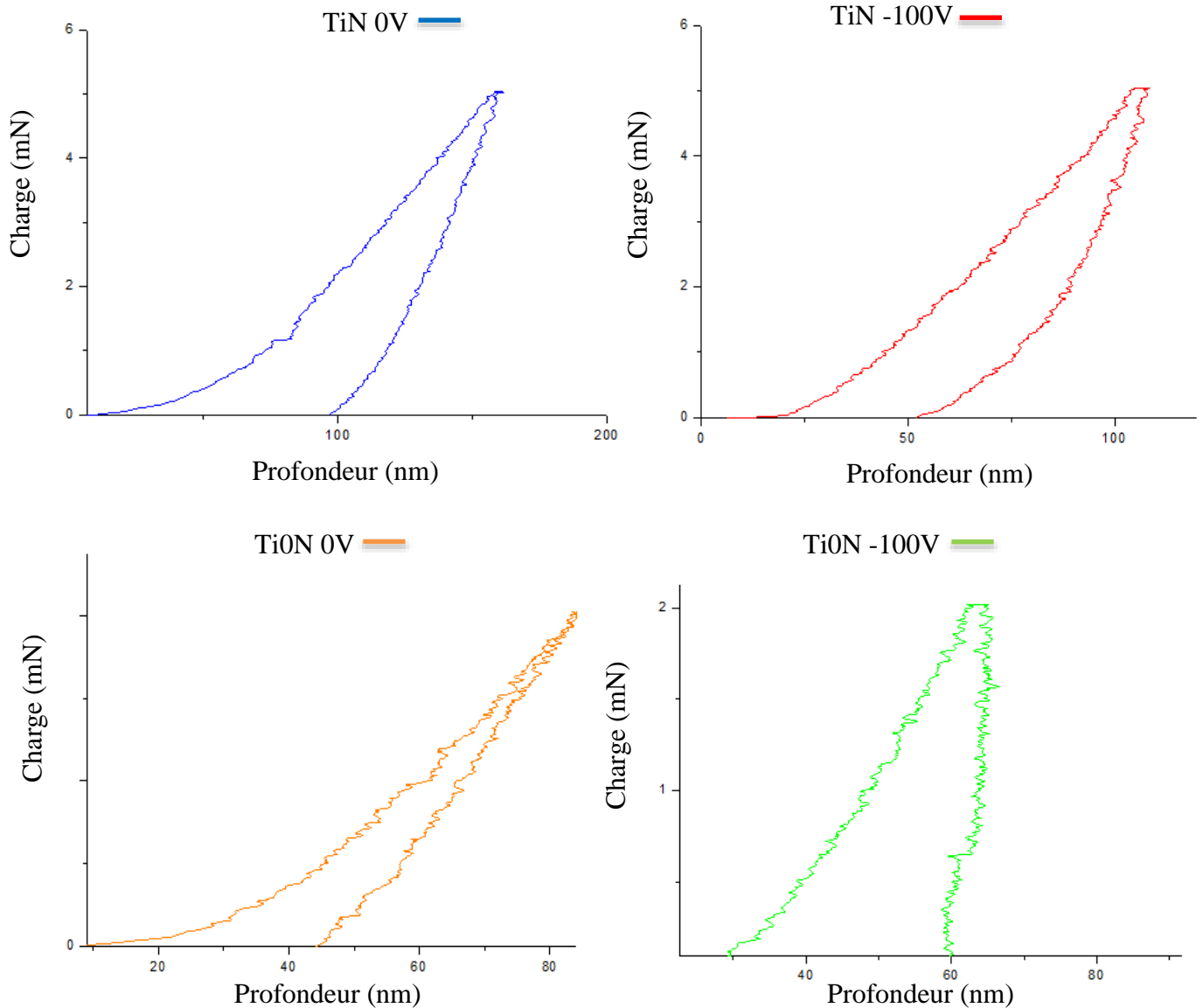


Figure IV. 12 : Courbes de pénétrations de l'indenteur dans les couches minces de TiN et TiON.

Pendant l'essai, la courbe effort-pénétration obtenue présente une boucle d'hystérésis composée de trois phases consécutives : une montée correspond au chargement, un temps de pause stationnaire et une descente liée au déchargement. Grâce à ces courbes on a pu définir les propriétés mécaniques des couches minces. La figure IV.13 présente les valeurs de dureté obtenues lors de ce travail. Les valeurs du module d'Young sont données dans le tableau 1.

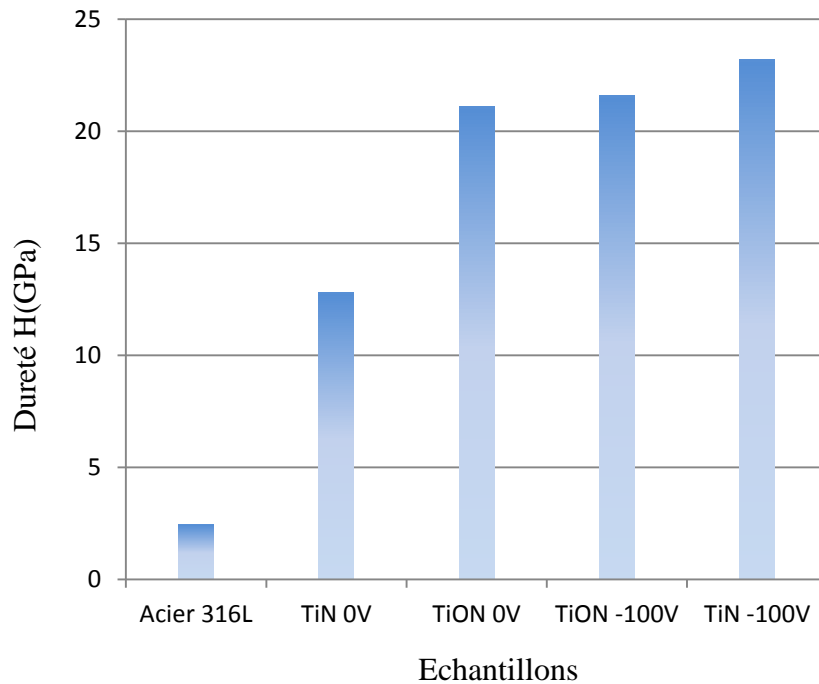


Figure IV.13 : Dureté des différents échantillons.

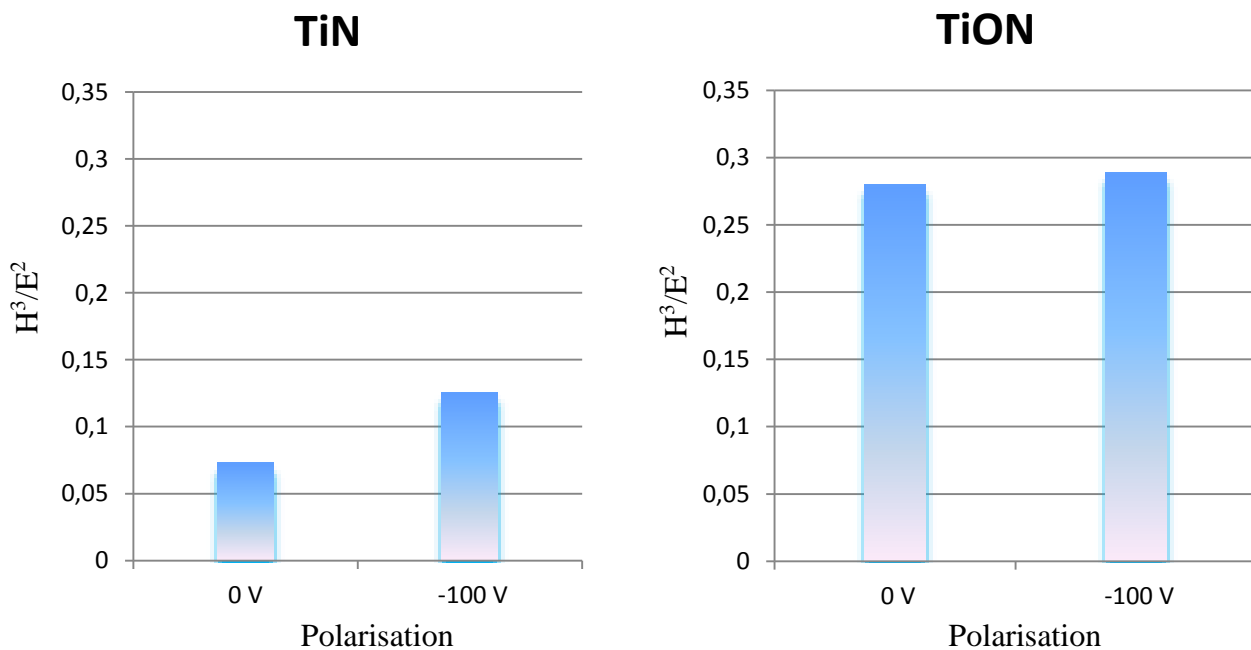
Nous constatons que la dureté des échantillons de TiN et TiON sont nettement supérieures à celle de l'acier inoxydable 316L (Figure IV.13), ce qui montre bien l'apport de l'application de la couche mince sur les substrats d'acier. En comparant les valeurs de la dureté avec ceux de la rugosité (voir tableau IV.1), on remarque que plus la rugosité augmente plus la dureté diminue. Quand la rugosité est au plus bas, la surface est plus homogène est presque dénuée de défauts qui jouent le rôle de barrière de diffusion, ce qui la rend plus résistante face aux sollicitations mécaniques extérieures.

Les valeurs de dureté et du module d'Young sont semblables aux résultats rapportées dans les recherches antérieures [8, 9].

Tableau IV. 3 : Propriétés mécaniques et rugosité des différents échantillons étudiés.

Echantillons Propriétés	TiN 0 V	TiN -100 V	TiON 0 V	TiON -100 V	Acier inoxydable 316L
Dureté H (GPa)	12,8	23,2	21,1	21,6	2,4
Module de Young E (GPa)	169,5	315,1	183,8	187,117	200
Rugosité	7,4	1,5	1,4	1,5	-
H/E	0,07	0,07	0,11	0,11	0,01
$H^3/E^2$ (Gpa)	0,07	0,12	0,28	0,28	0,0003

L'usure ne dépend pas que de la dureté des matériaux, mais que le rapport dureté/ module de Young était l'indice de plasticité qui décrirait mieux le comportement d'usure d'une couche. Plus l'indice H/E est élevé plus la résistance à l'usure est grande. Aussi le rapport  $H^3/E^2$  va mieux exprimer la résistance à la déformation plastique qui est une propriété mécanique intéressante pour le matériau déposé [10]. Ce rapport représente la capacité du matériau à résister à la pénétration sous une charge et à répartir la charge appliquée dans le volume de la couche. Il permet de retarder la déformation plastique si la valeur de ce rapport est importante [9]. Les rapports H/E et  $H^3/E^2$  sont représentés dans les figures IV.14 et IV.15 :

Figure IV.14 : Variation de du rapport  $H^3/E^2$  en fonction de la polarisation.

Pour le TiN, on constate que le rapport à -100 V est plus grand qu'à 0 V avec une différence de 0,05 GPa. Dans le cas du TiON la valeur du rapport reste inchangée pour les deux valeurs de la polarisation. On remarque aussi que l'ajout de l'oxygène conduit à une forte augmentation du rapport  $H^3/E^2$ . On conclut que le dopage à l'oxygène améliore la résistance à la déformation plastique, d'où l'intérêt du choix de ces couches dans le domaine industriel.

Nous notons aussi que les valeurs obtenues pour  $H^3/E^2$  dans ce travail, sont proches des valeurs généralement obtenues pour les matériaux covalents durs comme le WC, TiC, CrN, ZrC, B ( $0.02 \leq H^3/E^2 \leq 0.33$ ; 0.91 GPa étant la valeur la plus importante pour le diamant) [11].

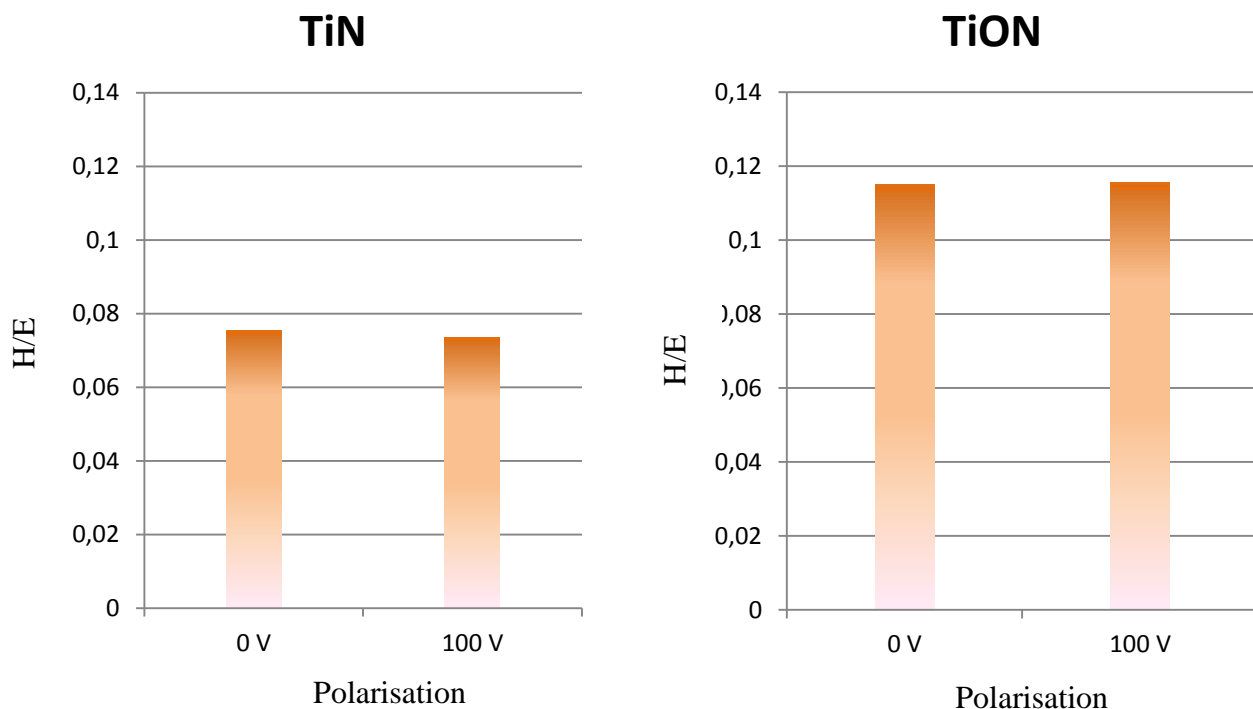


Figure IV.15 : Variation de du rapport H/E en fonction de la polarisation.

On remarque dans la figure IV.15 que les valeurs du rapport H/E sont presque les mêmes pour chacun des histogrammes TiN et TiON respectivement, c.-à-d. que la variation de la polarisation des substrats n'a aucun effet sur la résistance à l'usure.

Par contre le rapport H/E du TiON est plus grand que celui calculé pour le TiN, donc on déduit que l'ajout de l'oxygène améliore grandement la résistance à l'usure des échantillons, ce qui nous amène à penser que le TiON est mieux adapté pour les applications où l'environnement est régi par le frottement et l'usure.

### IV.5 Etude de la mouillabilité :

Lors de ce test, on a déposé une goutte d'eau sur les surfaces des échantillons de nitrure de titane et d'oxynitrure de titane, puis à l'aide d'une caméra on a pris des photos qu'on présente dans les figures : IV.16 et IV.17.

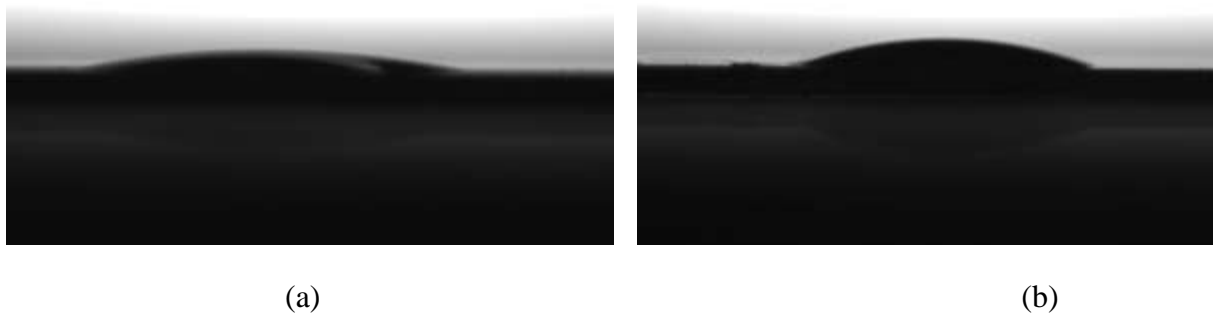


Figure IV.16 : Photographie de l'interface couche/goutte du : a) TiN sans polarisation. b) TiN avec polarisation.

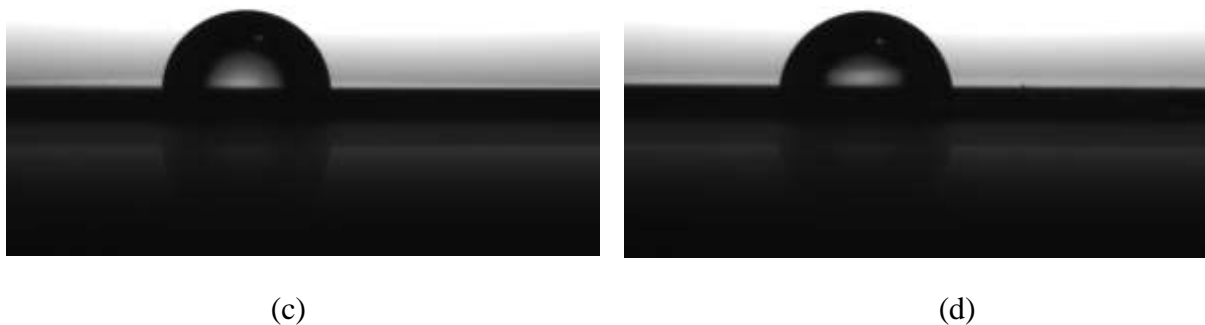


Figure IV.17 : Photographie de l'interface couche/goutte du : (c) TiON sans polarisation. (d) TiON avec polarisation.

#### Remarque :

Dans la figure IV.16, la goutte s'est aplatit formant un angle très petit avec la surface de la couche mince ce qui nous mène à dire que cette couche est hydrophile, alors que dans la figure IV.17, la goutte d'eau a une forme d'une demi sphère, son caractère d'hydrophile ne peut pas être distingué par l'œil nu. Pour bien expliquer la différence qui subsiste entre les différents clichés on analyse les angles de contacts des différents échantillons illustrés dans l'histogramme suivant (Figure IV.18) :

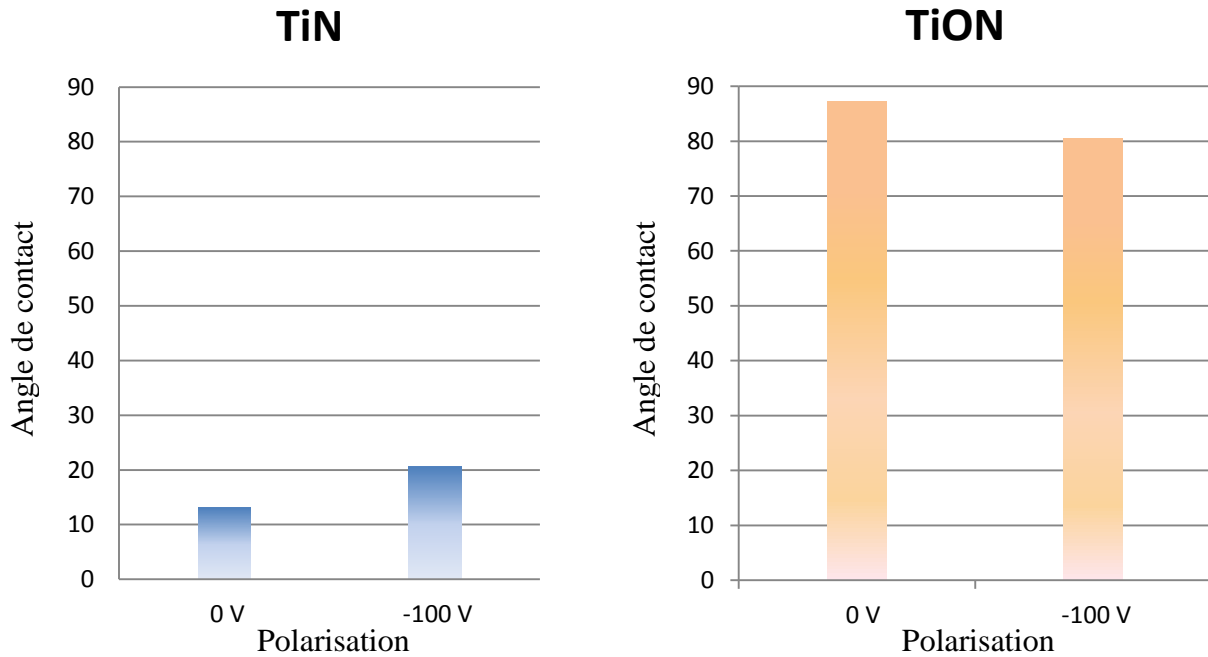


Figure IV.18 : Angles de contact des différentes couches minces.

L'application de la polarisation pour le TiN augmente légèrement la valeur de l'angle de contact, elle passe de 13,2 à 20,6. En comparaison avec le tableau III.2 du chapitre 3, on peut dire que le mouillage est partiel et de ce fait la surface est hydrophile. Ce changement peut être expliqué par loi de Cassie qui énonce que plus le taux de défauts présent à la surface est grand plus la couche dérive vers une surface hydrophile.

Dans le TiON, l'angle de contact diminue avec l'application de la polarisation. Les deux angles de contacts sont compris entre 0 et 90 degrés, et par analogie au tableau III.2, on peut considérer les couches minces comme des surfaces hydrophiles avec une tendance au comportement hydrophobe. Néanmoins dans le domaine des biomatériaux, Erwin Vogler considère qu'un angle de contact supérieur à 65° correspond à une surface hydrophobe [12]. On note clairement que les angles de contacts de TiON sont nettement plus importants que ceux de TiN. L'oxygène forme des oxydes à la surface de la couche mince qui sont connus pour leurs caractères hydrophobes.

Nous précisons que les biomatériaux implantés dans le corps humain peuvent avoir un caractère hydrophile ou hydrophobe suivant leurs applications dans le domaine biomédical. Voici deux exemples d'applications qui illustrent bien chaque type de mouillabilité.

- Implants dentaires :

L'environnement à l'intérieur de la bouche est humide en raison de l'excrétion de la salive ; et par conséquent, le matériel utilisé pour les Implants dentaires doit être hydrophile pour assurer la compatibilité avec l'environnement dans la bouche.

L'examen de la littérature suggérerait qu'un faible niveau d'angle de contact aboutit effectivement à un matériau biocompatible [13].

- Stents :

Les stents sont fréquemment en contact avec le sang, ce qui peut entraîner la formation de caillots dans les vaisseaux sanguins, communément appelé la thrombose. Pour éviter l'interaction sang/interface, les chercheurs ont recouru à des matériaux à caractère hydrophobe, réduisant ainsi la coagulation du sang conduisant à une hémocompatibilité du matériau [14].

## IV.6 Test électrochimique :

Cette partie est d'une grande importance pour juger la performance et la stabilité de nos couches minces, dans un environnement physiologique. Cette analyse a été réalisée sur les couches minces de TiN et TiON avec et sans polarisation, déposés sur acier inoxydable 316L. Les résultats trouvés sont l'objet d'une étude comparative avec l'acier 316L non revêtu, pour constater l'effet de l'application des couches minces sur l'acier.

Le potentiel en circuit ouvert (le potentiel libre, standard) a été enregistré pendant 12h d'immersion dans la solution physiologique de Hanks. Les courbes potentiodynamiques ont été tracées dans un intervalle de variation du potentiel entre (-250 et 250) mV/ECS (Figure IV.19), avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

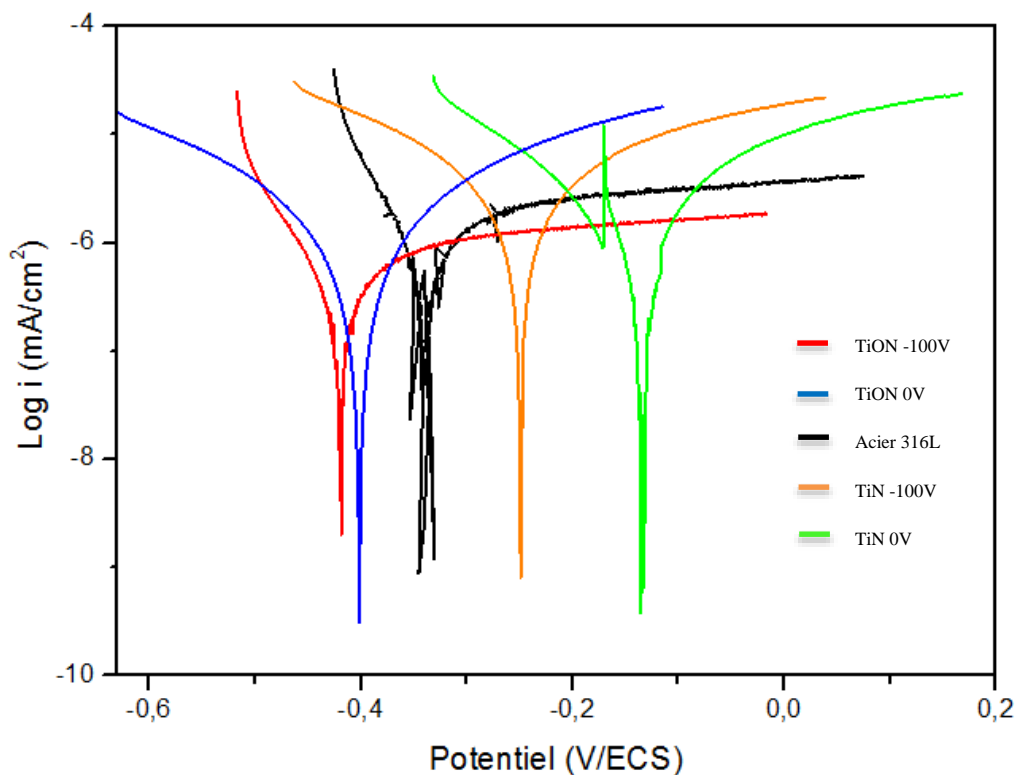


Figure IV.19 : Les courbes potentiodynamiques.

A l'aide des paramètres extraits dans les courbes de Tafel, on a pu déterminer la résistance à la polarisation et l'efficacité de protection (Les valeurs sont résumées dans le tableau IV.4) grâce aux deux lois suivantes :

- Loi de Stern et Geary [15]

$$R_p = \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c) I_{corr}}$$

Tel que :

$I_{corr}$  : le courant de corrosion (A)

$R_p$  : la résistance de polarisation ( $\Omega$ )

$b_a, b_c$  : la valeur absolue des pentes anodique et cathodique de Tafel (en V/décade)

- Loi de l'efficacité de protection [16]:

$$P_e = \left(1 - \frac{I_{corr, film}}{I_{corr, substrat}}\right) * 100$$

Tableau IV.4 : paramètres de corrosion de l'acier inoxydable 316L avec et sans revêtement.

Echantillons	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$I_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Vitesse de corrosion (mm/an)	Efficacité de protection (%)
Acier inoxydable 316L (substrat)	-380.435	114.012	274.29	0.0043	-
TiN 0V	-335.065	760.671	30.196	0.0347	0
TiN -100V	-417.186	461.744	80.958	0.013	0
TiON 0V	-248.738	85.271	335.426	0.0036	25
TiON -100V	-139.168	29.156	708.378	0.0017	74

On constate d'après le tableau qu'une faible valeur de  $I_{corr}$  est synonyme de bonne résistance à la corrosion et donc une plus grande efficacité de protection.

Les paramètres de TiN 0V et -100 V sont nettement inférieurs à celle de l'acier 316L, ces résultats sont conformes à ceux de la théorie selon quoi le TiN est très sensible à la corrosion. Par contre l'ajout de l'oxygène à ces couches, leur a permis de développer un meilleur caractère vis-à-vis de la corrosion, bien plus supérieurs à celui de l'acier non revêtu. Cette



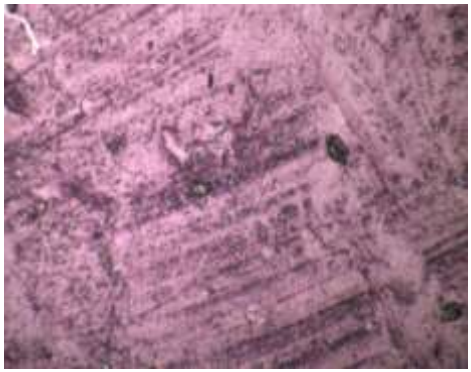
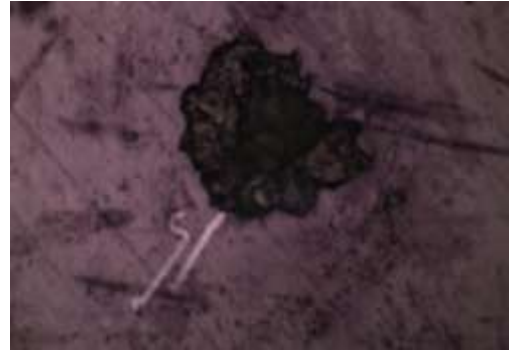






nette amélioration est due à la formation de phases oxydées ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  et  $\text{TiON}$ ) très stable thermodynamiquement, ce qui conduit à une passivation globale des couches minces.

Comme pour le  $\text{TiN}$  et le  $\text{TiON}$  l'application de la polarisation a entraîné une amélioration des propriétés électrochimiques. En effet le  $\text{TiON}$  connaît une grande hausse dans sa valeur de  $R_p$ , passant de  $335.426 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  (sans polarisation) à  $708.378 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  (avec polarisation). Le  $\text{TiN}$  aussi voit sa valeur légèrement augmenter avec  $\Delta R_p = 50.762 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ .

L'efficacité de protection quant à elle passe de 25% pour le  $\text{TiON}$  0V à 74% pour le  $\text{TiON}$  - 100V. Ces gains significatifs dans les paramètres électrochimiques sont dus à l'application de la polarisation qui entraîne une structure plus compacte, tout en réduisant le taux de défauts. Il en résulte une structure plus homogène (faible gradient de concentration) qui empêche la formation de nano piles électrochimiques qui initient le phénomène de corrosion.

Pour mieux visualiser l'effet de la corrosion sur les couches minces de  $\text{TiN}$  et  $\text{TiON}$ , on procède à une étude de l'état de surface par microscope optique. Les images obtenues par microscope optique des surfaces avant et après corrosion sont illustrées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Photographie de l'état de surface des couches minces avant et après corrosion.

Echantillon	Avant test d'électrochimie	Après test d'électrochimie
TiN 0V		
TiN -100V		
TiON 0V		
TiON -100V		

D'après le tableau IV.5, on remarque que la corrosion est moins importante dans le TiON polarisé et non polarisé. Le TiN non polarisé présente une grande surface corrodée, ce qui témoigne d'une mauvaise tenue à la corrosion. On constate deux types de corrosion, une corrosion localisé (par pique) pour les couches minces de TiN -100V et TiON -100V, et une corrosion généralisé (sous forme de régions corrodé) pour le TiN 0V et TiON 0V.

On peut aussi associer le phénomène de corrosion à la présence de défauts (pores) structuraux qui, au contact d'un milieu agressif, permettent aux éléments chimiques de se diffuser vers le substrat, ce qui déclenche la corrosion. Pour estimer le taux de pores on utilise l'équation suivante, où les valeurs calculées sont représentées dans le tableau IV.6 [17, 18].

$$P = \left( \frac{R_p \text{ sub}}{R_p \text{ film}} \right) * 10^{-\Delta E_{corr}/ba}$$

Où :

P est la porosité totale du revêtement.

$R_p \text{ sub}$  : est la résistance à la polarisation des substrats non revêtus.

$R_p \text{ film}$  : est la résistance de polarisation du film

$\Delta E_{corr}$  : la différence entre les potentiels de corrosion du substrat revêtu et non revêtu.

ba : est le pente anodique de Tafel du substrat.

Tableau IV.6 : Taux de porosités des couches minces.

Echantillons	Taux de porosité(%)
TiN 0V	3.437
TiN -100V	2.007
TiON 0V	0.080
TiON -100V	0.006

Le taux de porosités du TiON polarisé est insignifiant (0.006%), il est le moins susceptible à la corrosion. Par contre le TiN 0V présente un taux de porosité très élevée, ce qui lui confère une mauvaise résistance à la corrosion. L'application de la polarisation pour les couches de TiN et TiON conduit à l'élimination des pores formés lors du dépôt par pulvérisation cathodique. Cette analyse vient appuyer les résultats trouvés dans le tableau IV.4 précédent.

## Référence Bibliographiques :

- [1] N.Saoula et al, Mechanical Properties of TiN, TiC and TiCN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering Deposition Technique, *Surface modification technologies*, Vol 28, 521-524, 2014
- [2] Barshilia, H. C., & Rajam, K. S, Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings, *Journal of Materials Research*, vol 19(11), pp 3196-3205, 2004.
- [3] N.Saoula, S. Djerourou, K. Yahiaoui, K. Henda, R. Kesri, R.M. Erasmus and J. D.Comins, *Surf. Interface Anal*, vol 42, p 1176, 2010.
- [4] P. Carlsson et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol 11 (4), p 1534, 1993.
- [5] P. Dhanasekaran, et al, A nitrogen and cobalt co-doped titanium dioxide framework as a stable catalyst support for polymer electrolyte fuel cells, *RSC Adv*, vol 6, p 88736, 2016.
- [6] S. G. Rashid, et al, Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of Cr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and N codoped TiO<sub>2</sub> for the degradation of humic acid, *RSC Adv*, vol 5, pp 23-32, 2015.
- [7] Jakub Surmacki et al, Raman spectroscopy of visible-light photocatalyst – Nitrogen-doped titanium dioxide generated by irradiation with electron beam, *Chemical Physics Letters*, vol 566, pp 54–59, 2013.
- [8] Stéphane GROSSO, Thèse de doctorat, Revêtement architecturés de Ti, TiN et TiO<sub>x</sub> élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [9] Ghulam Moeen Uddin et al, Experimental study of tribological and mechanical properties of TiN coating on AISI 52100 bearing steel, vol 10, pp 6-7, 2018.
- [10] J. Musil et al, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, vol 154, p 305-306, 2002.
- [11] I. Rahil, thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitride et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ParisTech - Centre de Cluny, ENSAM, 2013.
- [12] Erwin A. Vogler, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces *Advances in Colloid and Interface Science*, vol 74, pp 69-117, 1998.
- [13] Michalakakis et al, Pre- and post-set hydrophilicity of elastomeric impression materials, *J Prosthodont*, vol 16 pp 238–248, 2007.

[14] Spijker HT et al, On the influence of flow conditions and wettability on blood material interactions, *Biomaterials*, pp 24–27, 2003.

[15] Maud BARBALAT, Thèse de doctorat, Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, ÉCOLE DOCTORALE Gay Lussac Sciences pour l'environnement, 2012.

[16] L. Bait et al, Influence of substrate bias voltage on the properties of TiO<sub>2</sub> deposited by radio-frequency magnetron sputtering on 304L for biomaterials applications, *Applied Surface Science*, vol 395, pp 72–77, 2017.

[17] William Grips et al, *Electrochim Acta*, vol 51, pp 34-61, 2006.

[18] N. Madaoui et al, The Effect of Substrate Bias Voltage on the Electrochemical Corrosion Behaviors of thin Film Deposited on Stainless Steel by r. f Magnetron Sputtering, Vol. 53, p 527–533, 2017.

# **Conclusion & Perspectives**

## Conclusion :

Les biomatériaux occupent une place très importante dans le domaine de la recherche et l'innovation technologique. Les exigences grandissantes en termes de qualités et propriétés de ces matériaux imposent des efforts très importants pour le développement et la conception de nouvelles couches minces performantes et biocompatibles.

Durant la première partie de notre projet de fin d'étude, on a réussi à élaborer des couches minces de nitrure de titane dopé à l'oxygène par le procédé de pulvérisation cathodique HIPIMS. Dans la deuxième partie on s'est intéressé à l'évaluation et la caractérisation de ces différentes couches minces, en mettant en évidence l'influence de la polarisation du substrat en acier inoxydable 316 L.

La morphologie de ces couches et leurs épaisseurs ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus montrent que les couches sont nanostructures, uniformes et homogènes avec une forme granulaire pour le nitrure de titane. L'application de la polarisation entraîne une structure plus dense et plus compacte, ce qui conduit à la réduction du taux de défauts présent à la surface des échantillons.

La diffraction par rayons X et la spectroscopie Raman, montrent que l'ajout d'oxygène conduit à la formation de trois phases distinctes :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  et  $\text{TiON}$ . L'intensité des pics des couches minces augmente avec l'application de la polarisation, ce qui confère à la couche une meilleure cristallinité.

Le caractère hydrophile des couches minces de nitrure de titane se transforme en caractère hydrophobe par ajout de l'oxygène. Ces couches hydrophobes sont utilisées dans plusieurs applications biomédicales, comme par exemple les STENT.

À la lumière de tous les tests réalisés précédemment nous pouvons affirmer que les résultats sont plus que concluants. En effet, les couches minces d'oxynitrure de titane formées combinent à la fois les bonnes propriétés du nitrure de titane et du dioxyde de titane.

La dureté des couches minces de  $\text{TiON}$  est comparable à celle des nitrures de titane polarisés. En plus de cela, le  $\text{TiON}$  présente de meilleures résistances à l'usure et à la déformation plastique (comparaison des rapports  $H/E$  et  $H^3/E^2$ ). Ces couches minces de  $\text{TiON}$  présentent aussi une excellente tenue face à la corrosion (résistance à la corrosion supérieure à celle de l'acier 316L), ce qui entraîne une augmentation considérable de la durée de vie des biomatériaux. On peut dire d'après les différents tests qu'on a effectués sur les couches minces d'oxynitrure de titane, que les propriétés du  $\text{TiON}$  polarisé, sont meilleures que celles du  $\text{TiON}$  non polarisé.

Le  $\text{TiON}$  est un choix judicieux pour les applications où les sollicitations mécaniques et électrochimiques sont majoritairement dominantes.

## **Perspectives :**

Enfin, en perspective, nous proposons de réduire le taux d'oxygène lors du dépôt, pour accroître la vitesse de dépôt et ainsi avoir une épaisseur de couche mince plus importante.

Une étude cinétique du plasma pourra être envisagée pour bien comprendre le mécanisme de formation des couches minces, ce qui conduira à une meilleure maîtrise du procédé de dépôt. En outre, une étude biologique avancée est fortement recommandée, pour éliminer tous risques de rejet d'implant dus aux infections bactériennes.