

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Développement des Technologies Avancées



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Étude comparative des propriétés des dépôts
 TiO_2 , HfO_2 et ZrO_2 pour applications
biomédicales sur substrats en acier.**

Réalisé par : **Fella NAIT CHABANE**

*Présenté et soutenu publiquement le **29 juin 2025**, devant le jury composé de :*

Mr. Kamel ABADLI	Docteur ENP	Président
Mme. Nadia SAOULA	Directrice de recherche CDTA	Encadrante
Mr. Ahmed Amrouche	Docteur ENP	Co-Encadrant
Mr. Nouredine MADAOU	Maitre de recherche A CDTA	Examineur

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Développement des Technologies Avancées



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Étude comparative des propriétés des dépôts
TiO₂, HfO₂ et ZrO₂ pour applications
biomédicales sur substrats en acier.**

Réalisé par : **Fella NAIT CHABANE**

*Présenté et soutenu publiquement le **29 juin 2025**, devant le jury composé de :*

Mr. Kamel ABADLI	Docteur ENP	Président
Mme. Nadia SAOULA	Directrice de recherche CDTA	Encadrante
Mr. Ahmed Amrouche	Docteur ENP	Co-Encadrant
Mr. Nouredine MADAOU	Maitre de recherche A CDTA	Examineur

الملخص

يُعدّ تحسين المواد المستخدمة في الأجهزة الطبية من التحديات الرئيسية في مجال الطب الحيوي. يهدف هذا المشروع إلى إجراء دراسة مقارنة بين ثلاث طبقات رقيقة من الأكاسيد المعدنية، ثاني أكسيد الهافنيوم (HfO_2) ، ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، وثاني أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) ، تم ترسيبها على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ، وهو مادة تُستخدم على نطاق واسع في الزراعات والأدوات الجراحية. وقد تم تنفيذ عملية الترسيب باستخدام تقنية الرشّ المهبطي المغناطيسي. يتمثل الهدف من هذا العمل في مقارنة الخصائص الفيزيائية، الكيميائية، الميكانيكية والبيولوجية لهذه الطبقات من أجل تحديد المادة الأكثر ملاءمة لمختلف التطبيقات الطبية الحيوية. ولتحقيق ذلك، تم اعتماد مجموعة من تقنيات التحليل المتقدمة، من بينها حيود الأشعة السينية (XRD) ، مطيافية رامان، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ، المجهر الذري القوة (AFM) ، اختبار النانوصلابة، واختبارات التآكل الكهروكيميائي. كما شملت الدراسة تقييم التفاعل البيولوجي من خلال تحليل التصاق الخلايا وتكاثرها، سواء بالنسبة لخلايا الأنسجة البشرية أو الخلايا البكتيرية. تُسهم هذه الدراسة في فهم تأثير كل نوع من الأكاسيد على خصائص محورية مثل مقاومة التآكل، الالتصاق، الصلابة، والتوافق الحيوي، وذلك بهدف تحسين أداء الأسطح المُعدّة للزرع داخل الجسم البشري.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية، الطبقات الرقيقة، الرشّ المهبطي المغناطيسي، HfO_2 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، التآكل، التوافق الحيوي.

Abstract

Improving the materials used in medical devices is a major challenge in the biomedical field. This final-year project focuses on a comparative study of three metal oxides, hafnium dioxide (HfO_2), titanium dioxide (TiO_2) and zirconium dioxide (ZrO_2) deposited as thin films on stainless steel 316L, a material widely used in implants and surgical instruments. The coatings were deposited using magnetron sputtering RF.

The main objective is to compare the physico-chemical, mechanical, and biological properties of these coatings in order to identify the one offering the most suitable performance for various biomedical applications. To achieve this, several characterization techniques were employed: X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), nanoindentation, and electrochemical corrosion testing. The biological evaluation focused on cell adhesion, proliferation, and response, involving both human tissue cells and bacterial cells. This study provides valuable insights into the influence of each oxide on key properties such as corrosion resistance, adhesion, hardness, and biocompatibility, with the aim of optimizing the performance of implantable surfaces.

Keywords: biomaterials, coatings, magnetron sputtering, HfO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , corrosion, biocompatibility.

Résumé

L'amélioration des matériaux utilisés dans les dispositifs médicaux représente aujourd'hui un enjeu central dans le domaine biomédical. Ce projet de fin d'études porte sur une étude comparative de trois oxydes métalliques, le dioxyde d'hafnium (HfO_2), le dioxyde de titane (TiO_2) et le dioxyde de zirconium (ZrO_2), déposés sous forme de couches minces sur de l'acier inoxydable 316L, matériau largement utilisé dans les implants et instruments chirurgicaux. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron RF.

L'objectif principal est de comparer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et biologiques de ces revêtements afin d'identifier celui qui présente les performances les plus adaptées aux diverses applications biomédicales. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), nanoindentation et tests électrochimiques de corrosion. L'évaluation biologique a porté sur l'adhésion, la prolifération et la réponse cellulaire, en incluant à la fois des cellules humaines de tissu et des cellules bactériennes. Cette étude permet ainsi de mieux comprendre l'influence de chaque oxyde sur des critères clés tels que la résistance à la corrosion, l'adhérence, la dureté et la biocompatibilité, afin d'optimiser la performance des surfaces implantables.

Mots clés : biomatériaux, couches minces, pulvérisation magnétron, HfO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , corrosion, biocompatible.

Dédicace

*« À ma mère, mon soleil quand tout va, ma lune quand
tout s'éteint »*

*« À mon père, qui m'a appris que toute liberté trace
l'ombre d'un choix. »*

*« À mes frères, mes piliers dans la tempête, mes
sauveurs quand tout s'effondre »*

« À mes filles

À mes deux ailes

grâce à elles, Fella prend tout son sens

s'écrit avec deux L...

et s'envole... même lorsque s'assombrit le ciel ... »

Remerciement

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux. C'est Lui qui m'a accompagnée, soutenue, nourrie et guidée sur ce chemin. Un chemin long, obscur, incertain, parfois effrayant. Chaque pas semblait pesant, chaque détour me murmurait de faire demi-tour. Mais j'ai cru en Allah, j'ai mis ma confiance en Lui. Et j'ai continué à avancer sur la voie qu'Il a tracée pour moi, sans crainte de la fin, parce que je Lui fais confiance, entièrement.

Ce travail que je tiens entre mes mains, ces quelques feuilles blanches remplies d'encre noire, représentent bien plus que de simples mots. C'est une part de mon âme que j'y ai laissée. C'est la récolte de cinq années de persévérance, de nuits blanches, de moments de découragement mais aussi d'espoir, de joie, et d'une immense aspiration à une vie meilleure.

Ce travail symbolise mon passage, mes efforts, mes épreuves. Il marque l'aboutissement d'un cycle et l'obtention d'un diplôme d'ingénieur que je porterai toujours avec fierté, en tant qu'ingénieure de l'École Nationale Polytechnique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon encadrante, Madame **Nadia Saoula**, pour son soutien, sa confiance, ses conseils précieux, et pour m'avoir confié un sujet aussi passionnant. Ses remarques, ses orientations et sa rigueur ont été pour moi une grande richesse. Cette opportunité de collaboration est une chance inestimable qui m'a profondément marquée.

Je remercie également Monsieur **Ahmed Amrouche** pour ses conseils, son accompagnement attentif tout au long de ce travail, ainsi que pour sa disponibilité et ses remarques constructives qui m'ont permis d'avancer dans les meilleures conditions.

Un grand merci à Monsieur **Kamel Abadli**, qui m'a honorée en acceptant d'être président de jury. Sa bienveillance, son soutien constant et sa foi en moi m'ont profondément touchée. Il a su voir en moi des choses que beaucoup n'ont pas vues, et pour cela, je lui en serai toujours redevable. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Nouredine Madaoui**, examinateur de ce mémoire, pour le temps qu'il a consacré à l'évaluation de mon travail, ainsi que pour ses remarques constructives et pertinentes.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble de mes enseignants de l'**ENP**, et plus particulièrement à ceux du département de métallurgie, pour la qualité de leur enseignement et les efforts déployés tout au long de mon parcours.

Je remercie sincèrement l'ensemble du centre de recherche **CDTA**, tous les membres des laboratoires, des salles de caractérisation, les chercheurs comme les agents de sécurité, pour leur disponibilité, leur bienveillance, leur accueil. À la tête de ce groupe, un merci tout particulier à Monsieur **Mourad Azibi** pour sa patience, ses conseils et son écoute, même face à mes nombreuses questions.

Je remercie également toute l'équipe du **CRTI**, avec une pensée particulière pour Monsieur **Kharoba**, pour leur disponibilité et leur précieuse assistance durant les

caractérisations, Je n'oublie pas l'équipe de l'**USIHB**, qui a également facilité notre travail avec beaucoup de professionnalisme.

Je tiens à adresser toute mon affection à mes camarades. Nous avons partagé bien plus que des cours : des souvenirs impérissables, des défis, des moments de joie, des épreuves parfois douloureuses, mais toujours surmontées ensemble. À la tête de ces compagnons de route, je remercie **Inès Sirine Boucekine**, avec qui j'ai formé un véritable binôme, même si ce n'était pas officiel. Nos efforts communs, notre entraide, notre force partagée dans les moments de doute comme dans les moments de victoire, resteront gravés. Nous avons ri, pleuré, trébuché, mais jamais l'une n'a laissé l'autre derrière. Nous avons cette conviction que la réussite devait être portée à deux.

Je remercie du fond du cœur ma famille.

À commencer par ma maman **Zakia**, et pourtant, malgré mes mots et ma facilité à m'exprimer, quand j'essaie de parler d'elle, je n'y arrive pas. Aucune phrase n'est assez forte pour décrire sa place dans ma vie. C'est mon ange gardien, ma lumière, mon pilier. Rien de tout cela n'aurait été possible sans elle. Je remercie aussi mon papa **Abdelaziz**, pour sa présence, son soutien silencieux, et tout l'amour qu'il m'a donné.

Je remercie mes frères **Mouloud, Foudil et Saber**, qui ont été mes bras quand je n'en avais plus la force, mes jambes quand je ne pouvais plus avancer (littéralement). Leur protection, leur aide, leur amour m'ont portée, Merci.

Merci à toute ma famille, mes belles sœurs, à mes tantes, avec une pensée spéciale pour **Meriem Ben brahem**, qui était toujours là pour m'épauler et m'encourager.

Je remercie **Fatima Hosni**, une sœur que la vie m'a offerte. Plus qu'une amie, une âme rare. Sérieuse quand il le faut, drôle au bon moment, avec qui je partage les mêmes goûts, les mêmes éclats de rire, les mêmes folies. Une personne comme elle, on n'en trouve pas deux.

Et pour finir, mais pas en dernier...

Je remercie mes deux petites fleurs, mes deux anges, **Yasmine et Lina**. Vous êtes ma joie, mon avenir, ma raison d'être.

Je ne regrette rien, même pas mes moments de sévérité, car ils venaient d'un amour immense et du souhait sincère de vous voir grandir fortes, heureuses et meilleures que moi. Je vous aime plus que les mots ne peuvent le dire. Rien de ce que j'ai accompli ne vaut autant que vous. Je suis prête à donner encore plus. Je serai toujours là pour vous, comme un mur solide derrière lequel vous pourrez vous appuyer, comme vous avez été mes ailes quand je ne pouvais plus voler.

Vous êtes ma fierté. Mon avenir. Mon amour infini.

Fella Nait chabane

Table des matières

Introduction général :	15
Références:	18
I. Chapitre 01 : Etude bibliographique.....	20
I.1. Les biomatériaux :	20
I.1.1. Applications et propriétés des biomatériaux :	20
I.1.2. Classe des biomatériaux :	22
I.2. Matériaux étudiés :	24
I.2.1. Le dioxyde de zirconium ZrO_2 :	24
I.2.2. Le dioxyde de titane TiO_2 :	28
I.2.3. Le dioxyde de hafnium HfO_2 :	34
I.3. Méthodes d'élaborations des couches minces :	39
I.3.1. Les couches minces :	39
I.3.2. Domaines d'application des couches minces :	40
I.3.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces :	40
I.3.4. La pulvérisation	44
Références:	47
II. Chapitre 02 :	51
II.1. Elaboration des couches :	51
II.1.1. Substrats utilisés :	51
II.1.2. Dispositif expérimental :	52
II.1.3. Procédure du dépôt :	53
II.2. Méthodes de caractérisation :	54
II.2.1. Etude microstructurale :	54
II.2.2. Etude morphologique :	56
II.2.3. Mesure de la mouillabilité :	59
II.2.4. Etude des propriétés mécanique (la nano-indentation) :	60
II.2.5. Etude de la résistance à la corrosion :	62
II.2.6. Etude biologique :	64
Conclusion :	66
Références:	67

III. Chapitre 03 :	69
Introduction :	69
III.1. Etude cristallographique :	69
III.1.1. Diffraction des rayons X :	69
III.1.2. Spectroscopie RAMAN :	75
III.2. Etude morphologique :	79
III.2.1. Microscopie électronique à balayage :	79
III.2.2. Microscopie à force atomique :	81
III.3. Mesure de l'angle de contact (la mouillabilité) :	83
III.4. Etude des propriétés mécaniques :	85
III.5. Etude de la résistance à la corrosion :	88
III.6. Etude biologique :	91
III.6.1. La bioactivité :	91
III.6.2. Test bactériologique :	95
Références:	100
Conclusion general:	107

Liste des figures :

Figure I.1: Implants dans l'anatomie humaine.....	21
Figure I.2 : Les classes des biomatériaux et leurs applications.....	22
Figure I.3: Diagramme de phase binaire Zr-O.	25
Figure I.4: Les structures des mailles de ZrO_2	26
Figure I.5 : Transformation allotropiques de ZrO_2	27
Figure I.6: Diagramme de phase du système Ti-O.....	29
Figure I.7: Les trois phases respectivement : anatase, rutile, brookite.....	30
Figure I.8: La structure cristalline de l'anatase.	30
Figure I.9: La structure cristalline de la phase rutile.....	31
Figure I.10: La structure cristalline de la phase brookite.	32
Figure I.11: le mécanisme de transformation de phase anatase - rutile à haute température (A : anatase, R : rutile).....	32
Figure I.12: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.	33
Figure I.13: Structure électronique schématique de TiO_2 anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction.....	33
Figure I.14: Le mécanisme général des réactions photo-catalytiques sur TiO_2	34
Figure I.15: Diagramme de phase binaire Hf-O.....	35
Figure I.16: Les structures cristallographiques du dioxyde de hafnium, les boules vertes représentent les atomes de hafnium tandis que les boules rouges représentent les atomes d'oxygène.	35
Figure I.17: Évolution des phases cristallines du HfO_2 avec la température à la pression atmosphérique.	36
Figure I.18: Transformation de la phase monoclinique à tétragonale pour HfO_2 , évaluée par diffraction des rayons X à haute température.....	37
Figure I.19: Diagramme de phase (P, T) du HfO_2	38
Figure I.20: Processus de dépôts.....	41
Figure I.21: Composants principaux de CVD et PVD.	41
Figure I.22: Etapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	42
Figure I.23: Principe du procédé PVD.	43
Figure I.24: Classification des dépôts par PVD	44
Figure I.25: Distribution de potentiel dans une décharge de pulvérisation magnétron, excitée par RF	45

Figure II.1: a) polisseuse utilisée ; b) échantillon après séchage.	52
Figure II.2: Photographie du dispositif expérimental.....	52
Figure II.3: Les échantillons après dépôt.	54
Figure II.4: Illustration schématique de la diffraction selon Loi de Bragg.	54
Figure II.5: Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 –	55
Figure II.6: Processus de diffusion Rayleigh et Raman.	56
Figure II.7: Spectroscopie Raman de type RENISHAW.	56
Figure II.8: Microscope électronique à balayage de type GeminiSEM.	57
Figure II.9: Schéma de principe du microscope AFM	58
Figure II.10: Microscope à force atomique de marque BRUKER.	58
Figure II.11: Schéma montrant la relation entre les trois énergies inter-faciales et l'angle de contact	59
Figure II.12: Prises de vue réalisées lors de la mesure de l'angle de contact.	60
Figure II.13: a)Schéma du système de nano-indentation, b) Empreinte d'indenteur Berkovich	60
Figure II.14: Représentation graphique d'une charge et décharge pour les essais de nano-indentation	61
Figure II.15: Nano-indenteur type Berkovich (CSM).	62
Figure II.16: ourbe de polarisation schématique montrant l'extrapolation de Tafel.	63
Figure II.17: échantillons immergés dans une solution de plasma sanguin artificiel pendant 14 jours.....	64
Figure II.18 : Étapes de formation du biofilm	65
Figure III.1: Diffractogramme des rayons X du film de ZrO_2 obtenu.	70
Figure III.2: Diffractogramme des rayons X du film de TiO_2 obtenu.....	72
Figure III.3: Diffractogramme des rayons X du film de HfO_2 obtenu.	74
Figure III.4: Spectre Raman du dépôt de ZrO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.....	75
Figure III.5: Spectre Raman du dépôt de TiO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.....	77
Figure III.6: Spectre Raman du dépôt de HfO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.	78
Figure III.7: Morphologie des dépôts de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2 déposé sur verre observée par MEB.	80
Figure III.8: Représentation graphique des épaisseurs des dépôts de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2 , obtenues par MEB	81
Figure III.9: Images AFM 2D et 3D des couches de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2	82

Figure III.10: Images typiques de gouttes d'eau sur les surfaces des films élaborés ainsi que sur le substrat 316 L.	84
Figure III.11: schématisation des angles de contact obtenus pour différents dépôts.	84
Figure III.12: Courbes de chargement-déchargement pour les différents dépôts.	85
Figure III.13: Histogramme des modules d'Young E et de la dureté H pour chaque dépôt.....	86
Figure III.14: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2	88
Figure III.15: Images en microscopie optique des surfaces revêtues après immersion.	92
Figure III.16 : Spectres Raman des dépôts après immersion dans du plasma sanguin artificiel pendant 14 jours (HA : hydroxyapatite).....	93
Figure III.17: Stérilisation des échantillons (silicium revêtu et alliage de titane Ti-6Al-4V) dans des tubes avant le test de biocompatibilité bactérienne.	95
Figure III.18 : Les colonies bactériennes formées sur la gélose du surnageant sans dilution..	96
Figure III.19: Les colonies bactériennes fixées à la surface de l'échantillon sans dilution.	97

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Propriétés typiques de certaines céramiques et verres.	24
Tableau I.2: Données sur les 3 phases stables de la zircone (ZrO_2)	26
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L.....	51
Tableau II.2: conditions des dépôts.....	53
Tableau II.3: Composants chimiques de la solution du plasma sanguin artificiel.	63
Tableau III.1: Les paramètres cristallographiques de la couche de zircone.....	71
Tableau III.2: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ε , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de ZrO_2 obtenu pour le pic le plus intense.....	71
Tableau III.3: Les paramètres cristallographiques de la couche de TiO_2	73
Tableau III.4: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ε , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de TiO_2 obtenu pour le pic le plus intense.....	73
Tableau III.5: Les paramètres cristallographiques de la couche de HfO_2	74
Tableau III.6: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ε , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de HfO_2 obtenu pour le pic le plus intense	75
Tableau III.7: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (m : monoclinique ZrO_2).	76
Tableau III.8: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (r : r- TiO_2) et (a : a- TiO_2)	77
Tableau III.9: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (m : monoclinique HfO_2).....	79
Tableau III.10: Les valeurs de RMS, Ra, Rp et Rv des couches de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2	82
Tableau III.11: Mesure des angles de contact sur le 316L et les différents depots.....	84
Tableau III.12: Dureté et module 'Young rapportés dans la littérature.....	87
Tableau III.13 : Tableau des rapports H/E , H/E^2 et H^3/E^2	87
Tableau III.14: Paramètres électrochimiques des tests de polarisation potentiodynamique....	89
Tableau III.15 Résultats du comptage des colonies bactériennes (CFU/mL) après le test de survie dans le surnageant.....	96
Tableau III.16 : Résultats du comptage des colonies bactériennes (CFU/mL) après le test d'adhérence.	97

Liste d'abréviations

CDTA : Centre de Développement des Technologies Avancées	LPCVD : CVD basse pression
ZrO ₂ : Dioxyde de zirconium	PVD : Dépôt physique en phase vapeur
TiO ₂ : Dioxyde de zirconiumtitanium	IVD : Dépôt ionique en phase vapeur
ZrO ₂ : Dioxyde de hafnium	RF : Radiofréquence
RFMS : Pulvérisation magnétron Radiofréquence	SS 316L : Acier inoxydable 316L
ALD : Atomic layer deposition	AFM : Microscope à force atomique
DC : Courant direct	MEB : Microscopie Electronique à Balayage
ASTM : American Society for Testing and Materials	DRX : Diffraction des rayons X
HA : Hydroxyapatite	d _{hkl} : Distance interréticulaire
EBPVD : Dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons	ε : déformation
hcp : Structure cristalline hexagonale compacte	δ : Densité de dislocation σ : Micro-contraintes
Zr : Atome de zirconium	D : Taille moyenne des grains H : Dureté
Hf : Atome de hafnium	E : Module de Young
Ti : Atome de titane	RMS : Rugosité quadratique moyenne
m : Structure monoclinique	FWHM : Largeur totale à mi-hauteur du pic
t : Structure tétragonale	R _p : Résistance de polarisation
c : Structure cubique	i _{corr} : Courant de corrosion
r : rutile	E _{corr} : Potentiel de corrosion
m-ZrO ₂ : ZrO ₂ monoclinique	β _a : Pente anodique de Tafel
m-HfO ₂ : HfO ₂ monoclinique	β _c : Pente cathodiques de Tafel
r-TiO ₂ : TiO ₂ rutile	SBF : Plasma Sanguin Artificiel
CVD : Dépôts chimiques en phase vapeur	
MOCVD : CVD métalorganique	
PECVD : CVD améliorée par plasma	

Introduction générale.

Introduction général :

L'idée d'introduire des matériaux dans le corps humain à des fins réparatrices ou fonctionnelles ne date pas d'hier. Des traces d'implants très anciens ont été retrouvées dès l'Antiquité, notamment chez les Égyptiens autour de 2500 av. J.-C., qui tentaient déjà de stabiliser des dents malades à l'aide de fils en or. D'autres civilisations, comme les Mayas (vers le VI^e siècle), utilisaient des coquillages ou des pierres précieuses comme le jade pour remplacer des dents manquantes. En Chine et en Égypte, des implants en ivoire ou en os animal sont documentés plusieurs siècles avant notre ère. Ces pratiques primitives, bien que remarquablement innovantes pour leur époque, provoquaient souvent des douleurs et des inflammations sévères, comme ce fut le cas au XIX^e siècle avec l'utilisation de racines en or fixées dans des sites d'extraction fraîche, qui entraînaient des douleurs intenses et des inflammations gingivales. Il faudra attendre le XX^e siècle pour que le développement des matériaux métalliques comme l'acier inoxydable, le cobalt-chrome ou le titane pur permette une véritable avancée vers des implants mieux tolérés, plus durables et destinés à un large éventail d'applications, bien au-delà du domaine dentaire [1].

Cependant, jusqu'aux années 1950, la majorité des implants présentaient une faible probabilité de succès, principalement en raison d'une compréhension encore limitée des notions de biocompatibilité et de stérilisation. Or, ces deux aspects sont essentiels pour garantir l'acceptation d'un implant par l'organisme. La biocompatibilité d'un matériau implantable dépend de plusieurs facteurs, notamment de sa chimie, de sa forme, de ses propriétés mécaniques et de sa conception globale. Les premières approches scientifiques, en particulier avec les métaux, tentaient d'expliquer les réactions biologiques observées à travers des raisonnements principalement basés sur la chimie [2].

Lorsqu'un implant métallique est introduit dans le corps, il n'échappe pas à certains phénomènes de dégradation au fil du temps, comme l'abrasion ou la corrosion. Les particules ou substances libérées dans les tissus environnants soulèvent de nombreuses interrogations, en particulier concernant leur impact biologique. Il est bien connu que la présence d'un matériau étranger peut entraîner des réactions inflammatoires, voire, dans certains cas, des lésions des tissus voisins ou un décollement progressif de l'implant [3].

Aujourd'hui, l'acier inoxydable 316L (316L SS) et les alliages de titane sont considérés comme deux métaux les plus compétitifs dans l'industrie médicale pour la fabrication d'implants biomédicaux, en raison de leur coût relativement bas [2], mais aussi de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur résistance à la corrosion en milieu physiologique, qui leur confèrent une biocompatibilité globalement satisfaisante [4]. Comparé à d'autres matériaux comme l'alliage cobalt-chrome-molybdène (Co-Cr-Mo), l'acier inoxydable 316L libère, lors de la corrosion, des produits jugés moins toxiques [5]. Cependant, il reste sensible à certains mécanismes de dégradation localisée : on estime que plus de 90 % des échecs observés sont liés à des phénomènes de corrosion par piqûres ou de corrosion caverneuse [4]. Cette corrosion peut entraîner la libération d'ions métalliques tels que le nickel (Ni), le chrome (Cr) ou le fer (Fe), susceptibles de provoquer localement des réactions inflammatoires et de stimuler une réponse immunitaire [4, 6].

Par ailleurs, l'acier inoxydable 316L est également vulnérable à la colonisation bactérienne de sa surface, qui favorise le développement de biofilms, souvent responsables d'infections chroniques de l'implant. Ces infections, dont le risque est particulièrement élevé en période

périopératoire, persistent malgré les progrès des techniques de stérilisation et des procédures chirurgicales aseptiques. Elles représentent encore aujourd'hui un défi majeur en chirurgie orthopédique. Lorsqu'un biofilm s'est établi, il devient extrêmement difficile à éliminer en raison de sa résistance aux antibiotiques et au système immunitaire. Dans de nombreux cas, le traitement le plus efficace consiste alors à retirer l'implant infecté et à le remplacer, une intervention lourde qui prolonge considérablement la douleur, l'immobilisation et la convalescence du patient, tout en engendrant des coûts importants tant pour le patient que pour l'établissement de santé [7, 8]. La modification de la surface de l'implant par le dépôt de films minces, tels que le dioxyde de zirconium (ZrO_2), le dioxyde de titane (TiO_2) ou le dioxyde d'hafnium (HfO_2), représente une stratégie prometteuse pour renforcer à la fois la résistance à la corrosion en milieu physiologique et limiter l'adhésion bactérienne. Selon leur nature et leur composition, ces couches minces peuvent remplir un rôle protecteur, en ralentissant la dégradation de l'implant, ou un rôle fonctionnel, en favorisant par exemple l'adhérence au tissu osseux environnant.

Ces couches peuvent être obtenues par différentes techniques, notamment le procédé sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'électrodéposition, le dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons, la pulvérisation réactive DC pulsée, le dépôt en couche atomique assisté thermiquement (ALD), l'anodisation, la projection thermique et la pulvérisation magnétron. La morphologie et la structure des dépôts peuvent être ajustées en jouant sur les paramètres de dépôt, tels que la nature des gaz réactifs, la vitesse et la température de dépôt, la rotation du substrat ainsi que la tension de polarisation négative appliquée à ce dernier. Ces paramètres influencent directement les performances du revêtement, en particulier sa capacité à protéger dans un environnement corrosif [2].

Dans cette perspective, nous apportons une contribution significative au projet de recherche proposée par l'Équipe Plasmas & Applications du Centre de Recherche en Technologies Appliquées, axée sur les dépôts de TiO_2 et ZrO_2 . Enrichissant cette recherche, nous y participons par une analyse comparative approfondie des trois oxydes métalliques de la 4^e colonne du tableau périodique : le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde de zirconium (ZrO_2) et le dioxyde d'hafnium (HfO_2), dans le cadre de leur stratégie d'exploration scientifique. L'objectif principal est d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques et biologiques dans un contexte biomédical, en lien avec des applications potentielles telles que les implants orthopédiques, les dispositifs de fixation ou encore d'autres dispositifs implantables ou à usage médical. Tous les revêtements étudiés ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron RF. Bien que plusieurs travaux aient exploré ces oxydes séparément, rares sont les études qui proposent une comparaison directe entre eux, et encore moins dans le domaine biomédical. La plupart des comparaisons existantes relèvent d'autres domaines d'application, comme l'électronique ou le photovoltaïque. Par exemple, Woodley *et al.* [9] ont analysé les nanoparticules de TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 à l'échelle atomique pour étudier l'évolution de leur structure, de leur réactivité et de leur stabilité énergétique en fonction de la taille, ouvrant des perspectives en catalyse, en électronique et dans les dispositifs médicaux. De leur côté, Mazumder *et al.* [10] ont mené une étude théorique basée sur la méthode DFT avec le fonctionnel SCAN, comparant les propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques de TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 et SnO_2 , et mettant en évidence leur potentiel pour les applications optoélectroniques, notamment dans les cellules solaires. Kusano [11], quant à lui, a déposé les trois oxydes sur du verre par pulvérisation magnétron à différentes températures pour analyser

l'impact thermique sur leur structure et leur morphologie, sans toutefois étudier leur comportement biologique ou leur résistance à la corrosion. À l'inverse, Peron *et al.* [12] ont évalué les performances anticorrosion et la cytotoxicité de couches minces de TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 déposées par Atomic Layer Deposition (ALD) sur un alliage de magnésium (AZ31). Enfin, une revue menée par Nazarov *et al.* [13] compile les résultats de plusieurs études sur le comportement antibactérien de différents revêtements d'oxydes métalliques, comme TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , MgO , HfO_2 et ZrO_2 , soulignant leur intérêt dans les applications antimicrobiennes.

Le présent travail se distingue par son originalité. Il propose une étude comparative rigoureuse, dans un contexte biomédical, des propriétés clés de ces trois oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2), tous issus de la même famille chimique, déposés par une technique identique. Cette démarche intégrée, allant de la caractérisation structurale jusqu'au test antibactérien, en passant par l'évaluation de la résistance à la corrosion en milieu physiologique agressif, ouvre la voie à une meilleure sélection de matériaux adaptés à chaque type d'application biomédicale.

Ce manuscrit s'articule autour des trois grandes étapes ayant structuré ce travail de recherche. Il est ainsi divisé en trois chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Le premier chapitre présente le contexte général de l'étude. L'état de l'art que nous avons mené expose les notions essentielles liées aux biomatériaux, tout en introduisant les trois oxydes métalliques étudiés — le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde de zirconium (ZrO_2) et le dioxyde d'hafnium (HfO_2). Leurs principales propriétés physico-chimiques y sont décrites, ainsi que les différentes techniques et étapes nécessaires à leur dépôt en couches minces, avec un accent particulier sur la pulvérisation cathodique magnétron RF.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental mis en œuvre dans cette étude, ainsi qu'à la présentation détaillée des techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés des films déposés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus. Il traite de l'influence de la nature chimique des dépôts (TiO_2 , ZrO_2 ou HfO_2) sur leurs propriétés, dans une optique d'identification du matériau le plus adapté aux applications biomédicales.

Enfin, ce manuscrit se conclut par une synthèse des principaux résultats et par la présentation de quelques perspectives de recherche pour la suite.

Références:

- [1] H. Ananth, V. Kundapur, H. S. Mohammed, M. Anand, G. S. Amarnath, and S. Mankar, "A Review on Biomaterials in Dental Implantology," *Int. J. Biomed. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 113–120, Sep. 2015.
- [2] H. Zegtouf, *Synthèse et étude de multicouches à base d'oxyde de zirconium par pulvérisation magnétron : Application biomédicale*. These de doctorat USTHB. 2021.
- [3] Y. Oshida, "Chemical and Electrochemical Reactions," *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 1st ed., Elsevier, pp. 25–78. S, 2007.
- [4] K. Tiwari, J. Adhikary, T. B. Singh, and R. Singh, "Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 3, pp. 1298–1304, Dec. 2008.
- [5] N. R. Patel and P. P. Gohil, "A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance," *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* vol. 2, pp. 91–101, 2012.
- [6] G. Anivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, "Biomedical implants: corrosion and its prevention—A review," *Recent Pat. Corros. Sci.* vol.2, pp. 40–54, 2010.
- [7] K. M. Kruszewski, L. Nistico, M. J. Longwell, M. J. Hynes, J. A. Maurer, L. Hall-Stoodley, and E. S. Gawalt, "Reducing Staphylococcus aureus biofilm formation on stainless steel 316L using functionalized self-assembled monolayers," *Materials Science and Engineering: C, Materials for Biological Applications*, vol. 33, no. 4, pp. 2059–2069, May 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.023.
- [8] Y. Lu, W.-j. Cai, Z. Ren, and P. Han, "The role of staphylococcal biofilm on the surface of implants in orthopedic infection," *Microorganisms*, vol. 10, no. 10, p. 1909, Oct. 2022, doi: 10.3390/microorganisms10101909.
- [9] S. M. Woodley, S. Hamad, J. A. Mejías, and C. R. A. Catlow, "Properties of small TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 20, pp. 1927–1934, 2006, doi: 10.1039/b600662k.
- [10] J. T. Mazumder, R. Mayengbam, and S. K. Tripathy, "Theoretical investigation on structural, electronic, optical and elastic properties of TiO₂, SnO₂, ZrO₂ and HfO₂ using SCAN meta-GGA functional: A DFT study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 254, p. 123474, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123474.
- [11] E. Kusano, "Homologous substrate-temperature dependence of structure and properties of TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ thin films deposited by reactive sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, no. 5, p. 051509, 2019, doi: 10.1116/1.5117131.
- [12] M. Peron, S. Cogo, M. Bjelland, A. Bin Afif, A. Dadlani, E. Greggio, F. Berto, and J. Torgersen, "On the evaluation of ALD TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ coatings on corrosion and cytotoxicity performances," *J. Magnes. Alloy*, vol. 10, no. 7, pp. 1895–1907, 2022, doi: 10.1016/j.jma.2021.03.011.
- [13] D. Nazarov, L. Kozlova, E. Rogacheva, L. Kraeva, and M. Maximov, "Atomic Layer Deposition of Antibacterial Nanocoatings: A Review," *Antibiotics*, vol. 12, no. 12, p. 1656, 2023, doi: 10.3390/antibiotics12121656.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique.

I. Chapitre 01 : Etude bibliographique

I.1. Les biomatériaux :

Un biomatériau correspond à un matériau conçu artificiellement et destiné à être intégré dans le corps humain sous forme d'implants ou de dispositifs médicaux. Il est conçu pour interagir avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques afin de remplir une fonction précise, que ce soit pour traiter, modifier ou remplacer un tissu, tout en évitant une réaction de rejet. Pour être utilisé dans ce domaine, un matériau doit répondre à divers critères, notamment la biocompatibilité et l'ostéo-intégration [1].

La définition du biomatériau par le National Institutes of Health (NIH) est : « Toute substance (autre qu'un médicament) ou combinaison de substances d'origine synthétique ou naturelle, qui peut être utilisée pendant n'importe quelle période de temps, comme un tout ou une partie d'un système qui traite, augmente ou remplace un tissu, un organe ou une fonction du corps» [5]. À l'origine, le terme "biomatériau" désignait uniquement les matériaux utilisés dans les dispositifs médicaux. Aujourd'hui, il englobe aussi bien des matériaux synthétiques que naturels, contribuant à la santé humaine. Le choix d'un biomatériau repose sur sa compatibilité avec le tissu hôte et sa capacité à conserver son intégrité structurelle tout au long de son utilisation [6].

Le secteur des biomatériaux connaît une croissance significative, avec une augmentation considérable, cette évolution s'explique par plusieurs facteurs, notamment le vieillissement de la population qui entraîne un recours accru aux implants [3]. Toutefois, il arrive que ces matériaux ne soient pas parfaitement tolérés par l'organisme ou qu'ils subissent des défaillances, compromettant ainsi leur fonction initiale [4].

Depuis les années 1960, les biomatériaux ont évolué en quatre générations. La première visait uniquement à offrir un support inerte pour remplacer un tissu. La deuxième introduisait des surfaces bioactives pour améliorer l'intégration, mais a parfois causé des complications. La troisième génération a donc misé sur des matériaux biodégradables, plus sûrs à long terme. Enfin, la quatrième génération regroupe des biomatériaux dits intelligents, capables de stimuler activement la régénération des tissus. Le choix du biomatériau dépend toujours de son usage et de son site d'implantation [4]. Les applications des biomatériaux vont des prothèses (par exemple, implants de hanche et valvules cardiaques artificielles) à la régénération tissulaire, aux dispositifs médicaux [6].

I.1.1. Applications et propriétés des biomatériaux :

Les domaines d'applications des biomatériaux sont très vastes, la figure I.1 montre les différentes zones du corps humain où des biomatériaux peuvent être implantés à des fins médicales.

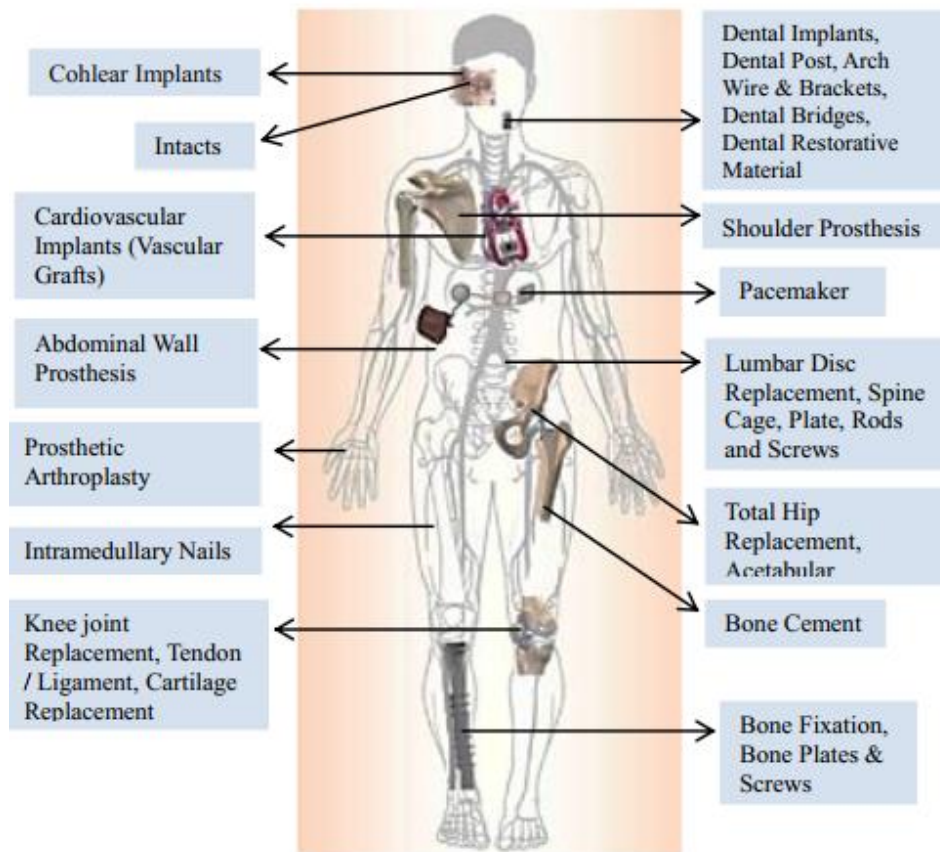


Figure I.1: Implants dans l'anatomie humaine [5].

La caractérisation d'un biomatériau se décline principalement selon trois notions : la biocompatibilité, la biointégration et la biofonctionnalité [16, 17, 18] :

➤ **La biocompatibilité :**

Désigne la capacité d'un matériau à ne pas provoquer de réaction indésirable de l'organisme, que ce soit par son contact direct ou à travers ses produits de dégradation. Cette caractéristique est liée aux propriétés chimiques du matériau ainsi qu'à sa résistance à la corrosion dans l'environnement où il est implanté. La caractérisation de la biocompatibilité d'un matériau métallique consiste principalement à évaluer la quantité et la toxicité des produits de corrosion (oxydes, ions) qui sont formés durant sa période d'utilisation.

➤ **La biointégration :**

Caractérise l'aptitude du matériau à être colonisé par des cellules vivantes. Elle dépend peu du matériau en tant que tel, mais plus de son état de surface, notamment sa rugosité. De nombreux traitements de surface peuvent être utilisés pour l'augmenter comme le dépôt d'oxydes ou de nitrures.

➤ **La biofonctionnalité :**

C'est la capacité du matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été implanté ; elle dépend beaucoup des propriétés mécaniques du biomatériau utilisé (faibles modules proches de celui de l'os remplacé, pour minimiser la résorption osseuse), et une excellente résistance à l'usure pour limiter la génération de débris d'usure.

I.1.2. Classe des biomatériaux :

Différents classes de matériaux existent, leur choix dépendant de leurs propriétés et de l'objectif de l'application, comme illustré par la figure I.2 ci-dessous. Les biomatériaux se répartissent en quatre grandes catégories :

- Les métaux.
- Les céramiques.
- Les polymères.
- Les composites.

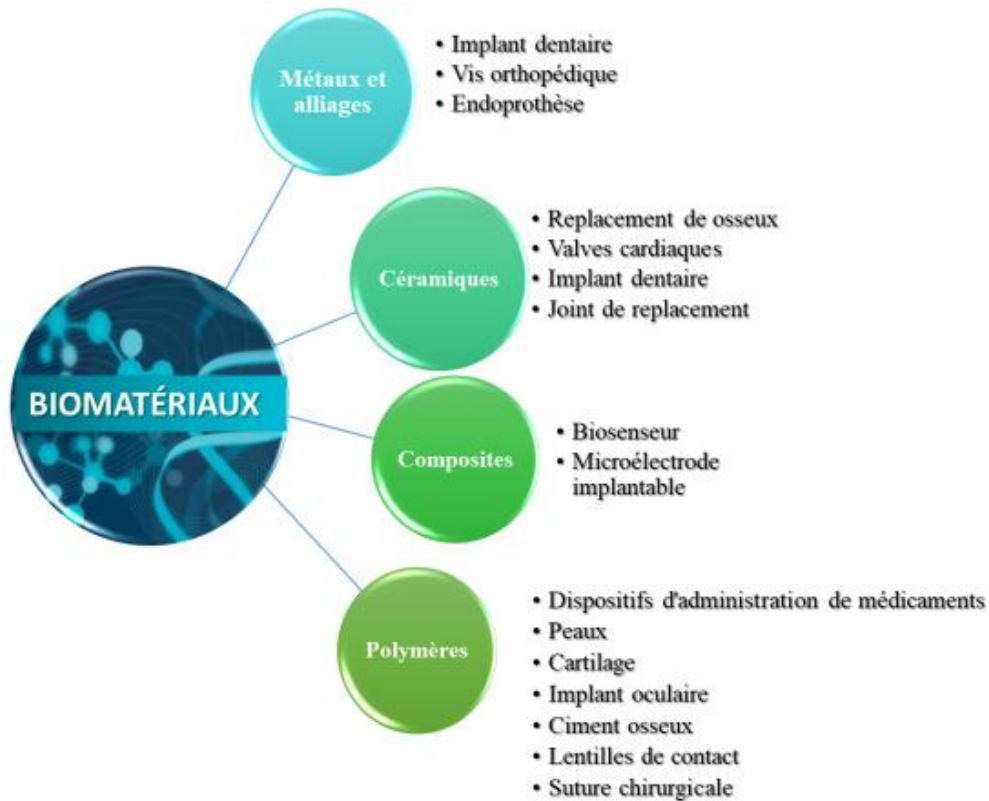


Figure I.2 : Les classes des biomatériaux et leurs applications [6].

I.1.2.1. Les métaux et leurs alliages :

Les matériaux métalliques sont utilisés en implants médicaux depuis le XIX^e siècle, principalement pour réparer les os longs. Leur usage s'est réellement développé après l'introduction de la chirurgie aseptique par Lister dans les années 1860, permettant l'essor de dispositifs métalliques temporaires ou permanents en chirurgie orthopédique [7].

Les métaux se caractérisent par leur température de fusion élevée, leur bonne conductivité, leur malléabilité et leur structure cristalline. Cependant, à l'état pur, leurs propriétés peuvent poser problème : toxicité (cuivre, plomb), sensibilité à la corrosion (fer), trop grande malléabilité (or) ou effets biologiques indésirables (zinc). Aujourd'hui, seul le titane pur est utilisé, grâce à sa bonne adhérence osseuse et ses qualités mécaniques [4].

Les alliages, composés d'un métal principal et d'éléments secondaires, offrent de meilleures propriétés, notamment une résistance accrue à la corrosion [4]. Les premiers biomatériaux métalliques étaient des aciers inoxydables, suivis des alliages cobalt-chrome et nickel-chrome,

réputés pour leur inertie physiologique due à une couche de passivation. Néanmoins, la libération d'ions métalliques reste un risque, pouvant entraîner des effets secondaires pour l'organisme [8].

I.1.2.2. Les polymères :

Les polymères ont été introduits comme biomatériaux dans les années 1950 et constituent aujourd'hui la deuxième catégorie la plus utilisée sur le marché [4]. Ce sont de longues chaînes de monomères liées par des réactions de polymérisation (addition ou condensation), et l'organisation de ces chaînes influence les propriétés finales du matériau [9]. Bien que les polymères soient généralement amorphes, certaines conditions de synthèse permettent d'obtenir des formes semi-cristallines, modifiant ainsi leur comportement [4].

Les polymères utilisés comme biomatériaux sont en grande majorité des substances organiques synthétiques. Leurs propriétés macroscopiques s'apparentent à celles de composants biologiques comme les lipides ou les protéines. Ils se distinguent par leur facilité de mise en forme et leur diversité d'applications : chirurgie plastique, artères artificielles, fils de suture biodégradables, etc. Mais quel que soit le type de polymère, il doit répondre à des critères stricts de bio-fonctionnalité, notamment l'absence de monomères toxiques ou d'impuretés, la stabilité thermique et mécanique, la possibilité de stérilisation, et une constance entre lots [3]. Ils sont classés en trois catégories : polymères d'origine naturelle (ex. : latex, cellulose), polymères synthétiques (ex. : polyéthylène, téflon), et polymères semi-synthétiques, issus de la modification de polymères naturels (ex. : nitrocellulose, caoutchouc vulcanisé) [10].

Grâce à leur légèreté, leur élasticité modulable et leur similitude avec les tissus biologiques, ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines biomédicaux : orthopédie, chirurgie cardiovasculaire, dentaire et ophtalmologie [11].

I.1.2.3. Les céramiques :

Les céramiques sont des matériaux inorganiques non métalliques, composés de plusieurs éléments métalliques et non métalliques. Elles peuvent être sous forme amorphe, comme le verre, ou cristalline, comme la porcelaine. Dans les structures amorphes, les atomes sont disposés de manière aléatoire, ou parfois ordonnés sur de courtes distances, mais restent désordonnés à plus grande échelle. Les liaisons dans les cristaux céramiques sont à la fois ioniques et covalentes. Ces liaisons fortes sont responsables de la grande stabilité des céramiques, ce qui leur confère des propriétés très utiles telles que la dureté, une élasticité élevée, ainsi qu'une résistance à la chaleur et aux attaques chimiques. Cependant, les céramiques sont fragiles et se fracturent facilement, plutôt que de subir une déformation plastique. Elles peuvent être opaques ou transparentes. Une autre propriété importante des céramiques est leur capacité à isoler thermiquement et électriquement [9].

L'augmentation de l'utilisation des céramiques comme biomatériaux s'explique par leur biocompatibilité, leur résistance à la corrosion et à la compression, leur faible conductivité thermique et électrique [4].

Les céramiques peuvent être divisées en deux groupes : les céramiques inertes telles que l'alumine Al_2O_3 , la zircone ZrO_2 ; présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression, couplées à une inertie biologique, et les matériaux à base de carbone. Et les céramiques bioactives comme l'hydroxyapatite (HA), les phosphates

tricalciques et les bioverres, La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel [3, 4].

Le tableau I.1 présente les propriétés typiques de certaines céramiques et verres :

Tableau I.1: Propriétés typiques de certaines céramiques et verres [12].

Matériaux	Gravité spécifique (g/cm ³)	Module de Young (GPa)	Résistance à la compression (MPa)	Module de rupture (MPa)	Constante (exposant de temps) (n)
Alumine (Al ₂ O ₃)	3.9	380	3000	300–400	10
Zircone (ZrO ₂)	5.6	200	2000	200–500	10
TiO ₂	3.9 - 4.05	230-288	660 – 3675	140-441	-
Vitrocéramique (Bioglass®)	~2.8	~100	~1000	~100	10
Hydroxyapatite Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	3.15	100~200	~1000	<100	10
Titanate de baryum (BaTiO ₃)	6.02	~50	486	–	–
Quartz (SiO ₂)	2.65	310	–	–	–
Diamant	3.52	1050	5000	–	–
Graphite	1.6~2.1	10	20	10	–
Verre sodocalcique	2.48	74	1000	50	10
Verre borosilicaté	2.23	65	1200	55	10
Porcelaine	2.3-2.5	70	350	45	–
Carbure de silicium	3.2	410	2000	200–500	40
Nitrure de silicium	3.2	310	1200	300–850	40

I.1.2.4. Les composites :

Les composites sont le résultat de la combinaison de deux ou plusieurs matériaux différents, dans le but d'obtenir un biomatériau aux propriétés mécaniques ou bioactives supérieures à celles des matériaux individuels. Par exemple, en combinant la zircone avec de l'hydroxyapatite (HA), on améliore les propriétés mécaniques de la zircone tout en facilitant l'adhésion au tissu osseux grâce à la HA [13]. Un autre exemple est la combinaison de polymères et de HA pour obtenir un matériau biocompatible, bioactif et présentant des propriétés mécaniques proche de l'os [14].

I.2. Matériaux étudiés :

I.2.1. Le dioxyde de zirconium ZrO₂ :

Le zircon est connu comme pierre précieuse depuis l'Antiquité. Le nom du métal, le zirconium, vient de l'arabe Zargon (signifiant "doré"), lui-même dérivé de deux mots persans : Zar (or) et Gun (couleur). La zircone, qui est le dioxyde de zirconium (ZrO₂), a été identifiée comme telle en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, après analyse du produit issu du chauffage de certaines pierres précieuses [19]. La zircone pure se présente sous

forme de poudre blanche, avec un point de fusion d'environ 2710 °C (± 35 °C). C'est une céramique généralement opaque, se caractérise par une très grande résistance à la rupture et à la fissuration. Elle existe sous trois formes cristallines (ou polymorphes) : monoclinique, tétragonale et cubique [12].

I.2.1.1. Diagramme de phase de Zr-O :

La technologie nécessite un bon contrôle de la croissance et des propriétés de l'oxyde de zirconium ; les alliages de ce dernier sont utilisés dans des applications à haute température en raison de leur excellente résistance à la corrosion. Le diagramme de phase du système Zr-O représenté dans la figure I.3 montre une propriété remarquable de Zr, sa limite élevée de solubilité dans l'oxygène [20].

Le zirconium pur adopte une structure cristalline hexagonale compacte (hcp), appelée phase α , à des températures basses à intermédiaires. Lorsqu'on dépasse 1163 K, il passe à une structure cubique à bases centrées (bcc), correspondant à la phase β . Ces deux phases, α et β , ont la capacité de dissoudre des quantités importantes d'oxygène. La phase α peut en absorber entre 28,6 % et 35 %, tandis que la solubilité maximale en oxygène de la phase β atteint environ 10,5 % à haute température. En plus de ces deux phases, il existe également une phase ω à structure hexagonale, dite de type AlB_2 , qui devient stable sous des pressions comprises entre environ 2 et 35 GPa [20].

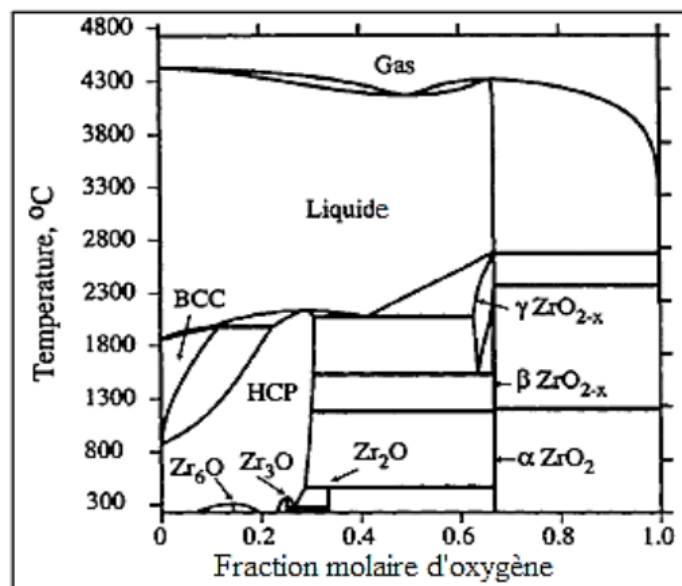


Figure I.3: Diagramme de phase binaire Zr-O [21].

Dans le système Zr-O, une série de sous-oxydes ZrO_x se forme lorsqu'on dissout davantage d'oxygène dans la phase α -Zr. D'après le diagramme de phase, l'oxygène peut se dissoudre dans le Zr jusqu'à atteindre une composition de $x = 1/2$. L'oxygène occupe alors des sites interstitiels octaédriques. À haute température, ces atomes d'oxygène se répartissent de façon désordonnée dans la structure. Mais à basse température, l'oxygène et les lacunes s'organisent de manière ordonnée, formant des structures avec une périodicité de type $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ perpendiculaire à l'axe c du réseau hcp du zirconium. Trois types de sous-oxydes stables à 0 K ont ainsi été identifiés pour $x = 1/6$, $1/3$ et $1/2$. Même en augmentant la température jusqu'à 600 K, ces ordres structurés persistent. Au-delà, ils disparaissent progressivement. Il existe aussi

une autre classe de sous-oxyde, appelée δ -ZrO, de composition monoxyde. Elle forme un composé bien défini avec une structure hexagonale similaire à la phase ω -Zr, où l'oxygène occupe des sites interstitiels. Quand on augmente encore l'oxygène, le matériau passe au ZrO_2 , qui possède plusieurs formes (polymorphes) selon la température. La forme cubique est stable à haute température, mais en refroidissant, des distorsions mènent à des formes tétragonale ou monoclinique. En plus des phases γ , β et α du ZrO_2 , certaines phases orthorhombiques apparaissent sous haute pression [12, 20].

I.2.1.2. Structure cristalline de la zircon :

La zircon (ZrO_2) cristallise principalement dans trois types de réseaux : monoclinique (m), cubique(c) et tétragonale (t) (figure I.4).

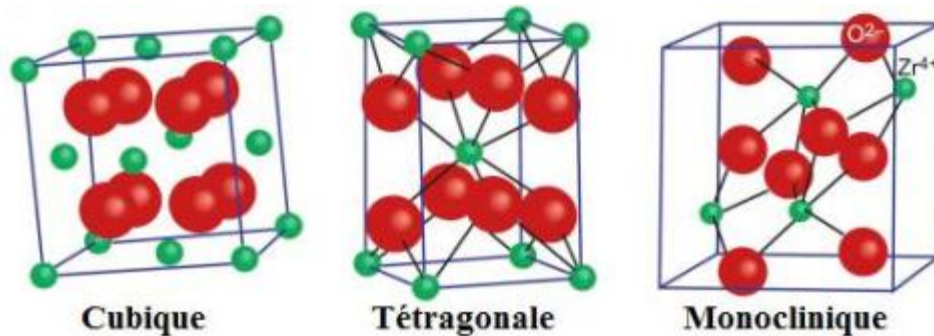


Figure I.4: Les structures des mailles de ZrO_2 [12].

Le Tableau I.2 résume les caractéristiques cristallographiques de la zircon [22, 23].

Tableau I.2: Données sur les 3 phases stables de la zircon (ZrO_2) [22, 23].

Structures cristallines	Monoclinique	Tétragonale	Cubique
Paramètres de maille (nm et °)	a : 0,53129 b : 0,52125 c : 0,51471 β : 99,218	a : 0,364 c : 0,527 β : 90	a : 0,5124
Température de transition (°C)	$T \leq 1170$	$1170 \leq T \leq 2370$	$2370 \leq T$
Masse volumique (g/cm^3)	5,56	6,1	5,83

➤ Zircon monoclinique :

Dans la zircon monoclinique, les ions Zr^{4+} sont coordonnés à sept ions O^{2-} occupant des sites tétraédriques. Trois oxygènes sont à une distance moyenne de 2,07 Å, les quatre autres à 2,21 Å, avec un angle caractéristique de 134,3°, nettement différent de l'angle tétraédrique idéal (109,5°). Cette phase dérive de la structure fluorine du CaF_2 , mais le faible rapport des rayons ioniques $\text{Zr}^{4+}/\text{O}^{2-}$ déforme cette structure pour la stabiliser à température ambiante. Ainsi, les paramètres cristallins a, b et c sont proches, et la phase monoclinique reste stable jusqu'à environ 1170 °C [12].

➤ **Zircone tétragonale :**

Dans sa phase tétragonale, la zircone présente une structure prismatique à base rectangulaire, où les ions Zr^{4+} sont coordonnés à huit ions O^{2-} de manière déformée : quatre à 2,065 Å dans un plan, et quatre autres à 2,455 Å formant un tétraèdre allongé perpendiculaire. Cette phase est stable entre 1 170 °C et 1 370 °C, avant de se transformer en phase cubique, dont elle est structurellement très proche [12].

➤ **Zircone cubique :**

La phase cubique de la zircone est stable à des températures supérieures à 2370°C, jusqu'à son point de fusion. Elle présente une structure de type fluorure, avec un paramètre de maille de 5,065. Dans cette phase, chaque ion Zr^{4+} est entouré de 8 ions oxygène, tandis que chaque ion oxygène est lié à 4 ions zirconium sous une forme tétraédrique. Quand elle est transparente, la zircone est utilisée comme substitut du diamant [12].

I.2.1.3. Transformation de phases de la zircone :

La transformation de phase de la zircone est de type martensitique et dépend de plusieurs facteurs : taille et forme des grains, nature et répartition des oxydes stabilisants, ainsi que des différences de dilatation thermique. À pression ambiante, la zircone pure adopte trois phases selon la température : monoclinique jusqu'à 1170 °C, tétragonale jusqu'à 2370 °C, puis cubique jusqu'à son point de fusion à 2680 °C (voir figure I.5). La transition inverse vers la phase monoclinique a lieu environ 100 °C sous 1170 °C [12]. Ces transformations sont accompagnées de variations de volume d'environ 3 à 5 %, traduisant un processus réversible [24].

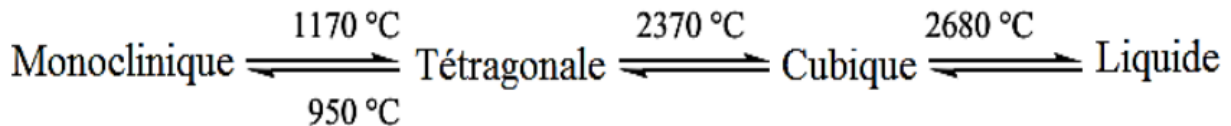


Figure I.5 : Transformation allotropiques de ZrO_2 [12].

I.2.1.4. Propriétés de la zircone :

➤ **Propriétés mécaniques :**

Les propriétés mécaniques de la zircone ont été caractérisées dans sa phase monoclinique pure. En revanche, les phases tétragonale et cubique, instables à température ambiante, ont été étudiées sous forme stabilisée à l'aide d'additifs comme les oxydes de calcium, d'yttrium ou de magnésium [25]. Dans sa phase monoclinique, la zircone présente un module de Young de 192 GPa et une dureté de 10,2 GPa, tandis que la phase tétragonale stabilisée atteint respectivement 228 GPa et 19,1 GPa [25].

➤ **Propriétés thermiques :**

La zircone se caractérise avantageusement par un coefficient de dilatation thermique relativement élevé, ainsi qu'une conductivité thermique relativement faible.

Le coefficient de dilatation thermique de la zircone (ZrO_2) à différentes directions cristallographiques est à : $7,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$; $b : 2,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$; $c : 1,26 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$ pour la phase monoclinique, et $a : 10,8 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$; $c : 13,7 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$ pour la phase

tétragonale. Ce matériau présente une conductivité thermique de 1,675 W/m.K à température de 100°C et 2,094 W/m.K à température de 1300°C [23].

➤ **Propriétés électriques :**

La zircone (ZrO_2) est très prisée en micro-électronique pour ses propriétés de high- κ , grâce à sa constante diélectrique élevée ($\epsilon > 20$) et sa large bande interdite ($E_g > 5$ eV), idéales pour l'isolation électrique à l'échelle nanométrique. De plus, la zircone cubique dopée (notamment avec CaO ou Y_2O_3) est couramment utilisée à haute température en raison de sa grande conductivité ionique, tandis que les phases tétragonale et monoclinique voient leur conductivité influencée par la pression partielle d'oxygène [23].

De manière générale, les propriétés des oxydes métalliques comme le ZrO_2 sont liées à leur structure cristalline. Pour des films minces, la constante diélectrique atteint 47 pour la phase tétragonale, 37 pour la cubique, et 11 pour la monoclinique. Un mélange tétragonale/cubique donne une valeur intermédiaire de 30. La bande interdite (E_g) varie entre 3,25 et 5,9 eV selon la méthode de dépôt, les dopants ou les défauts, mais la valeur la plus admise reste 5,0 eV (avec un niveau de conduction à -1,0 V et de valence à +4,0 V). La zircone cubique dopée à l' Y_2O_3 atteint une conductivité ionique de plus de 10^{-5} S/cm à 500 °C, et jusqu'à 10^{-1} S/cm au-delà de 1100 °C [12].

I.2.2. Le dioxyde de titane TiO_2 :

Le titane est un métal de transition appartenant à la colonne IV du tableau périodique. Il a été découvert en Angleterre par William Gregor en 1790, mais c'est en 1795 que Klaproth lui a donné le nom de titane [3].

Aujourd'hui, le titane et ses alliages sont largement utilisés dans plusieurs secteurs comme l'aéronautique, l'automobile, l'énergie, la construction navale, les équipements sportifs ou encore le domaine biomédical. Ce succès s'explique par la combinaison de plusieurs atouts : faible densité, excellente biocompatibilité, bonne résistance à la corrosion, sans oublier une plasticité correcte et de bonnes propriétés mécaniques. Ce qui rend la métallurgie du titane particulière, c'est d'abord sa structure cristalline, mais aussi le mécanisme de transformation allotropique qu'il subit. En effet, le titane présente deux structures cristallographiques distinctes selon la température. À basse température, il adopte la phase α , tandis qu'à haute température, il se transforme en phase β , cette transition se produisant à une température d'environ 882 °C [3].

Le dioxyde de titane (TiO_2) se trouve à l'état pur sous forme de rutil, d'anatase et de brookite, ou combiné à l'oxyde de fer dans l'ilménite (FeTiO_3). Ces cristaux présentent souvent des teintes variées dues aux impuretés, ce qui restreint leur usage aux pierres semi-précieuses. Son exploitation dans des applications optiques commence réellement vers 1920, grâce à un procédé utilisant l'ilménite traitée à l'acide sulfurique, suivi d'une calcination à 1000 °C permettant d'obtenir un TiO_2 pur, majoritairement sous forme d'anatase, avec des grains d'environ 0,2 μm . Dans les années 1960, un procédé plus écologique utilisant le chlore a été développé, permettant de traiter directement le rutil. Une calcination finale à 1400 °C fournit alors un TiO_2 essentiellement constitué de rutil. Les grains obtenus sont ensuite enrobés de silice ou d'alumine pour une utilisation comme pigments [26]. Environ 95 % du minerai extrait sert à la production de pigment, contre seulement 5 % pour la fabrication du métal [27].

I.2.2.1. Diagramme de phase de Ti-O :

Sous certaines conditions de pression et de température, l'oxyde de titane peut exister sous différentes formes allotropiques. Il fait partie de la grande famille des oxydes (figure I.6), caractérisés par une structure cristalline déformée de type CS. Le principal oxyde de cette famille est le TiO_2 , qui peut se présenter sous plusieurs formes cristallines telles que le rutile, l'anatase, la brookite, ainsi qu'un grand nombre de phases générées sous haute pression [28].

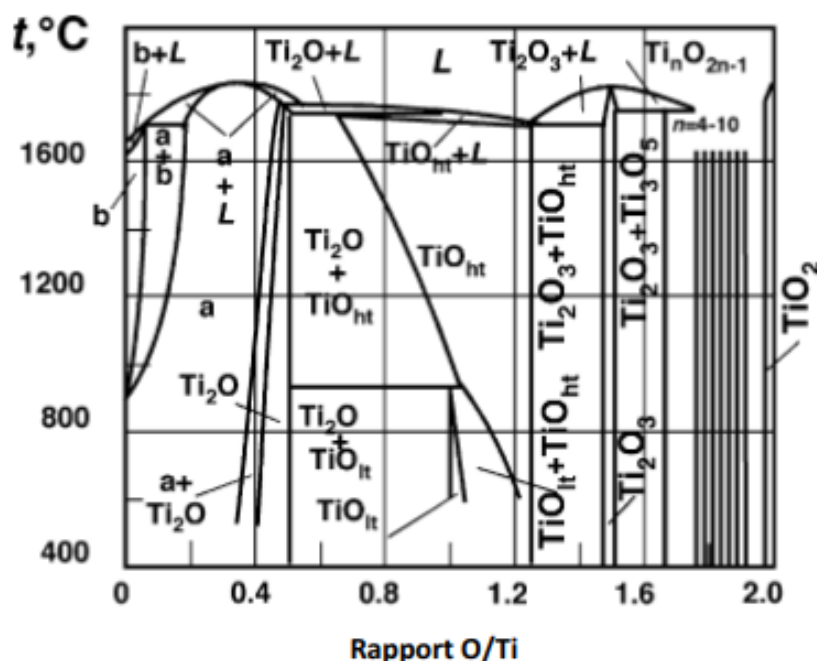


Figure I.6: Diagramme de phase du système Ti-O [28].

Ce diagramme de phase montre l'évolution des différentes formes oxydées du titane en fonction de la température et du rapport atomique oxygène/titane (O/Ti). Il met en évidence la complexité du système Ti-O, dans lequel plusieurs oxydes stables apparaissent selon les conditions thermiques et le degré d'oxydation. À faible teneur en oxygène, on observe des phases comme Ti_2O et TiO , parfois en coexistence avec du liquide (L). En augmentant le rapport O/Ti, d'autres composés intermédiaires apparaissent, notamment Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ou encore une série de phases appelées $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (phases de Magnéli), qui traduisent une structure cristalline plus complexe. À un rapport O/Ti égal à 2, on atteint le TiO_2 , forme la plus oxydée et thermiquement stable, principalement sous forme de rutile à haute température. Le diagramme distingue également des formes allotropiques selon la température, comme TiO_{lt} (low temperature) et TiO_{ht} (high temperature). Ce diagramme illustre clairement la richesse structurale des oxydes de titane et l'influence marquée des conditions thermodynamiques sur leur stabilité.

I.2.2.2. Structure cristalline du TiO_2 :

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe naturellement sous trois phases principales : l'anatase (découverte en 1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [28]. Ces trois phases sont illustrées à la figure I.7. À celles-ci s'ajoutent des formes plus rares, comme la phase bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et d'autres structures obtenues sous haute pression. Toutefois, seules les phases anatase et rutile

sont utilisées dans les applications fonctionnelles du TiO_2 . Bien qu'ayant la même composition chimique, ces phases diffèrent par leur structure cristalline [26].

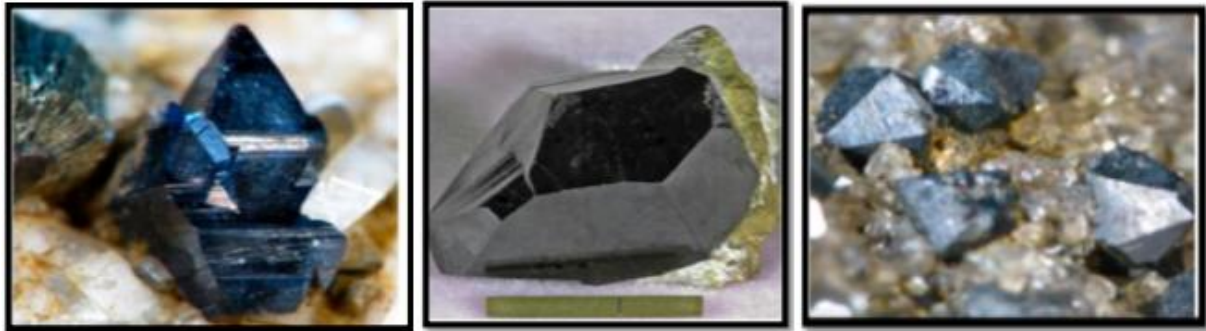


Figure I.7: Les trois phases respectivement : anatase, rutile, brookite [27].

➤ L'anatase :

L'anatase a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances moyennes Ti-O ($1,917 \text{ \AA}$) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et de la brookite [26, 27]. Ses paramètres de maille sont : $a=b=3,785 \text{ \AA}$; $c=9,514 \text{ \AA}$ [27].

La maille de l'anatase comprend huit molécules (figure I.8), chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistant et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane [26]. Le plan le plus favorisé par cette structure cristalline est (101) et sa masse volumique 3.89 g.cm^{-3} [28].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Elle est également moins abrasive que le rutile. La phase anatase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile [26].

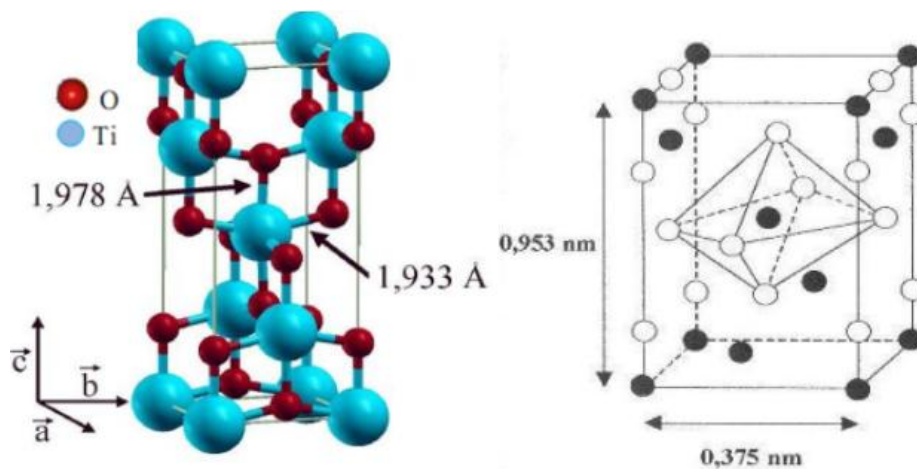


Figure I.8: La structure cristalline de l'anatase [26, 28].

➤ **Le rutile :**

Le rutile est un minéral composé principalement de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il fut découvert en 1803 par Wener en Espagne [28].

Le rutile est la phase la plus stable du dioxyde de titane (TiO_2), formée à haute température. Synthétisé et commercialisé depuis 1941, il possède une structure cristalline dans laquelle les cations occupent un réseau tétraédrique, entourés d'octaèdres d'oxygène. Chaque octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe (001) ainsi qu'un sommet avec un octaèdre adjacent (figure I.9). Bien que le rutile soit un isolant, l'introduction de petites quantités de Ti^{3+} peut induire une conductivité électrique, notamment par des interactions cation–cation ou via des ponts Ti^{3+} –anion– Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti–O, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti–Ti. Par ailleurs, la transformation de la phase anatase vers le rutile a lieu entre 875 K et 1000 K, selon les conditions de préparation, ce qui permet au TiO_2 de cristalliser dans l'une ou l'autre des phases [26, 27].

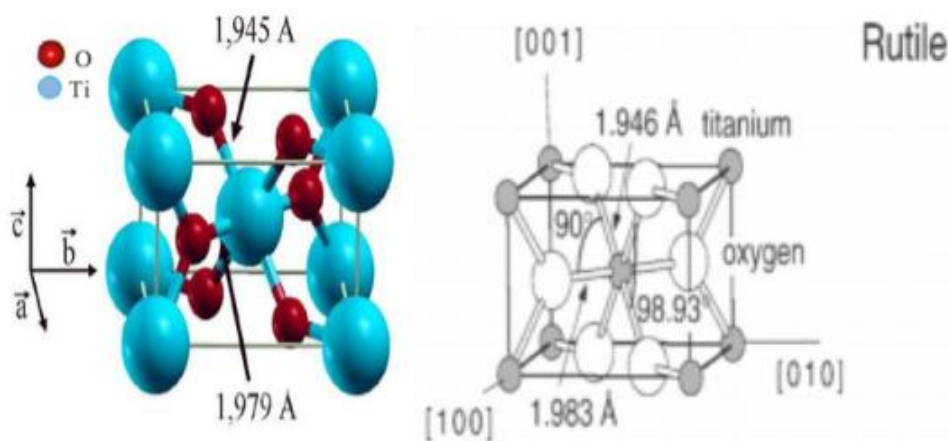


Figure I.9: La structure cristalline de la phase rutile [26, 28].

➤ **La brookite :**

La brookite se cristallise dans la structure orthorhombique, les paramètres sont : $a = 9,18 \text{ Å}$; $b = 5,447 \text{ Å}$ et $c = 5,145 \text{ Å}$. Cette structure est organisée en façon de l'octaèdre, l'atome de titane est au centre d'un octaèdre et les atomes d'oxygène dans le coin (voir figure I.10). L'élaboration de la brookite pure est très difficile à réaliser parce que l'énergie d'activation de cette phase est inférieure à l'énergie d'activation d'anatase et rutile. Le plan le plus favori par cette structure cristalline est le plan (210) et sa masse volumique est de 4.12 g.cm^{-3} [27, 28].

La brookite se forme à des températures plus basses que le rutile, mais au-delà d'environ 800 °C , elle se transforme en rutile. Elle possède des propriétés très similaires à ce dernier, notamment en termes de couleur, de dureté et de densité. Cette phase reste encore peu étudiée, et aujourd'hui, elle suscite un intérêt limité au sein de la communauté scientifique [26].

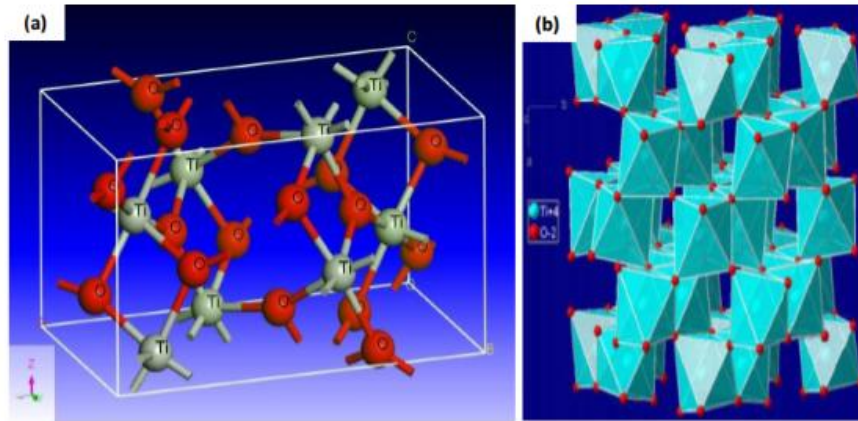


Figure I.10: La structure cristalline de la phase brookite [27, 28].

I.2.2.3. Transformation de phases du TiO_2 :

À haute température, le mécanisme de frittage et de transformation de l'anatase en rutile se déroule en plusieurs étapes (figure I.11). D'abord, les plus petites particules (a) fusionnent pour former des particules plus grosses (b). Il a été observé que les particules déjà de grande taille ne participent pas au frittage. La chaleur générée par ce processus exothermique entraîne alors la nucléation locale de la phase rutile (c). La conversion en rutile étant elle aussi exothermique, elle finit par provoquer la transformation complète de la particule en rutile (d) [28].

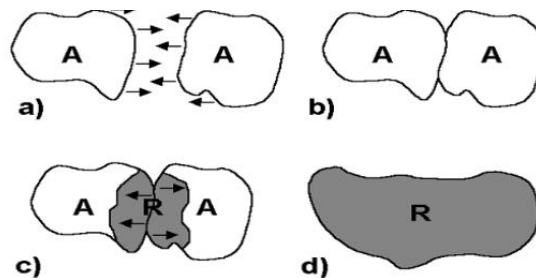


Figure I.11: le mécanisme de transformation de phase anatase - rutile à haute température (A : anatase, R : rutile) [28].

I.2.2.4. Propriétés du TiO_2 :

➤ Propriétés optiques :

Le dioxyde de titane (TiO_2) a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés à l'échelle nanométrique. Sous forme de film mince, il présente une excellente stabilité chimique, une grande transparence dans les régions visible et infrarouge du spectre, tout en étant absorbante dans l'ultraviolet [27].

Le TiO_2 est un semi-conducteur caractérisé par une large bande interdite (band gap). Les gaps des différentes phases – rutile, anatase et brookite – sont tous de nature indirecte, avec des valeurs respectives de 3,0 eV (411 nm), 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm). Ces valeurs correspondent à des transitions électroniques induites par des photons situés dans le domaine de l'ultraviolet [27, 28]. L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [27]. La figure I.12 illustre l'absorption du TiO_2 dans le domaine de l'ultraviolet.

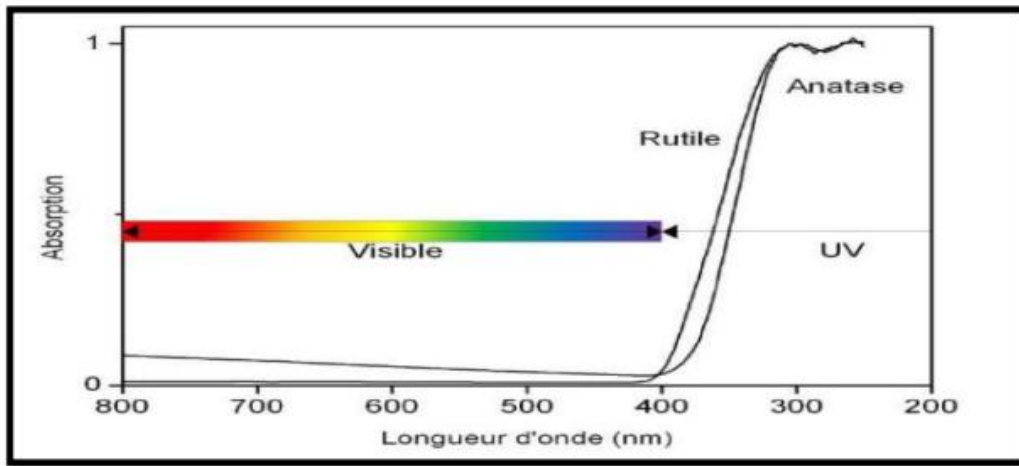


Figure I.12: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [27].

➤ Propriétés électroniques :

Le dioxyde de titane est classé parmi les semi-conducteurs à transition indirecte. Dans sa phase anatase, la bande de valence se divise en trois composantes (voir Figure I.13) : une liaison σ provenant principalement des orbitales $P\sigma$ de l'oxygène, une liaison π et une liaison $P\pi$ issues des orbitales $P\pi$ non liantes de l'oxygène. En revanche, la bande de conduction est essentiellement constituée des orbitales 3d du titane, en particulier des états d_{xy} [28].

Les structures cristallines distinctes des trois principales phases du TiO₂ (rutile, anatase et brookite) donnent lieu à des configurations électroniques différentes, ce qui se traduit par des bandes interdites de largeurs variables : 3,0 eV pour le rutile, 3,2 eV pour l'anatase et 3,1 eV pour la brookite. Ces valeurs expliquent la forte capacité d'absorption du TiO₂ dans la région des ultraviolets [28].

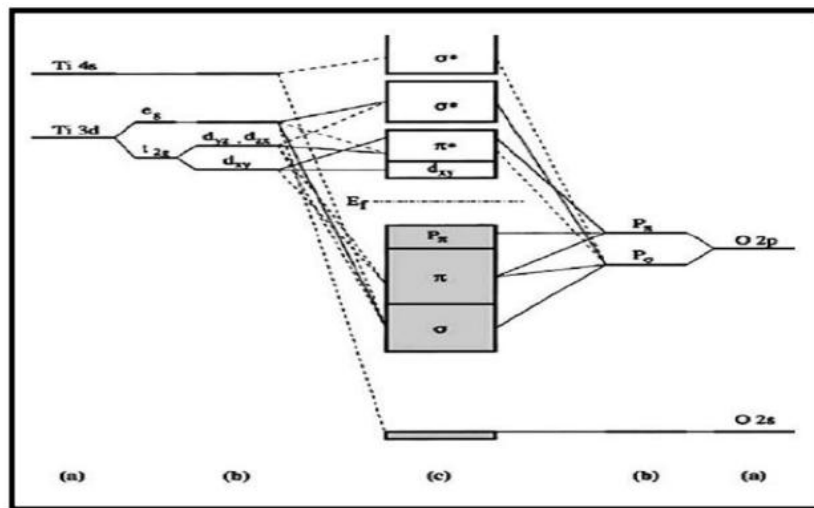


Figure I.13: Structure électronique schématique de TiO₂ anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interaction [28]

➤ Propriétés photo-catalytiques :

Ces dernières années, la photo-catalyse à semi-conducteurs utilisant du TiO₂ a été appliquée pour résoudre des problèmes environnementaux tels que la détoxification de l'eau et de l'air. Le

mécanisme général des réactions photo-catalytiques sur TiO_2 peut être expliqué à la figure I.14. Ce processus d'excitation crée un électron dans la bande de conduction et une vacance d'électron dans la bande de valence. Ces paires électron-trou générées par des photons peuvent soit se recombiner, soit participer à des réactions redox. La majorité des paires électron-trou générées par des photons se recombinent avec une dissipation de chaleur, car le taux de recombinaison est rapide et se produit en quelques nanosecondes. Certaines paires électron-trou réussissent à migrer vers la surface, où elles réagissent avec les accepteurs et les donneurs d'électrons adsorbés. La migration et les réactions de surface sont des processus lents, de dizaines de nanosecondes à quelques millisecondes. Les particules de dioxyde de titane modifiées ou dopées avec d'autres semi-conducteurs ou métaux ont des états métastables qui peuvent piéger les électrons, ce qui réduit les taux de recombinaison [29].

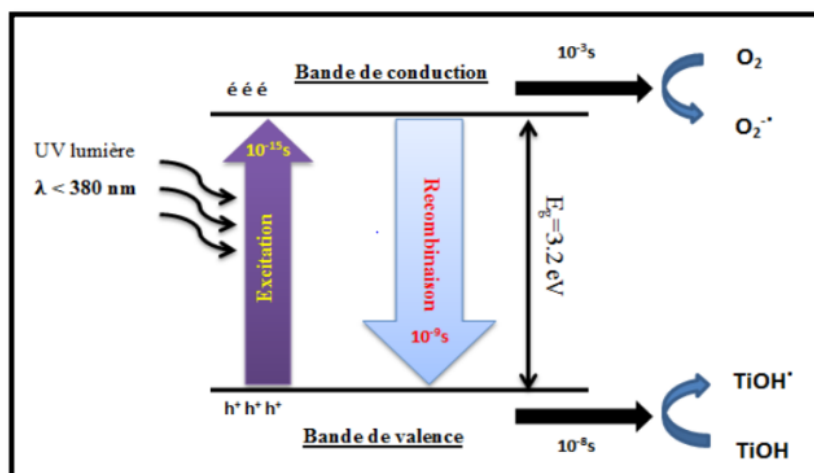


Figure I.14: Le mécanisme général des réactions photo-catalytiques sur TiO_2 [29].

I.2.3. Le dioxyde de hafnium HfO_2 :

Le hafnium (Hf) a été découvert et nommé en 1923 par D. Coster et G. Hevesy pendant leur recherche sur les minéraux à base de zirconium (Zr) par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). À la suite de cette découverte, J. A. M. Van Liempt a découvert l'existence du dioxyde d'hafnium (HfO_2) pendant son processus de fabrication de filaments de tungstène. Au milieu du 20^e siècle, des chercheurs ont essayé d'extraire le hafnium à partir des minéraux de Zr et ils ont retrouvé la présence de HfO_2 à travers diverses réactions chimiques [30].

I.2.3.1. Diagramme de phase du HfO_2 :

Le dioxyde d'hafnium (HfO_2), ou hafnie, possède une structure cristallographique iso-type de celle de la zircone (ZrO_2), ceci s'expliquant par la similitude entre hafnium et zirconium qui possèdent des rayons atomiques ($R_{\text{at}}(\text{Zr}) = 1,60 \text{ \AA}$ et $R_{\text{at}}(\text{Hf}) = 1,59 \text{ \AA}$) et ioniques ($R_{\text{ion}}(\text{Zr}) = 0,78 \text{ \AA}$ et $R_{\text{ion}}(\text{Hf}) = 0,79 \text{ \AA}$) très proches. Ainsi, HfO_2 possède également trois formes cristallographiques à pression atmosphérique (figure I.15) [31].

Le diagramme de phase binaire Hf–O présenté ci-dessous illustre les différentes phases stables en fonction de la température et de la fraction molaire d'oxygène. On y observe que l'oxyde d'hafnium (HfO_2) présente plusieurs phases cristallines selon la température : monoclinique en dessous de 2100 K, tétragonale entre 2100 K et 2793 K, et cubique au-delà de 2793 K. Ces transitions de phase sont typiques des oxydes métalliques à haute température. Du

côté du hafnium métallique, on distingue les phases α -Hf (hexagonale compacte) et β -Hf (cubique centrée), séparées par une transition vers 2000 K. À haute température, le système passe en phase liquide, puis gazeuse. Ce diagramme met en évidence l'impact direct de la température et de la teneur en oxygène sur la stabilité des différentes phases du système Hf–O, ce qui est crucial pour le contrôle des propriétés lors des procédés de dépôt ou de traitement thermique.

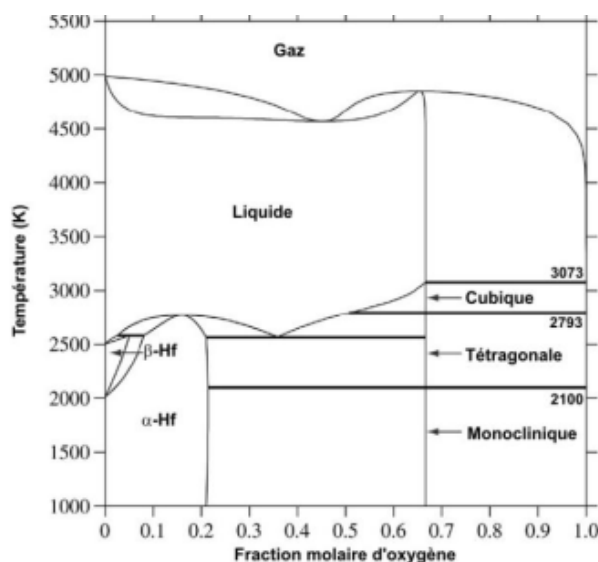


Figure I.15: Diagramme de phase binaire Hf-O [31].

I.2.3.2. Structure cristalline du HfO_2 :

Le dioxyde d'hafnium possède plusieurs types de réseau atomique sous forme cristalline. Il peut se cristalliser dans la phase monoclinique, orthorhombique, tétragonale ou cubique (figure I.16).

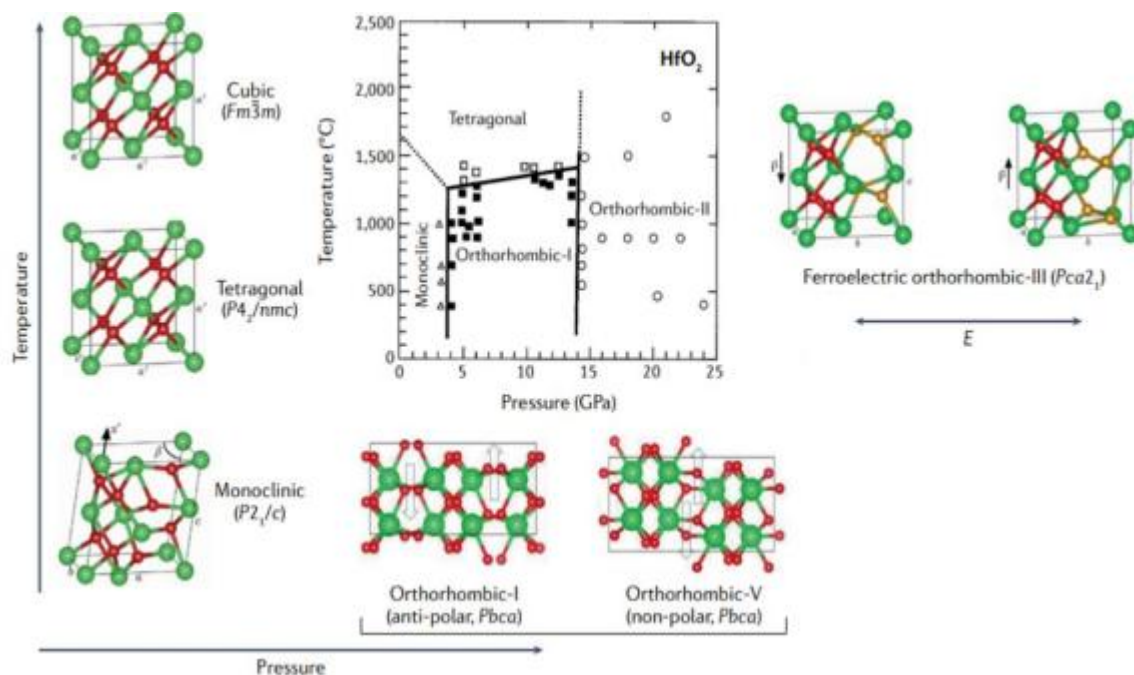


Figure I.16: Les structures cristallographiques du dioxyde de hafnium [30], les boules vertes représentent les atomes de hafnium tandis que les boules rouges représentent les atomes d'oxygène.

➤ **Structure monoclinique :**

Les données cristallographiques de HfO_2 sous forme monoclinique ont été révélées par S.Geller et E. Corenzwit en 1953 ; cette phase de HfO_2 est la plus stable [30]. Cette phase apparaît à basse température et se caractérise par des paramètres de maille : $a = 5,1126 \text{ \AA}$, $b = 5,1722 \text{ \AA}$, $c = 5,2948 \text{ \AA}$, avec un angle β de $99,18^\circ$ [31].

➤ **Structure tétragonale :**

Au-dessus de 2100°K , la structure devient tétragonale, avec comme paramètres $a = 3,5775 \text{ \AA}$ et $c = 5,1996 \text{ \AA}$ [31].

➤ **Structure cubique :**

Au-delà de 2793°K , et ce jusqu'à sa température de fusion (soit 3073°K), elle est cubique avec $a = 5,115 \text{ \AA}$ [31].

➤ **Structure orthorhombique :**

Le HfO_2 se met à adopter une phase orthorhombique anti-polaire quand la pression est augmentée jusqu'à 4 giga pascals (GPa). Cette phase ne devient prédominante qu'au-dessus de 10 GPa. De plus, une fois que la pression atteint 14,5 GPa, la phase orthorhombique devient non-polaire. Cette phase a été découverte en 2011 [30].

I.2.3.3. Transformation de phase du HfO_2 :

Le HfO_2 peut exister sous plusieurs phases, dont la nature dépend étroitement des conditions de dépôt. Il a été démontré que la température et la pression influencent fortement son comportement polymorphe. Les résultats présentés ci-après portent sur les transformations de phase en fonction de la température, à pression atmosphérique. Ces transformations sont illustrées dans la figure I.17.

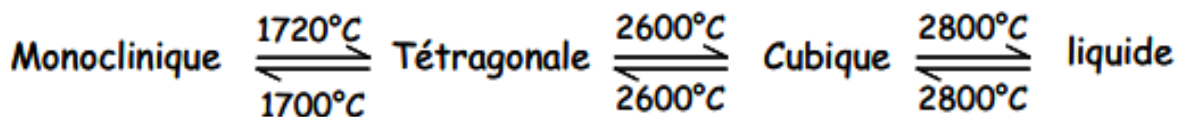


Figure I.17: Évolution des phases cristallines du HfO_2 avec la température à la pression atmosphérique [32].

Le passage de la phase tétragonale à la phase monoclinique dans le HfO_2 est de type martensitique. Ce type de transformation se fait entièrement à l'état solide, sans diffusion atomique, ce qui signifie que les atomes ne changent pas de place de manière significative. La composition chimique du matériau reste donc inchangée. Ce qui se modifie, c'est la structure du réseau cristallin, entraînant une transformation visible à l'échelle macroscopique : un léger changement de volume et un fort cisaillement, suivant un plan et une direction bien définis. Comme toute transformation martensitique, elle présente un phénomène d'hystérésis. Le passage d'une phase à une autre s'accompagne soit d'un dégagement de chaleur (transition exothermique), soit d'une absorption de chaleur (transition endothermique), selon le sens de la transformation [32].

Dans le cas du HfO_2 , la transformation martensitique s'accompagne de plusieurs phénomènes notables [32] :

- La phase tétragonale, stable à haute température, ne disparaît pas immédiatement lors du refroidissement. Elle peut subsister à température ambiante selon certaines conditions.
- On observe un changement brutal des paramètres de maille, lié à la nature anisotrope de la structure cristalline. Lors de l'expansion thermique, les paramètres a et c varient de manière significative, tandis que le paramètre b reste relativement stable.
- La transformation de phase ne se produit pas à une température fixe, mais s'étend sur une plage de températures.
- Le phénomène présente une forte hystérésis thermique : les températures de début et de fin de transformation sont différentes selon que le matériau est en phase de chauffage ou de refroidissement (voir figure I.18).
- Cette transition est également marquée par une augmentation du volume de la maille et l'apparition de contraintes de cisaillement internes.
- Comme toute transformation martensitique, elle se déroule sans diffusion atomique, avec une relation d'orientation bien définie entre les phases initiale et finale.
- Enfin, cette transformation est influencée par la taille des grains : en dessous d'une taille critique, la phase tétragonale peut être stabilisée même en dessous de la température normalement requise pour sa formation.

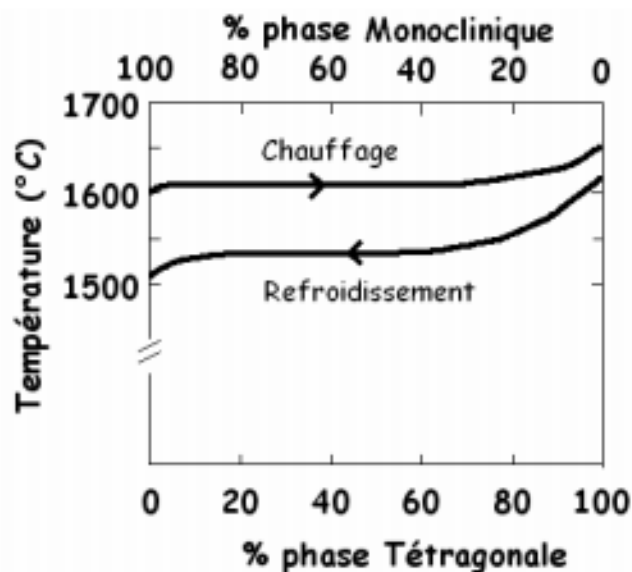


Figure I.18: Transformation de la phase monoclinique à tétragonale pour HfO_2 , évaluée par diffraction des rayons X à haute température [32].

La phase orthorhombique, moins bien référencée dans la littérature, est obtenue à haute pression. Cette pression serait supérieure à 20 GPa à température ambiante (figure I.19) [32].

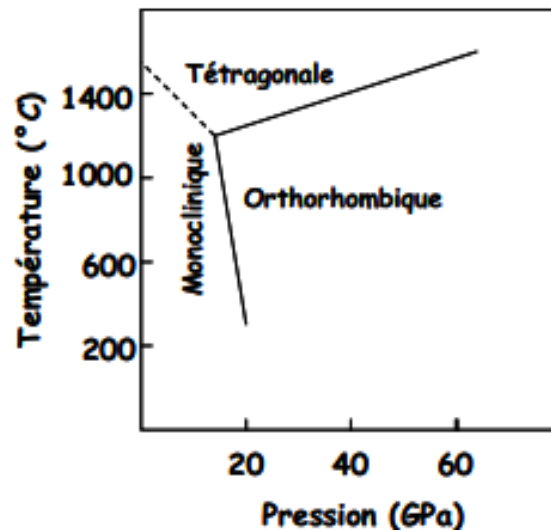


Figure I.19: Diagramme de phase (P, T) du HfO_2 [32].

I.2.3.4. Propriétés du HfO_2 :

Le dioxyde de hafnium (HfO_2) suscite un intérêt croissant depuis plusieurs années, notamment dans le domaine de la microélectronique, où il est envisagé pour les futures générations technologiques. Cet engouement se traduit par un nombre important de publications scientifiques. Ce matériau est particulièrement apprécié pour sa compatibilité avec les procédés à base de silicium, sa bonne stabilité thermique, ainsi que sa permittivité élevée, estimée entre 17 et 25 selon les sources. Sa densité théorique est de $9,68 \text{ g/cm}^3$. Toutefois, lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, une densité plus faible peut être observée, en fonction des conditions de dépôt [32].

➤ Propriétés Électriques :

Le dioxyde d'hafnium (HfO_2) est un excellent isolant électrique, possédant une large bande interdite dont la valeur se situe entre 5,3 et 5,6 eV. Cette bande interdite correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, où il peut alors circuler librement et participer au transport de charge électrique. Par ailleurs, le HfO_2 se distingue par une très forte permittivité diélectrique ($\kappa \approx 25$), bien supérieure à celle du dioxyde de silicium ($\kappa_{\text{SiO}_2} = 3,9$). Cette caractéristique en fait un matériau particulièrement attractif pour l'industrie des semi-conducteurs, où il est aujourd'hui utilisé comme couche diélectrique dans les transistors, remplaçant progressivement le SiO_2 . On le retrouve notamment dans les grilles de transistors MOSFET et dans les condensateurs des mémoires DRAM, où son constant diélectrique élevé permet d'améliorer les performances tout en réduisant les dimensions des dispositifs [30].

➤ Propriétés optiques :

Grâce à ses propriétés optiques, notamment sa transparence dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 2100 nm, le HfO_2 est souvent utilisé comme revêtement pour les vitrages à haute efficacité énergétique ou comme couche antireflet. Sa faible absorption dans l'infrarouge en fait également un bon candidat pour des applications de refroidissement passif. Des films minces de HfO_2 ont ainsi été intégrés dans des structures multicouches destinées à limiter l'échauffement des bâtiments. Ces avancées dans le domaine du refroidissement radiatif

passif montrent que le HfO_2 pourrait jouer un rôle clé dans le développement de dispositifs thermiques « intelligents », notamment pour la gestion thermique de petits satellites – un aspect central de ce travail de recherche [30].

➤ Propriétés thermiques :

En raison de son point de fusion très élevé (autour de 2800°C), on retrouve également le HfO_2 comme matériau réfractaire dans les thermocouples [30].

I.3. Méthodes d'élaborations des couches minces :

I.3.1. Les couches minces :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau que l'on dépose sur un autre matériau appelé « substrat » dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres à quelques micromètres, dont le but est de donner des propriétés particulières à la surface de ce substrat tout en bénéficiant de ses propriétés massives [36].

Avec la montée en puissance des technologies avancées, la nécessité de matériaux performants ne cesse de croître. Les couches minces apparaissent comme une solution efficace et souvent plus économique pour répondre à ces besoins. Contrairement aux matériaux massifs, elles présentent des propriétés physiques particulières, adaptables selon l'application. Aujourd'hui, il est possible de déposer des couches minces à partir de presque tous les matériaux, dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique, le revêtement décoratif, la protection contre l'usure ou encore la corrosion. On les retrouve dans une multitude d'équipements technologiques : montres, lunettes, CD, téléviseurs, dispositifs médicaux, ou encore composants électroniques. Leur croissance peut être maîtrisée à l'échelle atomique, permettant la fabrication de matériaux aux propriétés spécifiques. En jouant sur les paramètres de dépôt – comme la température ou l'énergie des particules – on peut influencer fortement la structure finale de la couche. Certaines structures cristallines complexes, difficiles à obtenir à l'état massif, peuvent ainsi être synthétisées plus simplement en couche mince, comme c'est le cas pour des films de type diamant obtenus à partir de graphite [37].

Il existe deux types de revêtements en couches minces [36] :

- **Les revêtements 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 revêtements fonctionnels** : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, microélectronique ou magnétique spécifique.

Tous les procédés d'élaboration sous vide des couches minces se font en trois étapes à partir d'une phase vapeur [36] :

- **Etape n°1** : production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- **Etape n°2** : transport de ces espèces de la source vers le substrat.

- **Etape n°3** : dépôt des espèces sur le substrat : la condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

I.3.2. Domaines d'application des couches minces :

Modifier la surface d'un matériau permet de combiner ses propriétés internes avec celles d'une couche superficielle adaptée. Cette couche peut être obtenue soit par transformation directe du substrat (traitement de surface), soit par ajout d'un nouveau matériau (revêtement). Ce type de modification confère au substrat des caractéristiques physico-chimiques supplémentaires, telles qu'une meilleure résistance à la corrosion ou une isolation électrique renforcée.

Historiquement, les premiers traitements de surface répondaient à des objectifs purement esthétiques comme la peinture, le dorage ou l'émaillage. Progressivement, des procédés plus techniques sont apparus en métallurgie, à l'image de la cémentation ou de la nitruration. Au fil du XXe siècle, les applications se sont étendues à des domaines de plus en plus spécialisés [38] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 60 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous formes de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflets dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats.

- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion).

- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

- **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.3.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces :

Les couches minces peuvent être déposées par de nombreux procédés. Les plus courants sont les procédés de dépôt chimiques (Chemical Vapor Deposition, CVD) ou physiques (Physical Vapor Deposition, PVD). Ces méthodes peuvent impliquer soit l'ajout d'un matériau sur la surface (superposition), soit une simple modification de la surface existante. La figure I.20 illustre différents types de procédés appartenant à ces deux catégories.

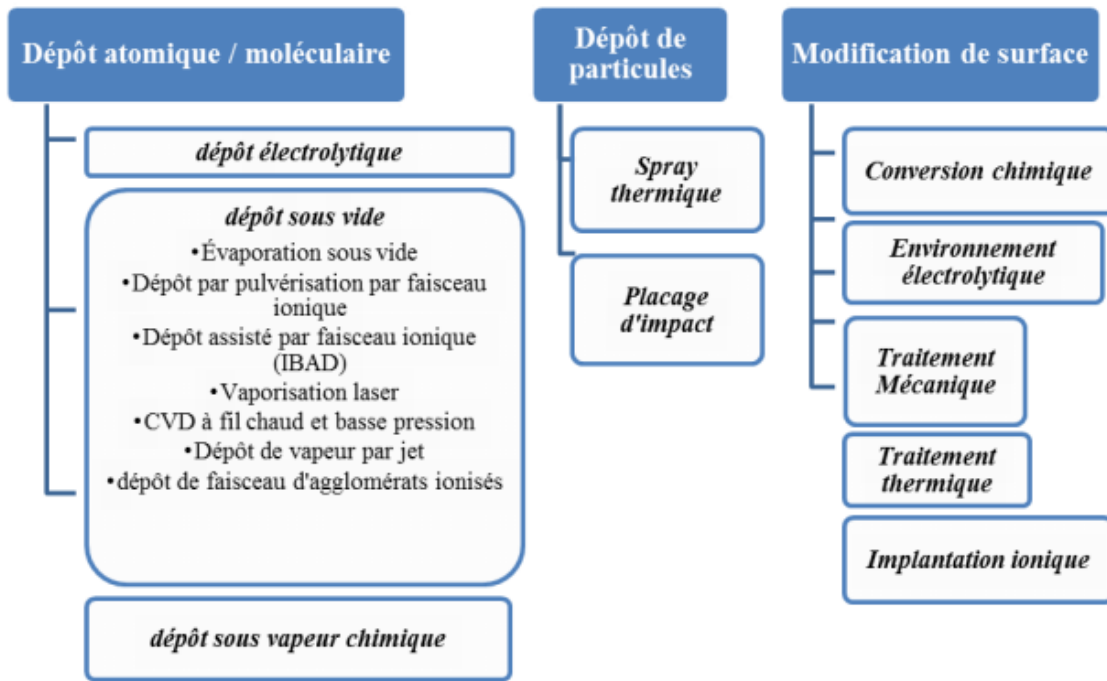


Figure I.20: Processus de dépôts [12].

Chaque procédé a ses avantages, ses inconvénients et ses applications. Dans certain cas, ces procédés de modification de surface peuvent être utilisés pour modifier la surface du substrat avant de déposer un film ou un revêtement [12].

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD fait appel à trois composantes (figure I.21) [34] :

- **Une source (la cible) :** C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz, ...) est concentré.
- **Un substrat :** C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.
- **Un milieu (plasma) :** C'est le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

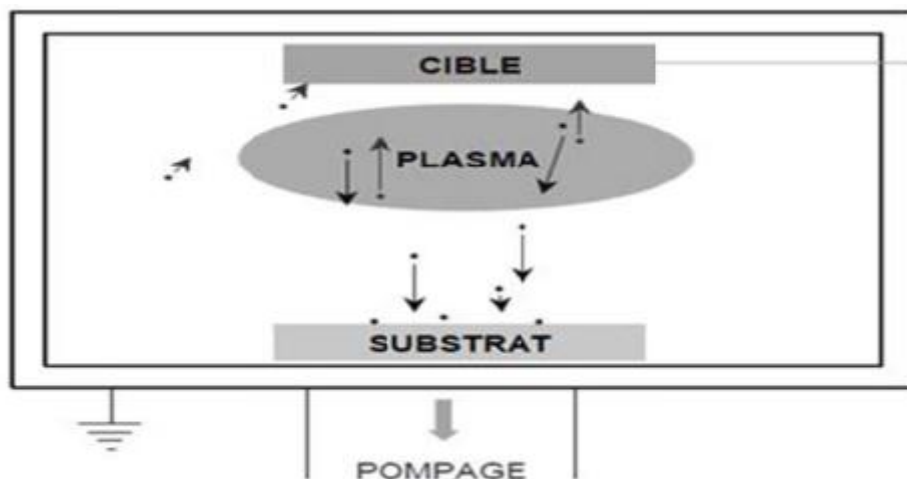


Figure I.21: Composants principaux de CVD et PVD [34].

On différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

CVD : il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule.

PVD : il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation) [34].

I.3.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Des gaz volatils (précurseurs) sont introduits dans la chambre de dépôt, où ils réagissent à la surface du substrat pour former le matériau de revêtement souhaité. Ce processus se déroule généralement à haute température, dans des conditions proches de l'équilibre thermique [39]. Une ou plusieurs réactions chimiques sont alors initiées, produisant un dépôt solide, tandis que les sous-produits gazeux sont évacués hors du réacteur [34].

Les étapes du procédé CVD sont indiquées sur la figure I.22 et résumées dans les séquences de dépôt suivantes [36] :

- Transport des réactifs à proximité du substrat.
- Diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
- Adsorption des réactifs sur la surface.
- Réaction chimique sur la surface.
- Migration sur la surface pour former des germes stables.
- Désorption des produits de réaction.
- Diffusion des produits volatils loin de la surface.
- Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.

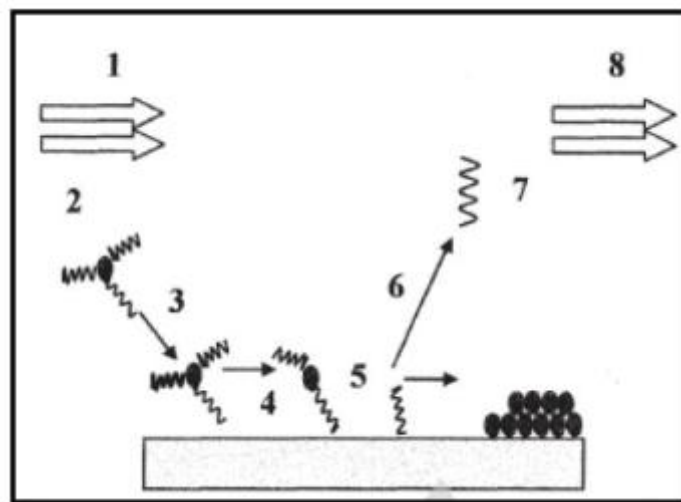


Figure I.22: Etapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [36].

La technique CVD a de nombreux autres noms et adjectifs qui lui sont associés, tels que l'épitaxie en phase vapeur (VPE) lorsqu'elle est utilisée pour déposer des films monocristallins, CVD métalorganique (MOCVD) lorsque le gaz précurseur est organométallique, CVD améliorée par plasma (PECVD) lorsque le plasma est utilisé pour induire ou améliorer la décomposition et la réaction, et CVD basse pression (LPCVD) lorsque la pression est inférieure à la pression ambiante [12].

Le procédé CVD présente certains avantages par la simplicité de son équipement et la possibilité de réaliser différents dépôts uniformes d'épaisseurs assez importante (5-30 μm). Cependant, ses inconvénients sont non-négligeables car il peut parfois présenter des couches poreuses et biphasées en plus des traitements à haute température qui sont mal adaptés aux pièces qui nécessitent une grande précision. Par ailleurs, un dépôt CVD peut provoquer l'augmentation de la rugosité et la décarburation du substrat [12, 38].

I.3.3.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Dans les procédés PVD, le matériau est vaporisé (sous vide) d'une source solide ou liquide et transporté vers le substrat, où il se condense pour former un film mince. Les procédés PVD peuvent être utilisés à des températures de substrat nettement inférieures à celles du procédé CVD, ce qui permet de réaliser des dépôts sur une gamme plus étendue de substrats, y compris des matériaux thermosensibles [39]. La figure I.23 illustre le principe de ce procédé.

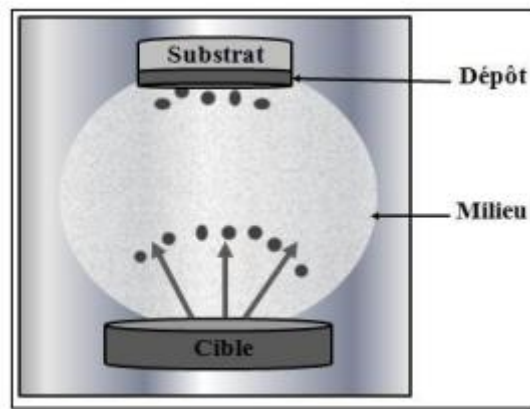


Figure I.23: Principe du procédé PVD [38].

Les procédés PVD sont utilisés pour déposer des films avec épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres à des milliers de nanomètres ; cependant ils peuvent également être utilisés pour former des revêtements multicouches, des dépôts de composition graduée et des dépôts très épais. Les substrats peuvent varier en taille de très grand comme les panneaux de verre utilisés pour le verre architectural. Les substrats peuvent avoir une forme allant de géométries plates à complexes telles que les bracelets de montres et les embouts d'outils. Les taux de dépôts PVD typiquement sont de 10 à 100 Å (1 à 10 nanomètres) par seconde [12].

Les dépôts physiques en phase vapeur se déroulent en quatre étapes [36] :

1. Évaporation : Pendant cette étape, la cible composée du matériau à déposer est bombardée par une source à haute énergie, par exemple un faisceau d'électrons ou d'ions. Les atomes sont ainsi délogés de la surface de la cible, ils sont « vaporisés ».

2. Transport : Ce processus désigne le transport des atomes « vaporisés » depuis la cible vers le substrat à revêtir et s'effectue généralement en ligne droite.

3. Réaction : Lorsque le revêtement se compose d'oxydes métalliques, de nitrures, de carbures ou autres, la cible se compose de métal. Les atomes du métal réagissent avec le gaz adéquat pendant la phase de transport.

4. Dépôt : Désigne le revêtement qui est déposé sur la surface du substrat.

La figure I.24 résume les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur :

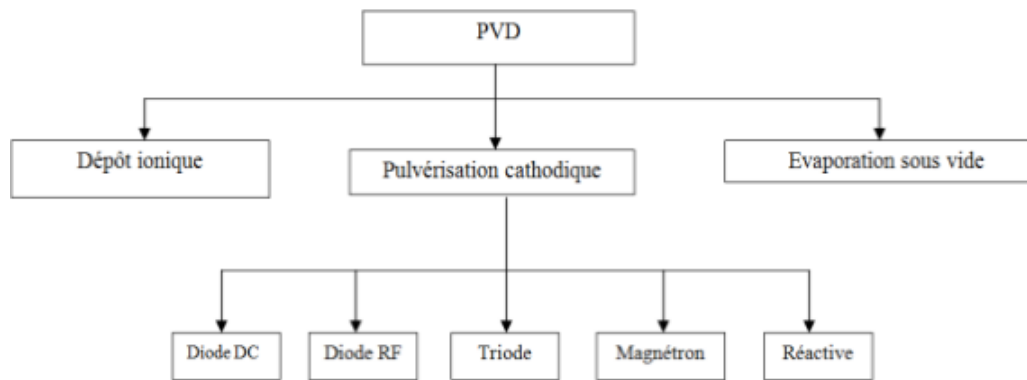


Figure I.24: Classification des dépôts par PVD [36].

I.3.4. La pulvérisation

La pulvérisation est une technique de dépôt qui consiste à projeter des particules arrachées à la surface d'une cible solide, en les transportant vers un substrat. Ce procédé repose sur la pulvérisation physique, un mécanisme non thermique dans lequel des ions énergétiques (issus d'un plasma) frappent la surface de la cible et en détachent des atomes ou des molécules [12].

En général, la distance entre la cible et le substrat est relativement courte, ce qui distingue ce procédé des autres techniques de dépôt sous vide. Lorsqu'on utilise la pulvérisation cathodique, les ions du plasma viennent bombarder la cible (placée sous vide), ce qui provoque l'éjection de particules qui vont se déposer sur le substrat. À basse pression (inférieure à 5 mTorr), ces particules suivent une trajectoire directe, sans subir de collisions. En revanche, à une pression plus élevée (entre 5 et 30 mTorr), elles interagissent davantage avec le gaz, ralentissent et se "thermalisent" avant d'atteindre le substrat. Le plasma, qui joue un rôle essentiel dans cette technique, peut être localisé près de la surface de la cible ou bien occuper tout l'espace entre la cible et le substrat. Quant à la cible elle-même, elle peut être constituée d'un matériau pur, d'un alliage, d'un mélange ou encore d'un composé. Cette diversité permet de produire une large gamme de couches minces, y compris des matériaux complexes comme le nitrure de titane (TiN) ou le nitrure de zirconium (ZrN), souvent obtenus par pulvérisation réactionnelle en ajoutant un gaz réactif dans le plasma [40].

I.3.4.1. Principe de la pulvérisation magnétron RF :

Un système de pulvérisation magnétron est un dispositif technologique utilisé pour déposer des couches minces à partir d'un matériau cible, grâce à un plasma généré par une décharge magnétron. Ce système repose sur la création de champs électrique et magnétique croisés, juste au-dessus de la cathode (où est fixée la cible). Lorsqu'une tension est appliquée entre la cathode et l'anode, une décharge lumineuse s'établit. Les électrons libres sont alors expulsés de la cible et entrent en collision avec les atomes du gaz présent dans la chambre (généralement un gaz rare comme l'argon). Ces collisions produisent de nouveaux électrons et des ions positifs. Les ions ainsi formés sont accélérés vers la cible, provoquant son bombardement. Ce bombardement arrache des atomes ou des particules de la cible, qui se déplacent ensuite vers le substrat ou les parois de la chambre pour former un revêtement. En plus des atomes éjectés, cette interaction ionique libère également des électrons, appelés électrons secondaires. Le nombre d'électrons émis par ion incident (appelé rendement d'émission secondaire) dépend de

plusieurs facteurs : le matériau de la cible, l'énergie des ions et la nature du gaz utilisé. Ces électrons secondaires jouent un rôle essentiel, car ils participent à l'ionisation continue du gaz de travail, ce qui permet de maintenir stable la décharge du plasma pendant le dépôt [41].

Le champ magnétique joue un rôle essentiel en piégeant les électrons à proximité immédiate de la surface de la cible, dans une zone créée par l'interaction des champs électrique et magnétique. À l'intérieur de cette région, les électrons suivent des trajectoires spirales et provoquent de nombreuses collisions avec les atomes du gaz de travail, ce qui augmente l'ionisation. Ce confinement maintient le plasma localisé près de la cible. La pulvérisation se produit ainsi dans des zones précises, situées entre les aimants du système magnétique. Cela entraîne la formation d'une zone d'érosion en forme de boucle fermée, dont la géométrie dépend de la configuration magnétique [41, 42].

Le plasma RF est généré par l'ionisation provoquée par des électrons oscillants, qui vibrent à la fréquence caractéristique du magnétron RF, soit 13,56 MHz. À cette fréquence, les ions, du fait de leur masse plus élevée, ne peuvent pas suivre les oscillations comme les électrons, en raison de leur inertie. Cette méthode d'excitation s'avère beaucoup plus efficace que l'ionisation par des électrons secondaires non oscillants, ce qui permet de réduire la tension nécessaire pour maintenir la décharge RF. Durant le demi-cycle positif du signal RF, la cible cesse temporairement de se comporter comme une cathode et agit comme une anode. Cela entraîne une augmentation significative de la densité du plasma devant le substrat, ce qui améliore l'efficacité du dépôt. La figure I.25 illustre les distributions de potentiel dans le système. On y voit que les ions positifs (tels que Ar^+ , O^+ ou Zr^{2+}) sont accélérés dans la zone de chute de potentiel ($V_p - V_{dc}$), ce qui provoque la pulvérisation du matériau cible. Parallèlement, des électrons et des ions négatifs (comme O^-) sont repoussés de la cible vers le substrat. Ces particules, accompagnées des atomes neutres d'argon réfléchis, atteignent le substrat et participent activement à la croissance du film déposé [41, 42].

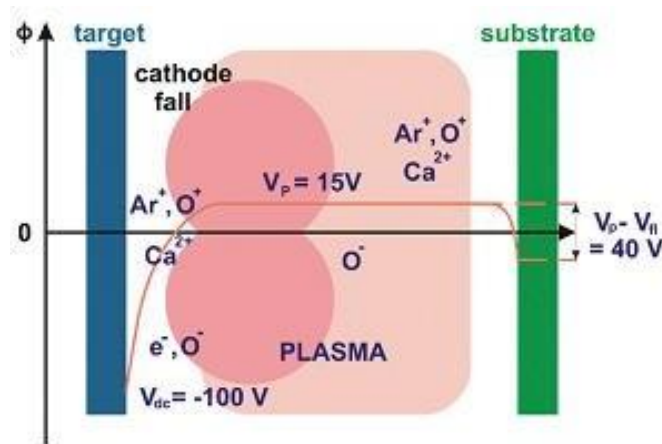


Figure I.25: Distribution de potentiel dans une décharge de pulvérisation magnétron, excitée par RF [42].

Les propriétés des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron RF dépendent fortement du bombardement qu'elles subissent pendant leur croissance, aussi bien par les espèces issues du plasma que par celles provenant de la cible. Ce plasma est lui-même influencé par plusieurs paramètres de dépôt, tels que la pression et la composition du gaz de travail, la distance entre la cible et le substrat, ainsi que la tension de polarisation appliquée au substrat. Le contrôle précis de ces paramètres est essentiel pour ajuster la structure, la composition

chimique et les propriétés mécaniques du revêtement. En effet, les conditions thermiques et énergétiques régnant à la surface du substrat, sous l'effet des différentes espèces du plasma, déterminent les processus fondamentaux de la croissance du film : adsorption, diffusion, réactions chimiques, mais aussi microstructure et stoechiométrie finale. Dans ce contexte, l'énergie apportée par chaque particule incidente, ainsi que le rapport entre ions et atomes neutres, jouent un rôle clé dans les interactions plasma-surface et influencent directement la qualité de la couche déposée. Les propriétés fonctionnelles du film dépendent donc de la nature du matériau utilisé, mais aussi du mécanisme de croissance. Celui-ci passe par plusieurs étapes successives : adsorption, nucléation, puis épaissement progressif, jusqu'à former une structure de revêtement bien définie. Le modèle de zone de structure étendue permet d'expliquer l'évolution de la microstructure des films polycristallins en fonction des conditions de dépôt [42].

I.3.4.2. Facteurs qui affectent les propriétés du film :

Les couches minces et les revêtements déposés présentent souvent des propriétés spécifiques, distinctes de celles du matériau massif dont ils sont issus. Ces propriétés dépendent fortement du procédé utilisé et de plusieurs facteurs clés liés à la préparation, au dépôt et à l'évolution du film. On distingue généralement quatre grandes catégories d'influence [12] :

- **État de la surface du substrat, avant et après son nettoyage ou sa modification :** Cela inclut la morphologie de surface (rugosité, présence d'inclusions ou de particules contaminantes), la composition chimique (présence de contaminants ou d'oxydes), les propriétés mécaniques, les défauts (rayures, fissures...), le dégazage, les sites de nucléation préférentiels et la stabilité chimique et physique de la surface.
- **Paramètres du procédé de dépôt et configuration du système :** Par exemple, le type de technique utilisée, l'angle d'incidence des adatoms (atomes de dépôt), la température du substrat, la vitesse de dépôt, la pureté de l'environnement (gaz résiduels), et la présence éventuelle d'un bombardement simultané par des particules énergétiques (avec leurs flux, masses et énergies spécifiques).
- **Mécanismes de croissance du film sur le substrat :** Cela comprend la condensation et la nucléation des atomes arrivants, la formation de l'interface, l'apparition de défauts interfaciaux, la mobilité de surface des adatoms, la morphologie de croissance, l'éventuel piégeage de gaz, les réactions chimiques avec l'environnement, ainsi que les transformations que subit le film pendant sa croissance.
- **Traitements et réactions post-dépôt :** Ce sont les phénomènes qui se produisent après la fin du dépôt, comme la réaction du film avec les gaz de l'environnement, les restructurations thermiques, ou encore les évolutions de surface liées aux conditions ambiantes.

Références:

- [1] A. Bachiri, Chapitre 1 – Notions générales sur les biomatériaux, Département de Génie Mécanique, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, décembre 2018. [En ligne]. Disponible sur : https://www.researchgate.net/publication/363701261_Chapitre_1_-_Notions_generales_sur_les_biomateriaux
- [2] D. Zindani, K. Kumar, and J. P. Davim, “Metallic Biomaterials – A Review,” *Advances in Metal Additive Manufacturing*, J. P. Davim, Ed. Elsevier Ltd., 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102174-3.00004-8.
- [3] S. Meddah, *Etude électrochimique comparative d'un alliage (TiNi) élaboré, avec un implant dentaire en milieu simulé*. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-ANNABA. 2018.
- [4] A. Bekel. *Etude multi-échelle de l'interaction cellule-biomatériau par microscopie confocale et environnementale*. Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2022.
- [5] N. R. Patel and P. P. Gohil, “A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance,” *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 91–101, Apr. 2012.
- [6] A. Ben Abla, *Développement de biomatériaux bio- activés et fonctionnalisés par des domaines de la Fibronectine humaine*. Thèse de doctorat. Université Paris-Nord. 2021.
- [7] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [8] E. Bertrand. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Thèse de doctorat. INSA de Rennes, 2011.
- [9] C. M. Agrawal, J. L. Ong, M. R. Appleford, and G. Mani, *Introduction to Biomaterials: Basic Theory with Engineering Applications*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 2014.
- [10] A. Kolk, A. Handschel, A. Drescher, C. Rothamel, R. Kloss, and J. F. Naujoks, “Current trends and future perspectives of bone substitute materials – From space holders to innovative biomaterials,” *J. Craniomaxillofac. Surg.*, vol. 40, no. 8, pp. 706–718, 2012, doi: 10.1016/j.jcms.2012.01.002.
- [11] A. Tathe, M. Ghodke, and A. P. Nikalje, “A brief review: Biomaterials and their application,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 2, no. Suppl. 4, pp. 19–23, 2010.
- [12] H. Zegtouf, *Synthèse et étude de multicouches à base d'oxyde de zirconium par pulvérisation magnétron : Application biomédical*. Thèse de doctorat. USTHB. 2021.
- [13] K. S. Katti, “Biomaterials in total joint replacement,” *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 39, no. 3, pp. 133–142, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.colsurfb.2003.12.002.
- [14] W. Cao and L. L. Hench, “Bioactive materials,” *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 493–507, Jan. 1996, doi: 10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [15] A. J. Festas, A. Ramos, and J. P. Davim, “Medical devices biomaterials – A review,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 234, no. 1, pp. 218–228, Oct. 2020, doi: 10.1177/1464420719882458.
- [16] E. Bertrand. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Thèse de doctorat. INSA de Rennes, 2011.

- [17] I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, and S. Hanada, "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering," *Scr. Mater.*, vol. 49, no. 12, pp. 1197–1202, 2003.
- [18] Y. Liu, J. Van Humbeeck, R. Stalmans, and L. Delaey, "Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 247, no. 1–2, p. 115, 1997.
- [19] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1–25, 1999.
- [20] B. Puchala and A. Van de Walle, "Thermodynamics of the Zr–O system from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 88, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.094108.
- [21] M. Jouili. *Caractérisations mécaniques et microstructurales des flms de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel*. Thèse de doctorat. Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [22] J. C. Dzumgam, *Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium*. Thèse de doctorat, Univ. Paris-Saclay, France, 2018.
- [23] Z. Chen, *Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD*, thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud – Paris XI, France, 2011.
- [24] O. S. Abd El-Ghany and A. H. Sherief, "Zirconia-based ceramics: Some clinical and biological aspects," *Future Dent. J.*, vol. 2, pp. 55–64, 2016.
- [25] K. Koski, J. Hölsä, and P. Juliet, "Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120, pp. 303–312, 1999.
- [26] M. Maameri. *Etude des Propriétés Physico-chimiques des couches de TiO_2 dopé Cobalt (Co) préparées par la technique Dip-coating*. Thèse de doctorat. Univ. Ibn Khaldoun. 2015.
- [27] K. Mehheni et I. Aleiat. *L'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches de TiO_2 déposées par Sol-Ge (Dip-Coating)*. Thèse de doctorat. Univ. De Biskra. 2020.
- [28] O. Benkhetta. *Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique*. Thèse de doctorat. Univ. De Biskra. 2019.
- [29] S. J. jeyakumar, *Deposition, characterization and theoretical analysis of industrially important In_2O_3 and TiO_2 thin films*, Thèse de doctorat, université de bharathidasan. India, 2014.
- [30] Y. JIANG, *Synthèse et intégration de couches minces de dioxyde d'hafnium pour la fabrication de radiateurs thermiques passifs dans les satellites miniaturisés*. Mémoire de master, Univ. du Québec, 2024.
- [31] J. DAVID, *Étude des mécanismes de réduction carbothermique d'oxydes métalliques du groupe IV par MET: Apport de précurseurs de type polymères de coordination*. Thèse de doctorat, Univ. de Limoges France, 2013.
- [32] K. Dabertrand, *Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée: Elaboration, et caractérisation de flms de HfO_2* , Thèse de doctorat, Univ. Joseph Fourier, 2006.
- [33] J. Probst, U. Gbureck, and R. Thull, "Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 148, pp. 226–233, 2001.
- [34] S. Bedja, F. Boularas, *Elaboration et caractérisation de couches minces ZrO_2 par pulvirisation*, Mémoire de master, USTHB, 2017.
- [35] J. Giusti, *Contraintes et déformations résiduelles d'origine thermique, application au soudage et à la trempe des aciers*, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1981.

- [36] M. A. Gueboukha et F. Boucharif, *Propriétés tribo-mécaniques et optiques des couches minces Al-Si*, Mémoire de master, ENP, 2016.
- [37] J. Böhlmark, "Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering," *Linköping Studies in Science and Technology Dissertation* No. 1014 ,ISSN: 0345-7524.
- [38] A. Aflah, *Elaboration et étude des couches minces dures en Zircon ZrO₂ déposées par pulvérisation magnétron*, Mémoire de master, Ecole Nationale Polytechnique, 2018.
- [39] M. Tighidet. *Synthèse et caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation : Etude de l'effet de la polarisation du substrat*. Mémoire de mastère. Ecole Nationale Polytechnique, 2019.
- [40] A. Marlot, *Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2012.
- [41] A. Billard and F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'Ingénieur, réf. M1 654, 1983.
- [42] R. Surmenev, A. Vladescu, M. Surmeneva, A. Ivanova, M. Braic, I. Grubova, C. M. Cotrut, "Radio frequency magnetron sputter deposition as a tool for surface modification of medical implants," *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings InTech*, pp. 213–248, 2017.

Chapitre 2 :

***Élaboration et
caractérisations des
couches de HfO_2 ,
 TiO_2 et ZrO_2 .***

II. Chapitre 02 :

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la technique de dépôt utilisée pour l'élaboration des couches de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂, à savoir la pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence. Ensuite, nous décrirons les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre pour déterminer les propriétés de ces couches.

II.1. Elaberation des couches :

II.1.1. Substrats utilisés :

Pour cette étude, nous avons utilisé l'acier inoxydable AISI 316L comme substrat. Il a été choisi en raison de sa large utilisation dans le domaine biomédical, notamment pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'implants, en particulier en chirurgie orthopédique et cardiaque. La composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L est représentée sur le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L.

Composition	C	Mo	Si	Mn	Ni	Cr	P	S
(%)	0,029	2,68	0,44	1,18	8,37	18,57	0,025	0,01

Outre les substrats en acier, des substrats en silicium monocristallin ont été utilisés pour estimer l'épaisseur des couches obtenues.

Avant toute opération de dépôt, la préparation des substrats constitue une étape importante, car elle influence directement la qualité de leur surface. Les étapes suivantes ont été suivies :

- **Découpage** : L'acier 316L a été usiné sous forme de pièces cylindriques avec un diamètre de 16 mm et une hauteur de 10 mm en utilisant une micro-tronçonneuse (J. RUBAW) disponible à la Plateforme de Prototypage Technologique (PTM) du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Les substrats de verre et de silicium ont été découpés à l'aide d'un stylo à pointe diamantée sous forme rectangulaire (25 mm de longueur et 10 mm de largeur).

- **Polissage** : Les substrats en acier 316L ont subi un polissage mécanique avec des papiers abrasifs d'une granulométrie de 320 à 1200, suivi d'un polissage miroir avec un papier de feutre en présence d'une solution diluée d'alumine (voir figure II.1 a).

- **Nettoyage chimique** : Les échantillons subissent une succession de bains de solvant pour éliminer les impuretés qu'elles soient de nature organiques (graisse) ou bien solide (poussière). Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Immersion dans de l'acétone pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans de l'éthanol pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée.

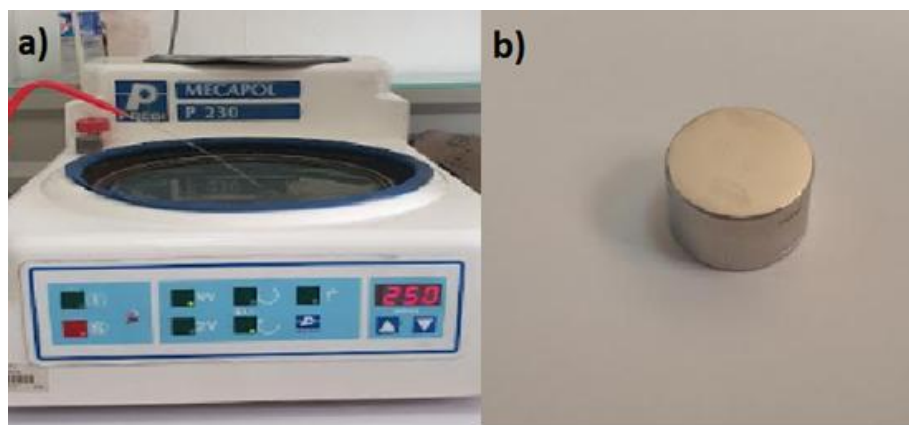


Figure II.1: a) polisseuse utilisée ; b) échantillon après séchage.

- **Séchage** : Enfin, les substrats ont été séchés à l'aide d'un flux d'air propre et sec pour garantir une surface sans contaminants avant le processus de dépôt (figure II.1 b).

Ces étapes préparatoires sont essentielles pour assurer une adhésion, une uniformité et une performance optimales des revêtements déposés par la suite.

II.1.2. Dispositif expérimental :

L'ensemble des couches a été élaboré à l'aide d'un système de pulvérisation magnétron, conçu et réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), illustré à la figure II.2. L'installation se compose d'une enceinte à vide, un système de pompage, et d'une armoire électrique. Le tout refroidi par un circuit d'eau.



Figure II.2: Photographie du dispositif expérimental.

- **Une enceinte à vide :** Elle est réalisée en acier inoxydable. La partie du haut supporte une cathode magnétron et quant à la partie basse de la chambre elle comporte le porte-substrat qui fait face à la cible de zirconium (diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm). La distance entre le porte-substrats et la cible est environ 30 mm.

- **Un système de pompage :** Composé de deux pompes à vide (primaire et secondaire) montées en cascades : Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes de LEYBOLD hearaeus D40B (débit : 40m³/h) qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10⁻³ mTorr. Le vide secondaire est assuré, quant à lui, par une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 720m³/h) qui peut atteindre un vide résiduel de 10⁻⁶ mTorr. Deux jauges munies de deux contrôleurs sont utilisées pour mesurer la pression primaire et secondaire.

- **Une armoire électrique :** composée de deux générateurs électriques : la générateur radiofréquence 13,56 MHz (RF), SAIREM (ARF 601), qui alimentera la cible à pulvériser et le générateur continu DC Hewlett-Packard (Harrison 6443) qui polarisera le substrat. Les parois de l'enceinte sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode.

L'installation comprend aussi deux bouteilles de gaz comprimés, argon et oxygène, connectées à l'enceinte à vide. La régulation de leur débit est assurée en amont par un contrôleur de débit massique (MKKS 1259C), tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques (MKS 247C).

II.1.3. Procédure du dépôt :

Pour réaliser le dépôt de HfO₂, les substrats (trois échantillons d'acier 316L, un de verre et un de silicium) sont introduits dans la chambre de dépôt, puis fixés au centre d'un porte-substrat fixe de 100 mm de diamètre, à une distance de 30 mm de la cible. Une fois le vide établi à 10⁻⁶ Torr, un mélange gazeux composé d'argon (75 %) et d'oxygène (25 %) est injecté dans l'enceinte. La même procédure est suivie pour les dépôts de TiO₂ et de ZrO₂. Dans cette étude, le matériau de la cible constitue le principal paramètre évalué, tandis que les autres conditions sont maintenues constantes (voir Tableau II.2). Après 45 minutes de dépôt, l'alimentation est coupée et les échantillons sont retirés une fois le système suffisamment refroidi. La figure II.3 représente les échantillons après les dépôts.

Tableau II.2: conditions des dépôts.

Cible	Hf	Ti	Zr
N° Ech	1, 2, 3	4, 5, 6	7, 8, 9
Puissance	250 W	250 W	250 W
Pression	20 mTorr	20 mTorr	20 mTorr
Taux O2	25%	25%	25%
Taux Ar	75%	75%	75%
Temps	45 min	45 min	45 min
Polarisation	sans	sans	sans
Température	Non contrôlée	Non contrôlée	Non contrôlée

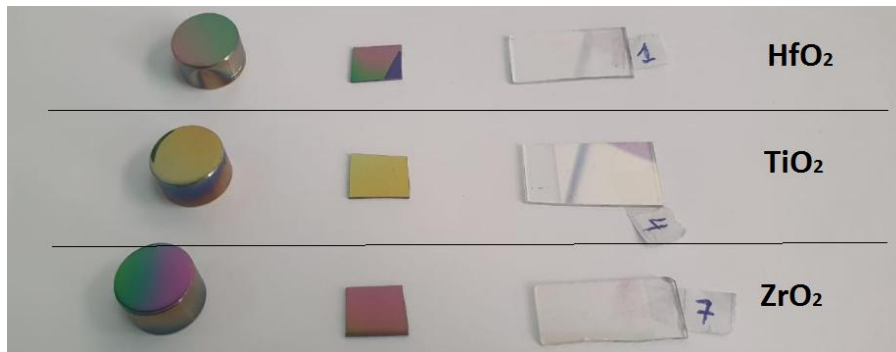


Figure II.3: Les échantillons après dépôt.

II.2. Méthodes de caractérisation :

II.2.1. Etude microstructurale :

II.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive utilisée pour identifier les phases présentes dans les matériaux cristallins. Elle permet également d'évaluer certaines propriétés structurales, telles que la taille des grains, la texture des revêtements ou encore les contraintes résiduelles qu'ils peuvent contenir.

Les atomes d'un cristal sont organisés selon des plans parallèles et équidistants, appelés plans réticulaires. Chaque famille de plans est définie par trois indices entiers h , k , l , appelés indices de Miller. Pour une famille donnée (hkl), la distance qui sépare deux plans successifs est appelée distance réticulaire.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle frappe un cristal, il peut être diffracté dans une direction bien précise, propre à chaque famille de plans réticulaires (voir Figure II.4). Cette diffraction se produit lorsque la loi de Bragg est satisfaite [10] :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta)$$

- n : est l'ordre de diffraction.
- λ : est la longueur d'onde du faisceau.
- d_{hkl} : est la distance réticulaire.
- θ : est l'angle d'incidence des rayons X.

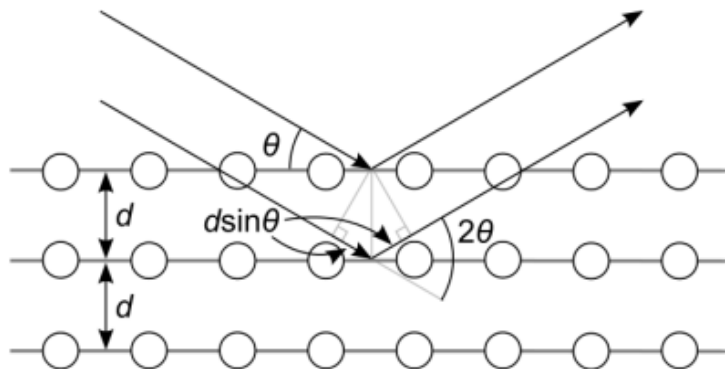


Figure II.4: Illustration schématique de la diffraction selon Loi de Bragg [2].

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisations des couches de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2

Les pics DRX obtenus sont généralement comparés à une base de données contenant les informations cristallographiques de chaque matériau spécifique. Des informations supplémentaires telles que la taille des grains et le coefficient de texture peuvent être extraites de la position, de l'intensité et de la Largeur à mi-hauteur (LMH) du ou des pics obtenus. La taille des grains peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer [2].

Dans notre travail, l'analyse a été effectuée avec un diffractomètre Bruker Ax D8 Advance en utilisant la configuration d'incidence rasante. L'analyse a été réalisée sous la température ambiante avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) dans la plage 2θ de $20^\circ - 80^\circ$ (voir Figure II.5).



Figure II.5: Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 –

II.2.1.2. Analyse par spectroscopie RAMAN :

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman se base sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Quand on irradie une molécule par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 en envoyant un faisceau laser sur le matériau, une partie de la lumière va être absorbée et une partie va être diffusée, soit avec la même fréquence, et là il s'agit de la diffusion élastique ou Rayleigh. Et si c'est avec une fréquence différente, c'est la diffusion inélastique ou Raman d'intensité plus faible. La diffusion Raman se produit avec un changement de niveau d'énergie vibrationnelle, rotationnelle ou même électronique de la molécule. Les différences d'énergies entre les photons incidents et les photons réfléchis correspondent à des énergies de vibration des molécules réfléchissantes (Figure II.6) collectées et analysées par un détecteur qui se traduiront comme un ensemble de raies d'intensité dans le spectre Raman [3].

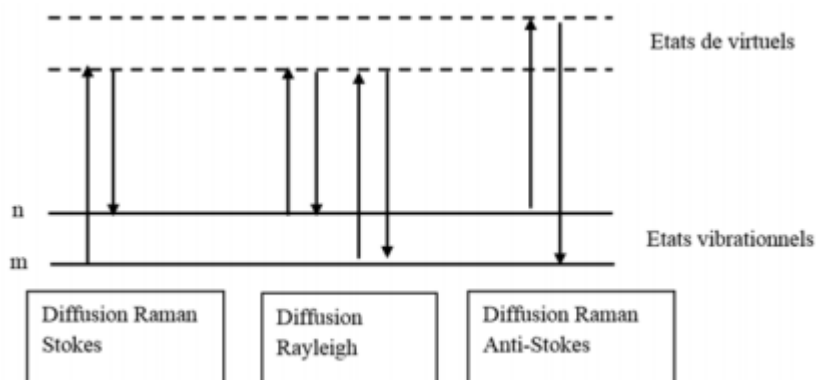


Figure II.6: Processus de diffusion Rayleigh et Raman [11].

Dans notre étude, les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un dispositif de type RENISHAW, présenté sur la figure II.7, au sein du plateau technique de l'USTHB.



Figure II.7: Spectroscopie Raman de type RENISHAW.

II.2.2. Etude morphologique :

II.2.2.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil polyvalent largement utilisé, car il permet d'étudier à la fois la morphologie et la composition des matériaux. Un faisceau d'électrons monochromatique est focalisé sur une zone précise de l'échantillon, qu'il balaie ligne par ligne. Lorsque ces électrons interagissent avec la surface, diverses réactions se produisent, provoquant l'émission d'électrons secondaires et de photons. L'intensité des électrons secondaires est enregistrée point par point, puis traduite en image sur un écran. Le balayage de l'échantillon est parfaitement synchronisé avec celui du faisceau dans le tube cathodique, ce qui permet d'obtenir des images à très haute résolution, révélant la topographie ou la morphologie de l'échantillon avec un fort grossissement.

Un MEB classique se compose d'une source d'électrons, d'une optique électronique, d'un porte-échantillon et d'un ou plusieurs détecteurs de signal. L'ensemble de la chambre est maintenu sous vide afin de préserver le bon fonctionnement de la source et de l'optique. Ce vide impose toutefois certaines contraintes sur les échantillons : ils doivent être chimiquement stables à une pression de l'ordre de 10^{-3} Pa. Par ailleurs, les matériaux isolants doivent être

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisations des couches de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2

recouverts d'une fine couche conductrice, comme du carbone, de l'or, du platine, de l'osmium, de l'iridium ou du tungstène [1].

Dans cette étude, la morphologie de surface des couches a été observée en utilisant la microscopie électronique à balayage de type GeminiSEM au sein du centre de recherche en technologies industrielles CRTI de Cheraga (figure II.8).



Figure II.8: Microscopie électronique à balayage de type GeminiSEM.

II.2.2.2. Microscopie à force atomique :

Le microscope à force atomique (AFM) a été introduit par Binnig *et al.* en 1986 [12] et son principe est illustré à la figure II.9 [13]. Il repose sur le balayage de l'échantillon à l'aide d'un petit levier flexible, appelé cantilever, au bout duquel se trouve une pointe extrêmement fine. Ce levier mesure généralement entre 100 et 300 μm de long et environ 30 μm de large. La pointe, de forme pyramidale, a une hauteur d'environ 15 μm avec un angle au sommet proche de 25° . Cette microsonde est capable de détecter des forces très faibles, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-5} newtons, qu'elles soient d'origine atomique, électrostatique ou magnétique. Ces interactions provoquent une légère déviation du levier. Cette déviation est mesurée avec précision à l'aide d'un faisceau laser réfléchi sur l'arrière du levier, puis capté par un détecteur sensible à la position. Pendant l'analyse, l'échantillon (ou dans certains cas le levier) est déplacé selon les directions X et Y à l'aide d'actionneurs piézoélectriques. L'image complète est ensuite reconstituée à partir de l'ensemble des lignes balayées.

L'avantage du microscope AFM est sa capacité à caractériser potentiellement tous types d'échantillons [13].

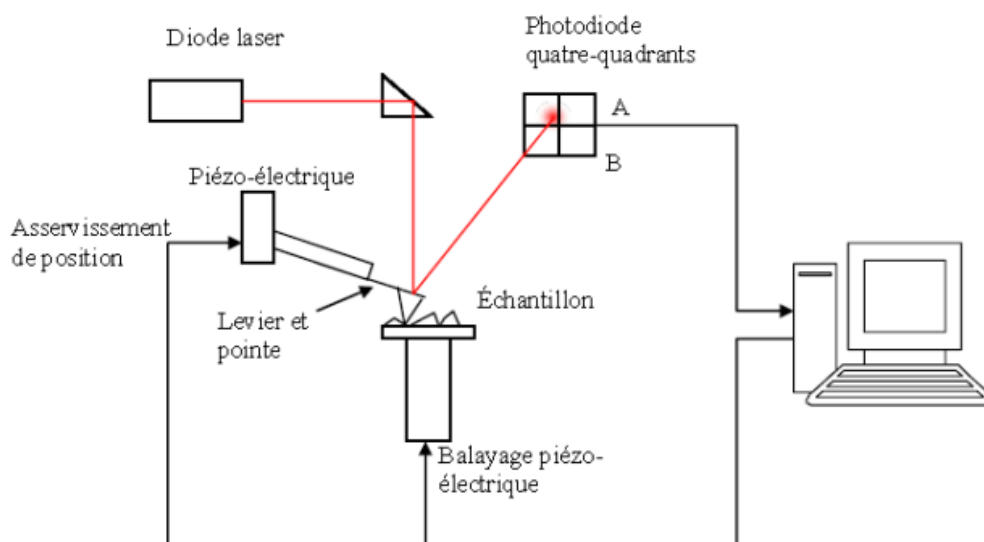


Figure II.9: Schéma de principe du microscope AFM [13].

À des fins d'évaluation, les images topographiques AFM sont généralement traitées pour fournir certaines caractéristiques numériques de la surface. Le plus souvent, la rugosité RMS standard (Root Mean Square) qui représente la moyenne quadratique des pics et des vallées d'une surface [1].

L'appareillage utilisé dans cette étude est un microscope à force atomique de marque BRUKER (figure II.10). Les valeurs de rugosité RMS ont été calculées à partir d'une image AFM d'une zone de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.



Figure II.10: Microscope à force atomique de marque BRUKER.

II.2.3. Mesure de la mouillabilité :

Lorsqu'un matériau est implanté dans le corps humain, il entre en contact direct avec les fluides biologiques, créant ainsi une interface solide/liquide. Dans ce contexte, la mouillabilité devient un paramètre clé pour comprendre les interactions entre les cellules et le biomatériau. Elle dépend à la fois de la structure de surface (morphologie) et de la composition chimique du matériau.

Pour évaluer cette mouillabilité, on utilise généralement la mesure de l'angle de contact (noté θ). Il s'agit de l'angle formé à l'endroit où le liquide, le solide et l'air se rencontrent. Un angle de 0° signifie que la surface est entièrement mouillable, tandis qu'un angle de 180° indique une surface totalement non mouillable.

On considère qu'une surface est hydrophile (attirant l'eau) si l'angle de contact est inférieur à 90° , et hydrophobe (repoussant l'eau) s'il est supérieur à 90° . Par exemple, lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface hydrophobe, elle forme une perle au lieu de s'étaler. Cela s'explique par le fait que les forces de cohésion entre les molécules d'eau sont plus fortes que les forces d'adhésion entre l'eau et la surface solide [3].

L'angle de contact obtenu lors du dépôt d'une goutte sur un matériau permet donc de quantifier la mouillabilité (figure II.11). Il résulte de l'équilibre entre la tension superficielle du liquide et l'énergie libre de surface du solide. Cet équilibre est exprimé par l'équation dite de Young-Dupré, qui relie les différentes tensions interfaciales entre les trois phases en présence [3] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

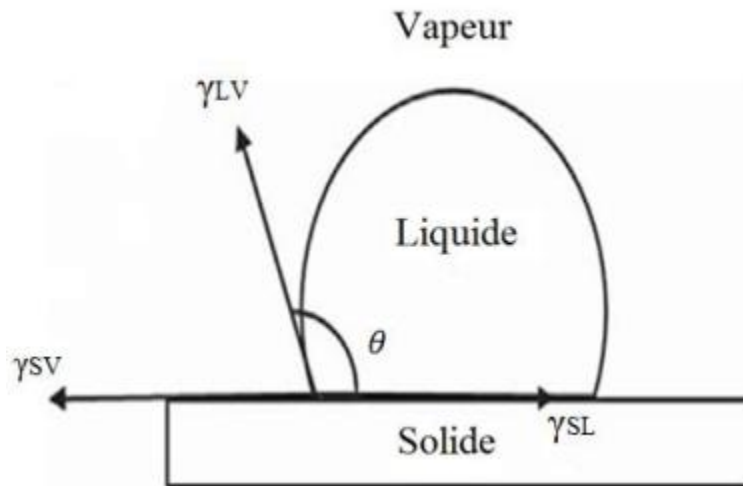


Figure II.11: Schéma montrant la relation entre les trois énergies inter-faciales et l'angle de contact [3].

Dans le cadre de notre étude, la mesure de l'angle de contact a été réalisée au sein du CDTA. La figure II.12 présente quelques clichés pris lors de l'expérimentation.



Figure II.12: Prises de vue réalisées lors de la mesure de l'angle de contact.

II.2.4. Etude des propriétés mécanique (la nano-indentation) :

Les propriétés mécaniques d'un matériau, comme la dureté ou le module d'élasticité, peuvent être évaluées en observant comment il réagit à une contrainte mécanique. Lorsqu'il s'agit de films minces déposés sur des substrats plus épais, il devient toutefois difficile d'obtenir une mesure précise qui reflète uniquement le comportement du film, sans être influencée par le substrat. Pour ce type d'analyse, on utilise généralement la technique de nano-indentation. Afin de garantir que les résultats concernent bien le film seul, il est recommandé que la profondeur d'indentation reste inférieure à un dixième (10%) de son épaisseur [3], ce qui implique l'utilisation de charges faibles et soigneusement maîtrisées.

La figure II.13 illustre le principe de la nano-indentation, en présentant le fonctionnement d'un pénétrateur de type Berkovich appliqué à une couche mince, ainsi que le système utilisé pour l'acquisition des données de charge et de déplacement.

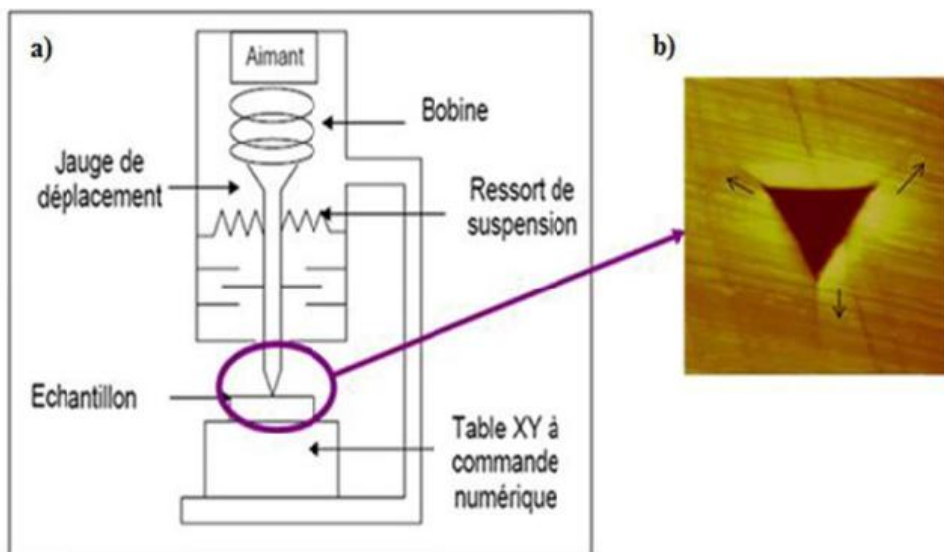


Figure II.13: a) Schéma du système de nano-indentation, b) Empreinte d'indenteur Berkovich [4].

Lors d'un essai d'indentation, on utilise un pénétrateur de forme connue (comme une bille, une pyramide ou un cône), que l'on applique à la surface du matériau à tester. Sous l'effet de la charge appliquée, l'indenteur s'enfonce dans le matériau, générant des déformations à la fois élastiques et plastiques dans la zone de contact. Une fois la charge retirée, une empreinte permanente apparaît sur la surface.

Pendant tout l'essai, la force exercée ainsi que le déplacement de l'indenteur à l'intérieur du matériau sont enregistrés en continu, et représentés sous forme d'une courbe force-pénétration (figure II.14). Cette courbe, qui suit un cycle de chargement et de déchargement, permet de suivre le comportement du matériau. La première phase de la courbe correspond à la montée en charge et à l'enfoncement progressif de l'indenteur jusqu'à atteindre une charge maximale, notée $F_{\max}$, et une profondeur maximale $h_{\max}$. Ensuite, la phase de déchargement reflète le retrait de l'indenteur.

En analysant ce cycle, on peut extraire plusieurs informations importantes, simplement en lisant la courbe :

- $h_{\max}$: profondeur de pénétration maximale,
- h_p : profondeur résiduelle après retrait de l'indenteur (empreinte laissée),
- S (dF/dh) : pente de la phase de déchargement, représentant la rigidité de contact (ou raideur).

Ces données permettent, entre autres, d'évaluer la dureté de surface ainsi que le module d'élasticité (module de Young) du matériau testé.

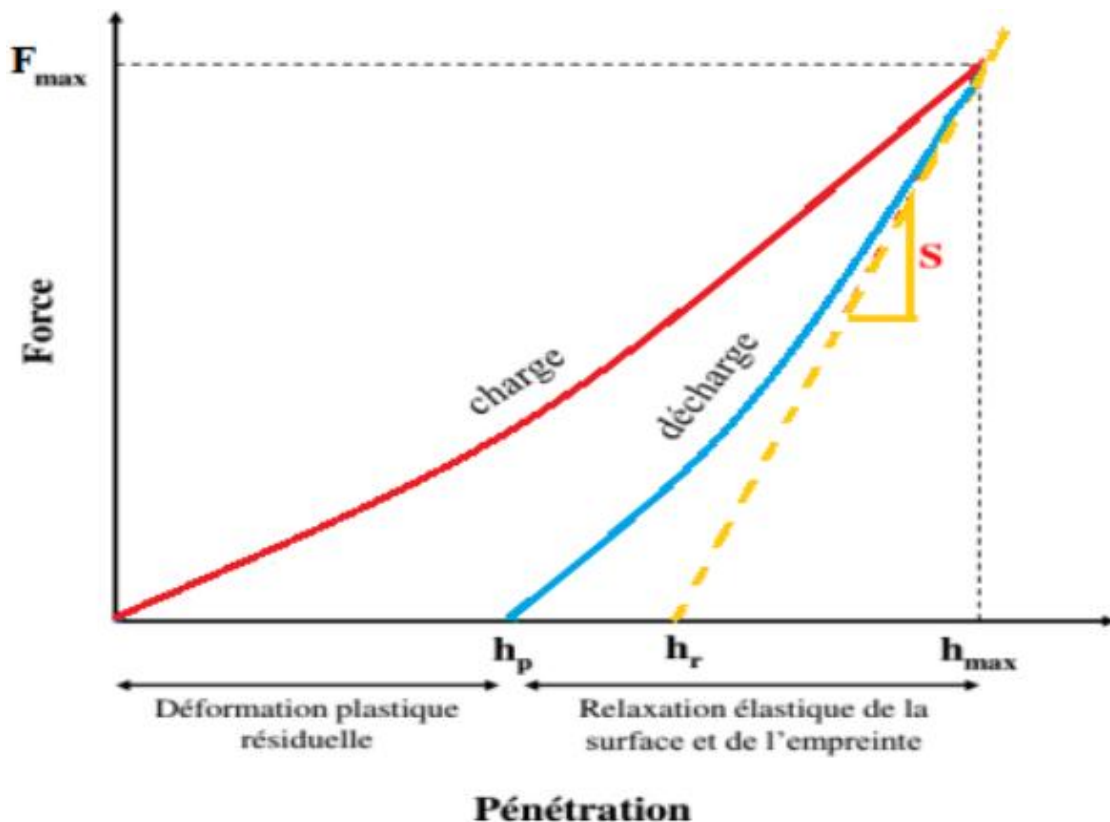


Figure II.14: Représentation graphique d'une charge et décharge pour les essais de nano-indentation [3].

D'après E. Zalnezhad [5], la dureté est calculée à partir de l'équation suivante :

$$H = \frac{F_{max}}{A}$$

Où F est la charge appliquée, et A est la zone de contact projetée à la charge appliquée, avec [5] :

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{S^2}{(\delta E_R)^2}$$

Où δ et E_R sont respectivement des constantes géométriques sur l'ordre de l'unité et le module réduit d'élasticité au point le plus profond.

Le module élastique (module de Young) du matériau d'essai, E_R , peut être calculé à partir de E par l'équation [5] :

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu}{E}$$

Où E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le Poisson de l'indenteur, avec $E_i=1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$. Et E et ν sont respectivement le module d'élasticité et le Poisson de l'échantillon.

Dans notre cas, La dureté ainsi que le module de Young ont été déterminés en utilisant un indenteur de type Berkovich pyramidale à base triangulaire marque CSM, au sein de CDTA (figure II.15).



Figure II.15: Nano-indenteur type Berkovich (CSM).

II.2.5. Etude de la résistance à la corrosion :

La corrosion désigne la dégradation progressive d'un métal résultant d'une réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Afin d'évaluer le comportement de nos dépôts dans un milieu physiologique — c'est-à-dire dans des conditions similaires à celles du corps humain — nous avons réalisé une caractérisation électrochimique. Cette méthode permet d'analyser les phénomènes de corrosion qui affectent la surface des dépôts. Les tests ont été effectués à l'aide d'un potentiostat de type PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, NJ, USA). Pour cela, les échantillons ont été placés dans une cellule électrochimique à trois

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisations des couches de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2

électrodes : la contre-électrode (CE), l'électrode de référence (RE) et l'électrode de travail (WE).

La contre-électrode, constituée ici de platine, est un matériau inerte servant à fermer le circuit électrique de la cellule. Elle ne participe pas directement aux réactions électrochimiques.

L'électrode de référence, de type calomel saturé, possède un potentiel stable et bien défini. Elle sert de point de référence pour le contrôle et la mesure du potentiel appliqué.

Enfin, **l'électrode de travail** correspond à l'échantillon étudié ; c'est sur sa surface que se produisent les réactions électrochimiques d'intérêt, notamment les phénomènes de corrosion.

L'électrolyte utilisé était une solution simulant un environnement physiologique : un plasma sanguin artificiel, cette solution a été préparée selon le protocole décrit par Przondziona *et al.* (tableau II.3) [9] en dissolvant NaCl, CaCl_2 , KCl, MgSO_4 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4 dans de l'eau ultra pure à $\text{pH}=7,4$ afin d'avoir une concentration ionique presque égale à celle du plasma sanguin humain.

Tableau II.3: Composants chimiques de la solution du plasma sanguin artificiel [9].

Composants	NaCl	CaCl_2	KCl	MgSO_4	NaHCO_3	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
Qt (g.l^{-1})	6,8	0,2	0,4	0,1	2,2	0,126	0,026

Après le test électrochimique, les données recueillies ont été utilisées pour tracer les courbes de Tafel, qui représentent la variation du potentiel en fonction du logarithme de la densité de courant (figure II.16).

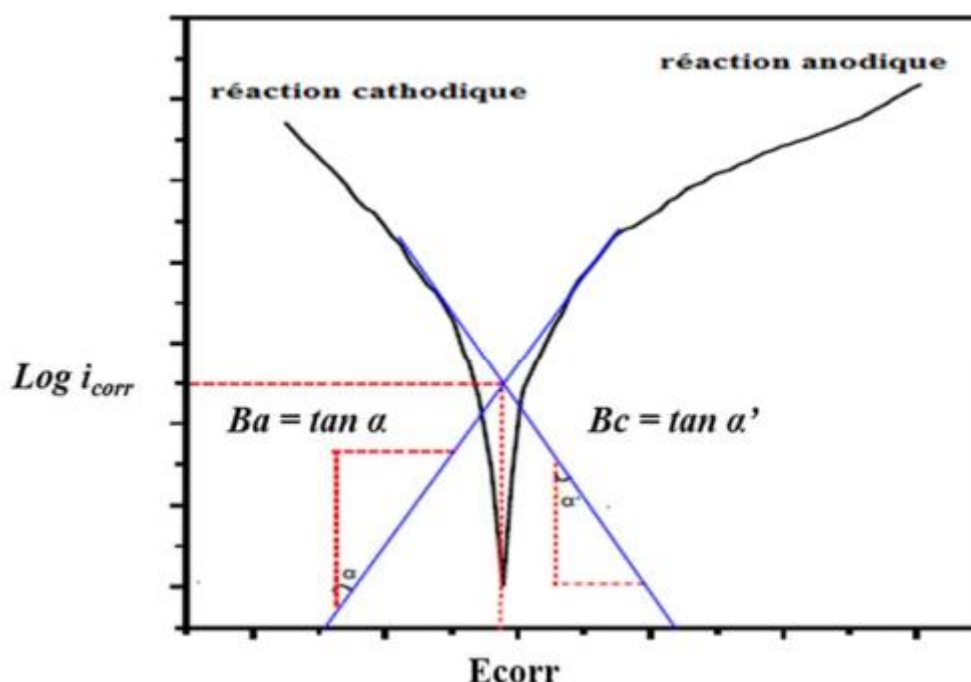


Figure II.16: courbe de polarisation schématisant l'extrapolation de Tafel.

Ces courbes permettent d'étudier le comportement électrochimique de la surface des dépôts dans le milieu testé. En traçant les portions linéaires des branches anodique et cathodique, on

les extrapole jusqu'à leur point d'intersection. Ce point permet d'obtenir deux paramètres clés :

- **le potentiel de corrosion (E_{corr})**, qui correspond au potentiel où les vitesses des réactions d'oxydation et de réduction sont égales,
- **et la densité de courant de corrosion (i_{corr})**, qui reflète la vitesse de corrosion du matériau.

Ces deux valeurs permettent de comparer la résistance à la corrosion des différents échantillons testés.

II.2.6. Etude biologique :

II.2.6.1. Test de bio-activité :

Un matériau est dit bioactif, s'il provoque une réponse biologique appropriée dans le corps et conduit à la formation d'une liaison entre le matériau et le tissu [7]. Lorsqu'un revêtement d'implant est appliqué avec un matériau bioactif, il facilite la communication entre l'os et l'implant en imitant la composition et la structure des tissus osseux. Cela stimule l'adhésion et la prolifération des cellules osseuses, favorisant ainsi la formation de nouveau tissu osseux et améliorant l'ostéo-intégration et la durabilité de l'implant. Ainsi, l'utilisation d'un revêtement en oxyde sur la surface d'un implant optimise les interactions biologiques avec le tissu osseux.

En effet, le revêtement de surface d'un matériau bioactif subit généralement une lixiviation, c'est-à-dire un échange d'ions avec le milieu environnant, ainsi qu'une dissolution partielle du matériau. Ces processus conduisent à la formation d'une couche d'hydroxyapatite (HA), qui joue un rôle essentiel en stimulant la réponse cellulaire des tissus. De plus, la surface spécifique élevée caractéristique des matériaux bioactifs favorise une dissolution plus rapide, une meilleure libération des ions dans la zone environnante et une capacité accrue d'adsorption des protéines. L'ensemble de ces phénomènes contribue directement à renforcer la bio-activité des revêtements utilisés sur les biomatériaux [8]. Ces caractéristiques du bio-revêtement se traduisent par une meilleure ostéointégration et une meilleure stabilité des implants pour une durée de vie fonctionnelle plus longue.

Pour étudier la bio-activité des films, les échantillons ont été immergés dans la même solution que celle utilisée pour les tests précédents, à savoir le SBF (Simulated Body Fluid), un plasma sanguin artificiel.



Figure II.17: échantillons immergés dans une solution de plasma sanguin artificiel pendant 14 jours.

Avant l'immersion, tous les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans de l'éthanol, puis séchés. Ils ont ensuite été immergés dans une solution de plasma sanguin artificiel pendant 14 jours à 37 °C (figure II.17). À la fin de cette période, les échantillons ont été retirés de la solution et de nouveau séchés. Leur surface a ensuite été analysée par spectroscopie Raman et observée au microscope optique afin d'évaluer leur morphologie et leur structure.

II.2.6.2. Test bactériologique :

Les infections bactériennes causent la mort de millions de personnes à travers le monde. Elles sont principalement dues à la formation de biofilms, des communautés structurées de bactéries qui s'agrègent et interagissent entre elles. Dans le cas des implants médicaux, ce processus débute par l'adhésion initiale des bactéries à la surface du matériau. Une fois installés, les biofilms confèrent aux bactéries une résistance particulièrement élevée, jusqu'à 600 fois supérieure aux désinfectants et jusqu'à 1000 fois aux antibiotiques, tout en les protégeant du système immunitaire. Parmi les pathogènes capables de former ces biofilms, *Staphylococcus aureus* est l'un des plus redoutés. L'adhésion et la colonisation bactérienne sur les surfaces des implants dépendent de plusieurs facteurs, tels que le type de pathogène, les propriétés physico-chimiques et morphologiques de la surface, ainsi que les conditions environnementales [14]. Les Staphylocoques représentent jusqu'à deux tiers de tous les agents pathogènes responsables des infections liées aux implants orthopédiques [15].

Face à ces risques, la biocompatibilité d'un matériau ne peut être pleinement évaluée sans tests bactériologiques ciblés, notamment contre des souches comme *Staphylococcus aureus*. Deux aspects doivent être examinés : d'une part, la capacité du matériau à éliminer ou inhiber les bactéries (effet bactéricide), et d'autre part, s'il ne les tue pas, son potentiel à favoriser ou non leur adhésion et leur colonisation à la surface.

Le développement d'un biofilm bactérien suit un processus en quatre étapes, comme le montre la Figure II.18. Il débute par l'adhésion des bactéries planctoniques à une surface abiotique, facilitée par des interactions physico-chimiques et, en milieu biologique, par l'adsorption de protéines de l'hôte. Ensuite, les bactéries se multiplient localement, formant une micro-colonie entourée d'une matrice extracellulaire assurant la cohésion cellulaire. La maturation du biofilm s'accompagne de l'organisation en structures complexes, renforcée par des facteurs génétiques et structuraux. Enfin, des bactéries se détachent du biofilm mature, redevenant planctoniques, ce qui favorise la dissémination de l'infection vers d'autres sites [14].

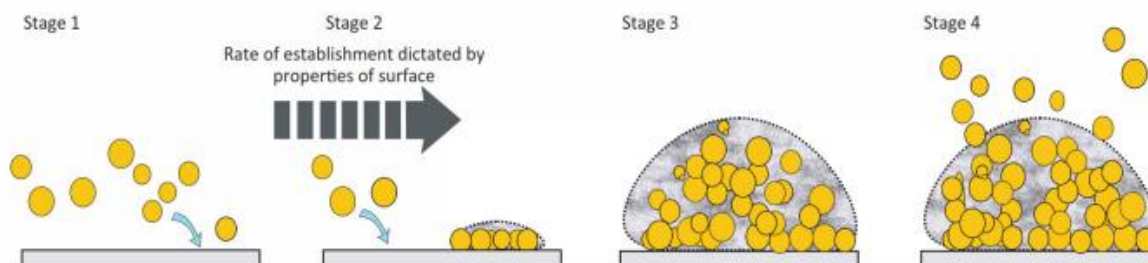


Figure II.18 : Étapes de formation du biofilm [14].

Pour ce test, nous avons utilisé la méthode CFU (Colony Forming Units counting) ou comptage des Unités Formant Colonies, qui est l'une des méthodes les plus simples et les plus couramment utilisées pour quantifier les bactéries viables. Elle repose sur la culture des

bactéries sur gélose, après une étape de lavage visant à éliminer celles qui ne sont pas solidement fixées à la surface du matériau. Le détachement des bactéries adhérentes peut être effectué par différentes méthodes telles que l'homogénéisation, la sonication ou l'utilisation de tensioactifs, la sonication étant généralement considérée comme une méthode efficace et non destructrice. Une fois les bactéries remises en suspension, on procède au comptage sur gélose, soit par ensemencement en profondeur (pour plate method), soit par étalement en surface (surface spread method), afin d'évaluer la concentration bactérienne après exposition au matériau testé [15].

Le test a été effectué au sein du laboratoire **Pasteur de Chéraga**. Le protocole de test de biocompatibilité bactérienne vise à évaluer deux propriétés essentielles des biomatériaux implantables : leur capacité à inhiber la prolifération bactérienne (**pouvoir bactéricide/bactériostatique**) et leur résistance à la colonisation de surface (**capacité à empêcher l'adhésion bactérienne**). Le processus se déroule en plusieurs étapes clés :

- **Préparation de la culture bactérienne** : Utilisation de *Staphylococcus aureus* dont la concentration est ajustée pour l'incubation.
- **Incubation des échantillons** : Les biomatériaux – après stérilisation- sont mis en contact avec la suspension bactérienne pendant 24 heures à 37°C.
- **Analyse du surnageant (test de survie)** : Évaluation de l'effet bactéricide ou bactériostatique du matériau en quantifiant les bactéries restantes dans le milieu liquide après incubation.
- **Analyse de la surface (adhésion bactérienne)** : Quantification des bactéries adhérentes à la surface de l'échantillon après un rinçage des bactéries non fixées. Le détachement des bactéries peut se faire par sonication douce (méthode recommandée) ou par grattage manuel, suivi d'un ensemencement et d'un comptage des colonies pour déterminer le nombre de bactéries ayant adhéré.

Conclusion :

Les différentes techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre offrent une analyse complète des revêtements étudiés, tant sur le plan structurel, morphologique, mécanique que biologique. Chacune d'elles apporte des informations complémentaires, essentielles pour évaluer les performances globales des couches minces. Leur combinaison permet ainsi une compréhension approfondie du comportement des matériaux dans un contexte biomédical.

Références:

- [1] M. Azibi, *Etude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de doctorat, Univ. M'hamed Bougara-Boumerdes, 2022.
- [2] M. Tighidet. *Synthèse et caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation : Etude de l'effet de la polarisation du substrat*. Mémoire de mastère. Ecole Nationale Polytechnique, 2019.
- [3] H. Zegtouf, *Synthèse et étude de multicouches à base d'oxyde de zirconium par pulvérisation magnétron : Application biomédical*, Thèse de doctorat, Univ. des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2021.
- [4] S. Bedja et F. Boularas, *Elaboration et caractérisation de couches minces de ZrO₂ déposées par pulvérisation magnétron*. Mémoire de mastère. Univ. des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2017.
- [5] E. Zalnezhad. "Effet of structural evolution on mechanical properties of ZrO₂ coated Ti-6Al-7Nb-biomedical application." *Applied Surface Science* 2016;370:32-9.
- [6] Z. Cui, H. C. Man, and X. Yang, "The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks' solution," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, pp. 347-353, 2005.
- [7] LL. Hench. "Bioceramics : from concept to clinic." *Journal of the american ceramic society* 1991 ;74 :1487-510.
- [8] M. Mackovic, A. Hoppe, R. Detsch, D.Mohn, WJ.Stark, E.Spiecker et A. R. Boccaccini. "Bioactive glass (type 45S5) nanoparticles: in vitro reactivity on nanoscale and biocompatibility". *Journanal of Nanoparticule Research*; 2012; 14:1-22.
- [9] J. Przondzion, W. Walke, E. Hadaski, R. Mlynarski. "Forcing of corrosion properties of steel wires for production of guide wires for cardiological treatment". *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- [10] P. Parnière. *Métallographie par les méthodes de diffraction, M100*. Techniques de l'Ingénieur, 1983.
- [11] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*; John Wiley & Sons, 2019.
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical review letters*, vol. 56, p. 930, 1986.
- [13] Q. Nguyen, *Mise au point d'un spectromètre à l'échelle nanoscopique et son application*, Thèse de doctorat .Ecole Polytechnique, 2008.
- [14] P S V V S Narayana and P S V V Srihari, "Biofilm Resistant Surfaces and Coatings on Implants: A Review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 4847–4853, 2019.
- [15] M. Ribeiro, F. J. Monteiro, and M. P. Ferraz, "Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions," *Biomatter*, vol. 2, no. 4, pp. 176–194, 2012.

Chapitre 3 :

Résultats

Et

Discussions.

III. Chapitre 03 :

Introduction :

Le choix d'un matériau pour une application biomédicale, tout comme dans d'autres domaines technologiques, repose sur l'adéquation entre ses propriétés et les exigences spécifiques de son utilisation. Dans le cadre des dispositifs médicaux, la biocompatibilité est l'un des critères les plus importants, car elle détermine la capacité du matériau à être intégré de manière sécuritaire et efficace dans l'organisme.

La biocompatibilité dépend de plusieurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et morphologiques, qui influencent des phénomènes clés comme l'adhésion cellulaire, la corrosion en milieu physiologique, et la résistance à l'usure. Ces facteurs conditionnent la longévité du matériau ainsi que sa capacité à interagir favorablement avec les tissus biologiques.

Ce chapitre a pour objectif de présenter une comparaison détaillée des trois types de dépôts étudiés, en mettant en lumière leurs structures cristallines, leurs morphologies de surface, et leurs propriétés fonctionnelles. L'analyse vise à optimiser leur utilisation dans les dispositifs médicaux en identifiant les caractéristiques les plus adaptées aux applications biomédicales.

III.1. Etude cristallographique :

III.1.1. Diffraction des rayons X :

Dans cette section, nous présentons les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les couches minces de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2 déposées sur des substrats en acier inoxydable 316 L. L'analyse DRX a permis d'identifier les phases présentes en comparant les pics obtenus aux données des fiches ASTM (normes publiées par l'American Society for Testing and Materials) ainsi qu'aux références disponibles dans la littérature scientifique.

Il est important de rappeler que tous les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales : une durée de 45 minutes, une pression de 20 mTorr, une puissance de 250 W, sans polarisation, et dans une atmosphère gazeuse composée de 25 % d'oxygène et 75 % d'argon.

Cette analyse a pour but d'étudier la structure cristallographique des couches, à travers la mesure de la taille des cristallites, ainsi que d'autres caractéristiques microstructurales telles que la contrainte résiduelle, la déformation et la densité de dislocations.

La taille des cristallites des couches a été estimée à partir de la formule de Scherrer applicable pour les couches cristallisées [1] :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec

- D : la taille des cristallites pour un pic donné.
- K : le facteur de la forme dans notre cas est égal à 0,94.
- β : la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic considéré en radian.
- λ : la longueur d'onde des rayons X, (pour $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$)=1,541 Å).
- θ : l'angle de Bragg du pic de diffraction.

La déformation microstructurale ε a été déterminée à l'aide de cette formule [2] :

$$\varepsilon = \beta \times \cos(\theta) / 4$$

La densité de dislocation [1] :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

La micro-contrainte [3] :

$$\sigma = \varepsilon \times E$$

D'où E est le module de Young

III.1.1.1. Les couches minces de ZrO_2 :

La figure III.1 présente le diffractogramme des rayons X obtenu pour la couche mince de ZrO_2 . Ce diffractogramme des rayons X montre bien que la couche obtenue est cristalline.

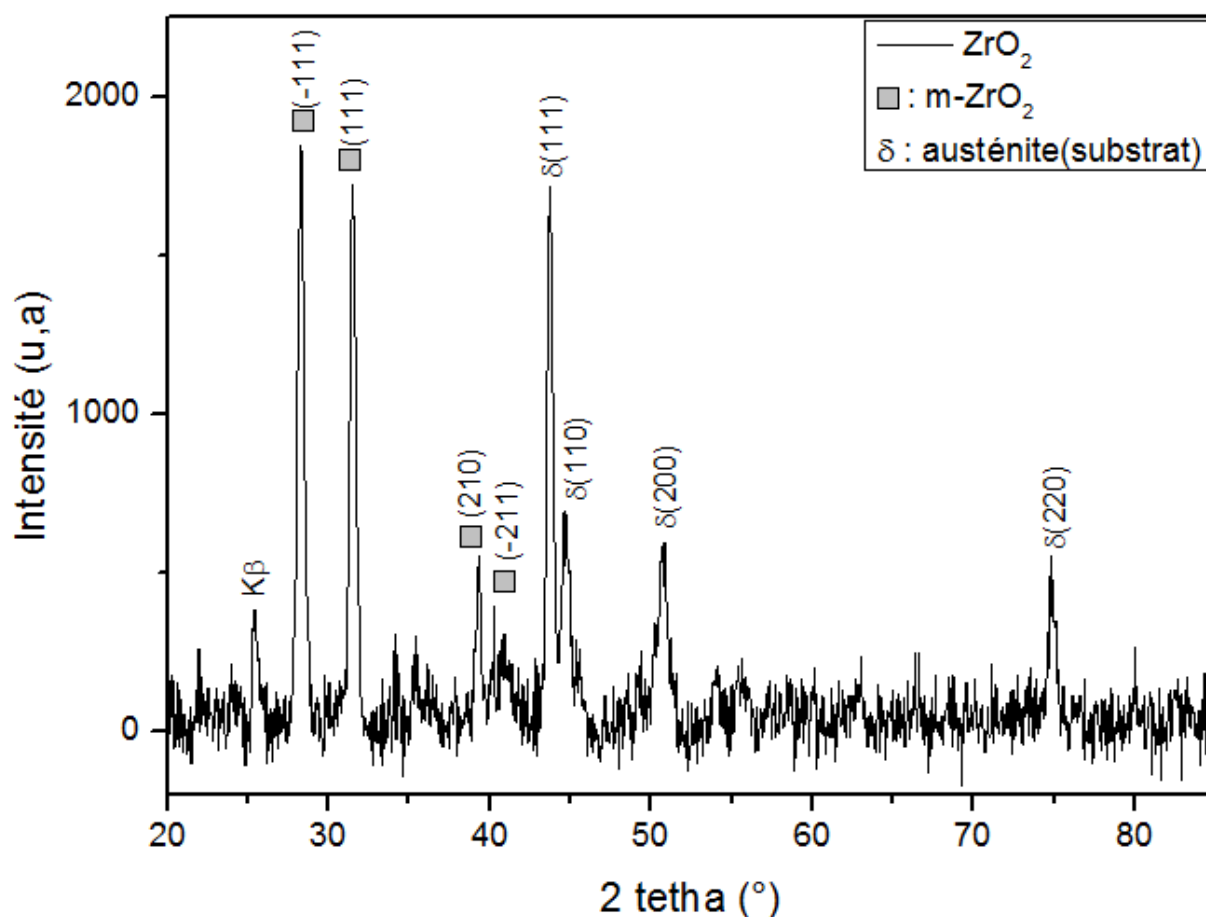


Figure III.1: Diffractogramme des rayons X du film de ZrO_2 obtenu.

Nous observons une seule phase de ZrO_2 , correspondant à la phase monoclinique (m-ZrO_2). La présence de plusieurs pics de diffraction bien définie montre la bonne cristallisation des couches de ZrO_2 .

Un pic très intense est observé à $43,75^\circ$, mais celui-ci ne correspond à aucun des pics caractéristiques du ZrO_2 . Il a donc été attribué au substrat (correspond à l'austénite), en accord

avec les résultats rapportés par Dadfar *et al.* Trois autres pics, situés à 44,74°, 50,75° et 74,96°, ont également été associés au substrat selon la même référence [4].

Les trois pics les plus intenses observés sont caractéristiques de la phase monoclinique du ZrO_2 (m- ZrO_2) : (210) à 39,37°, (-111) à 28,32° et (111) à 31,45°, les deux derniers étant les plus dominants. L'identification de ces pics a été réalisée en se référant à la fiche ASTM (01-083-0942). Un résultat similaire a été rapporté par Aflah [27] dans son étude sur les dépôts obtenus par pulvérisation magnétron avec une teneur en oxygène de 20 %. La dominance de la phase monoclinique m- ZrO_2 a également été observée par Zegtouf [12] pour des dépôts de ZrO_2 réalisés par pulvérisation magnétron sans polarisation. Laurits Puust *et al.* ont également constaté la prédominance de cette phase dans des nano-poudres de ZrO_2 synthétisées par la méthode sol-gel [5].

Les paramètres cristallographiques de la couche de zircone sont présentés dans le tableau III.1 selon la fiche ASTM (01-083-0942).

Tableau III.1: Les paramètres cristallographiques de la couche de zircone.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	D ^a (g/cm ³)	V _m ^b (10 ⁶ pm ³)	M ^c Z
5,1481	5,2059	5,3209	90	99,2160	90	5,81	140,76	4

^a Densité calculée

^b Volume de la maille

^c Multiplicité Z

Le tableau III.2 résume les calculs obtenus pour les différents caractéristiques microstructurales tels que l'estimation de la taille des cristallites, la déformation ϵ , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ .

Tableau III.2: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ϵ , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de ZrO_2 obtenu pour le pic le plus intense.

Hkl	FWHM (°)	D (nm)	d_{hkl} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\delta \cdot 10^{14}$ lines/m ²	σ (Gpa)
-111	0,44	19,55	0,315	1,86	26,16	0,12

III.1.1.2. Les couches minces de TiO_2 :

La figure III.2 présente le diffractogramme des rayons X obtenu pour la couche mince de TiO_2 . Ce diffractogramme des rayons X montre bien que la couche obtenue est cristalline.

Le pic le plus intense observé sur le diffractogramme correspond au substrat (correspond à l'austénite), situé à 43,79°, ainsi que d'autres pics localisés à 44,55°, 50,84° et 74,70°. L'attribution de ces pics au substrat a été faite en se basant sur les résultats publiés par Dadfar *et al.* [4].

La phase identifiée pour le TiO_2 est celle du rutile (r- TiO_2). Les deux (02) pics observés les plus intenses sont des pics caractéristiques de r- TiO_2 : (110) à 27,60° et (200) à 39,44. L'identification de ces pics a été réalisée en se référant à la fiche ASTM (01-083-2242).

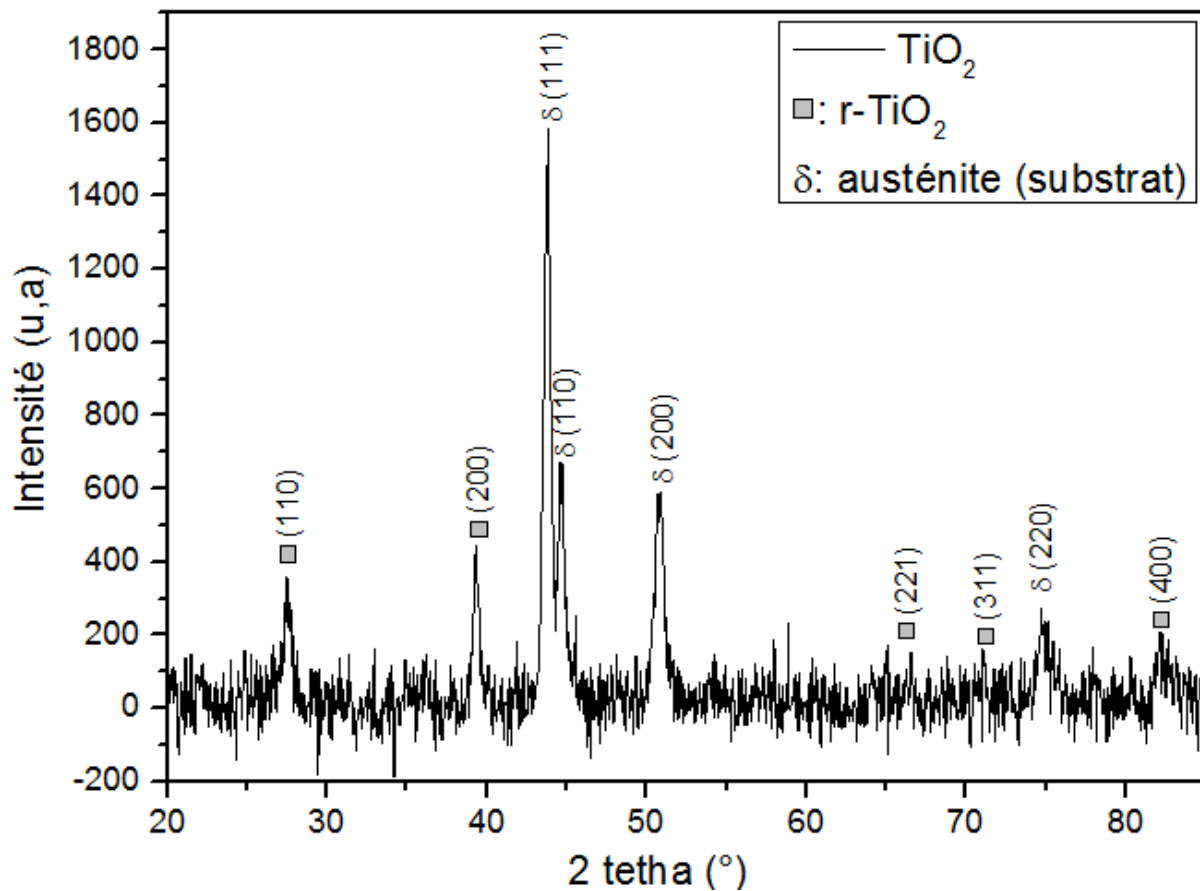


Figure III.2: Diffractogramme des rayons X du film de TiO_2 obtenu.

Dans une étude réalisée par Nezar *et al.* sur des couches minces de TiO_2 déposées sur verre par pulvérisation cathodique avec des paramètres proches de ceux de notre travail, une polarisation allant de 0 à -100 V a été appliquée au substrat. Les auteurs ont observé, dans tous les échantillons, un pic intense à $2\theta = 25,4^\circ$, correspondant au plan (101) de la phase anatase, accompagné d'autres pics caractéristiques de cette phase. À partir d'une polarisation de -75 V, un pic supplémentaire apparaît à $27,7^\circ$, indiquant la formation de la phase rutile (plan (110)), bien que la phase anatase reste dominante [1]. Bait *et al.* [28] dans un travail similaire au dernier mentionné, ont étudié des couches déposées par pulvérisation magnétron sur des substrats en acier inoxydable 304, en faisant varier également la polarisation appliquée. Ils ont observé la présence uniquement de la phase anatase jusqu'à -50 V, puis l'apparition d'un pic à 27° correspondant au plan (110) du rutile, indiquant ainsi la présence de cette phase. Cependant, l'anatase restait la phase dominante. Orendorz *et al.* ont [29] déposé des films de TiO_2 par pulvérisation (spray-coating) sur du silicium, puis les ont recuits à l'air entre 470 K et 1320 K. Initialement, seule la phase anatase est présente. À partir de 1270 K, des pics de rutile apparaissent, indiquant un mélange des phases. À 1320 K, l'anatase disparaît complètement au profit du rutile.

Les paramètres cristallographiques de la couche de r- TiO_2 sont présentés dans le tableau III.3 selon ASTM (01-083-2242).

Tableau III.3: Les paramètres cristallographiques de la couche de TiO₂.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	D ^a (g/cm ³)	V _m ^b (10 ⁶ pm ³)	M ^c Z
4,5900	4,5900	2,9600	90	90	90	4,25	62,36	2

^a Densité calculée

^b Volume de la maille

^c Multiplicité Z

Le tableau III.4 résume les résultats trouvés du calcul des caractéristiques microstructurales tels que l'estimation de la taille des cristallites, la déformation ϵ , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ .

Tableau III.4: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ϵ , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de TiO₂ obtenu pour le pic le plus intense.

Hkl	FWHM (°)	D (nm)	d_{hkl} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\delta \cdot 10^{14}$ lines/m ²	σ (Gpa)
200	0,39	22,6	2,28	1,60	19,58	0,12

III.1.1.3. Les couches minces de HfO₂ :

La figure III.3 présente le diffractogramme des rayons X obtenu pour la couche mince de HfO₂. Ce diffractogramme des rayons X montre bien que la couche obtenue est cristalline.

Un pic observé à 43,75° ne correspond à aucun des pics caractéristiques du HfO₂ a été attribué au substrat en s'appuyant sur les résultats publiés par Dadfar et al. [4]. Nous remarquons l'absence des autres pics du substrat, pourtant observés dans le cas du ZrO₂ et du HfO₂. Cela peut être dû à la forte intensité des pics du HfO₂, probablement liée à l'épaisseur plus importante de ce dépôt. L'estimation des épaisseurs sera abordée dans la section MEB.

Les deux (02) pics observés les plus intenses sont des pics caractéristiques de m-HfO₂ : (-111) à 28,43° et (111) à 31,68°. L'identification de ces pics a été réalisée en se référant à la fiche ASTM (01-078-0049).

Dhanunjaya dans son travail, a déposé des nanoparticules de HfOx sur du silicium par goutte à goutte, puis les a analysées par GIXRD après ablation laser à différentes énergies. À basse énergie, la phase monoclinique est observée, tandis qu'à haute énergie, un mélange de phases monoclinique et hexagonale (Hf₆O) apparaît [10].

Dans le travail de Khomenkova *et al.* des couches de HfO₂ ont été déposées par pulvérisation RF à différentes températures de substrat, puis analysées par DRX. À 500 °C, un pic cristallin apparaît à $2\theta \approx 28,4^\circ$, indiquant la formation partielle de la phase monoclinique, tandis qu'en dessous de 300 °C les couches restent amorphes [30].

JAYARAMAN *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de HfO₂ par précipitation chimique suivie d'une calcination à 800 °C. Les résultats DRX montrent une structure monoclinique pure avec une orientation préférentielle selon le plan (111) et une taille cristalline moyenne de 16 nm [15].

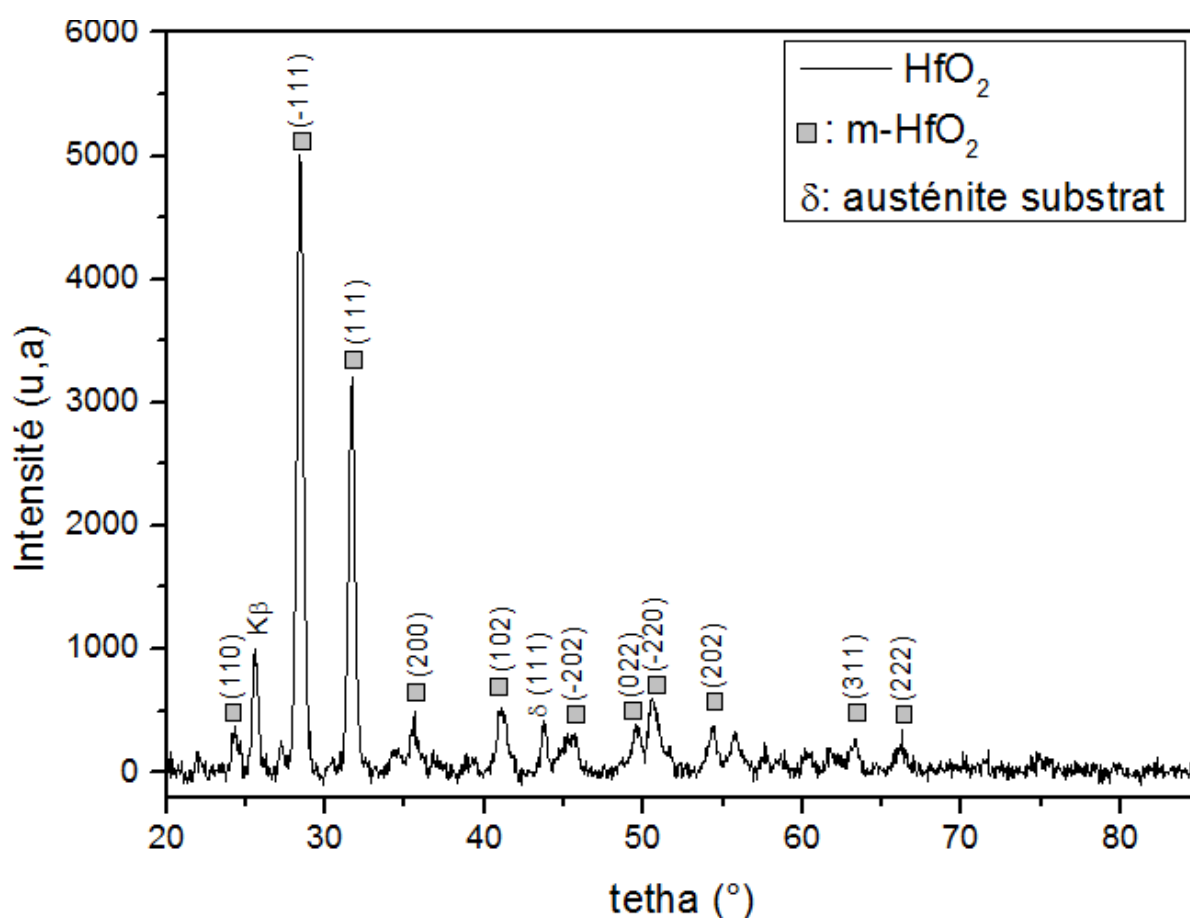


Figure III.3: Diffractogramme des rayons X du film de HfO_2 obtenu.

Les travaux de Bright *et al.* rapportent la synthèse de films minces de HfO_2 par pulvérisation cathodique DC. Le DRX révèle une phase monoclinique nanocristalline, avec des grains d'environ 12 nm, présente même après recuit [31].

Une synthèse de nanoparticules de HfO_2 par combustion auto-inflammable modifiée, réalisée par Kumar *et al.* [11], a permis d'obtenir directement une phase monoclinique pure (m- HfO_2), confirmée par les analyses XRD, avec une taille moyenne de grain d'environ 15 nm.

Les paramètres cristallographiques de la couche de m- HfO_2 sont présentés dans le tableau III.5 selon la fiche ASTM (01-078-0049).

Tableau III.5: Les paramètres cristallographiques de la couche de HfO_2 .

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	D ^a (g/cm ³)	V _m ^b (10 ⁶ pm ³)	M ^c Z
5,1170	5,1754	5,2915	90	99,2160	90	10,10	138,32	4

^a Densité calculée

^b Volume de la maille

^c Multiplicité Z

Le tableau III.6 résume les calculs obtenus pour les différents caractéristiques microstructurales tels que l'estimation de la taille des cristallites, la déformation ϵ , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ .

Tableau III.6: La largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D), la distance interréticulaire d_{hkl} , la déformation ε , la densité de dislocations δ et la micro-contrainte σ du film de HfO_2 obtenu pour le pic le plus intense

Hkl	FWHM (°)	D (nm)	d_{hkl} (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\delta \cdot 10^{14}$ lines/m ²	σ (Gpa)
-111	0,44	19,5	3,13	1,86	26,30	0,18

III.1.2. Spectroscopie RAMAN :

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX), une analyse complémentaire par spectroscopie Raman a été réalisée sur les différentes couches minces déposées de ZrO_2 , TiO_2 et HfO_2 . Les spectres mesurés ont été tracés et comparés à des références issues de la littérature, ce qui a permis d'identifier les bandes vibratoires caractéristiques et de valider la nature des phases cristallines présentes.

III.1.2.1. Les couches de ZrO_2 :

Comme nous l'avons déjà noté dans la partie diffraction, le ZrO_2 existe sous trois formes cristallines : cubique (c- ZrO_2), tétragonale (t- ZrO_2) et monoclinique (m- ZrO_2). La théorie des groupes prédit pour la forme monoclinique- dix-huit modes actifs en Raman [12] :

$$9 A_g + 9 B_g$$

La figure III.4 montre le spectre Raman enregistré pour la couche de ZrO_2 déposée par pulvérisation magnétron sur un substrat en acier inoxydable 316L.

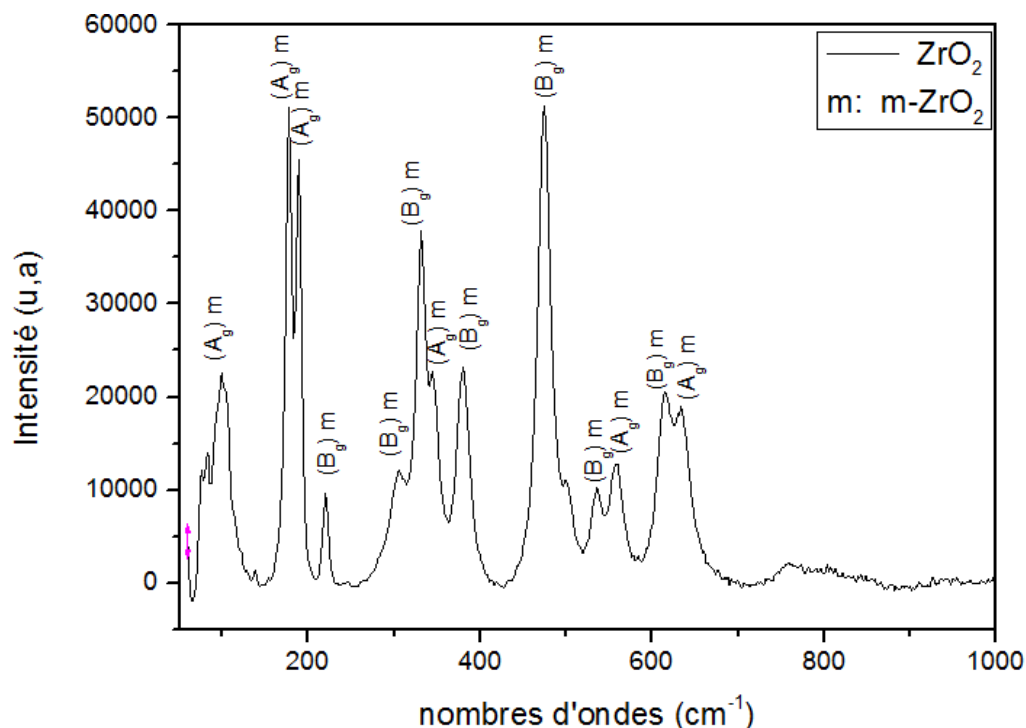


Figure III.4: Spectre Raman du dépôt de ZrO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.

Le spectre obtenu présente une allure caractéristique de la phase monoclinique du ZrO_2 (m- ZrO_2). Cette attribution a été confirmée en le comparant aux résultats publiés dans plusieurs

travaux antérieurs, notamment celui de Puust *et al.* [5], ainsi que ceux d'Eder et Kramer [6]. Des spectres similaires ont également été rapportés par Ding *et al.* [7] ; et Yadav *et al.* [8], renforçant ainsi l'identification de la phase monoclinique dans notre échantillon, et ce résultat confirme les résultats trouvés précédemment par la DRX.

L'existence de la phase monoclinique est confirmée par la présence de treize bandes de vibration : $6 A_g + 7 B_g$. Les bandes de vibration observées sur le spectre Raman sont localisées autour de : 100, 177, 189, 219, 306, 330, 344, 380, 474, 535, 558, 617 et 633 cm^{-1} qui sont attribuées au m- ZrO_2 [7, 9].

Les bandes de vibration Raman des différentes structures de ZrO_2 rapportées dans d'autres travaux sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (m : monoclinique ZrO_2).

Références	Résultat	[7]	[9]	[12]	[13]	[14]
Bandes observées (cm^{-1})					108 A_g m	102 m
					162 B_g m	179 m
	100 A_g m		101 m		169 A_g m	190 m
	177 A_g m	105 m	177 m		179 A_g m	221 m
	189 A_g m	179 m	189 m		216 B_g m	263 m
	219 B_g m	188 m	221 m	178 A_g m	293 A_g m	303 m
	306 B_g m	222 m	307 m	178 B_g m	303 B_g m	330 m
	330 B_g m	307 m	332 m	334 B_g m	316 B_g m	343 m
	344 A_g m	334 m	346 m	370 A_g m	324 A_g m	378 m
	380 B_g m	344 m	380 m	370 B_g m	371 B_g m	475 m
	474 B_g m	381 m	476 m	476 B_g m	371 A_g m	504 m
	535 B_g m	480 m	501 m	632 A_g m	453 A_g m	539 m
	558 A_g m	557 m	535 m		473 B_g m	561 m
	617 B_g m	617 m	557 m		512 B_g m	618 m
	633 A_g m	632 m	616 m		524 A_g m	640 m
			632 m		580 B_g m	760 m
					605 A_g m	
					719 B_g m	

III.1.2.2. Les couches de TiO_2 :

Le TiO_2 peut cristalliser selon trois phases différentes : l'anatase (a- TiO_2) et le rutile (r- TiO_2), qui possèdent une structure tétragonale, ainsi que la brookite (b- TiO_2), caractérisée par une structure orthorhombique. Selon la théorie des groupes, l'anatase présente six modes actifs en spectroscopie Raman : $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, en ce qui concerne le rutile, quatre modes sont attendus : $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ [18, 19].

La figure III.5 représente le spectre Raman enregistré pour la couche de TiO_2 déposée par pulvérisation magnétron sur un substrat en acier inoxydable 316L.

L'analyse du spectre révèle l'absence des bandes caractéristiques de la phase anatase, notamment celles situées à 144 , 197 et 639 cm^{-1} (E_g), 399 et 519 cm^{-1} (B_{1g}), ainsi que 513 cm^{-1} (A_{1g}) [18, 19].

En revanche, les bandes propres à la phase rutile apparaissent clairement à 143 cm^{-1} (B_{1g}), 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) et 826 cm^{-1} (B_{2g}) [19-22].

On observe ainsi trois modes de vibration actifs en Raman : $A_{1g} + B_{2g} + E_g$ ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X, indiquant la présence d'une seule phase de TiO_2 : la phase rutile.

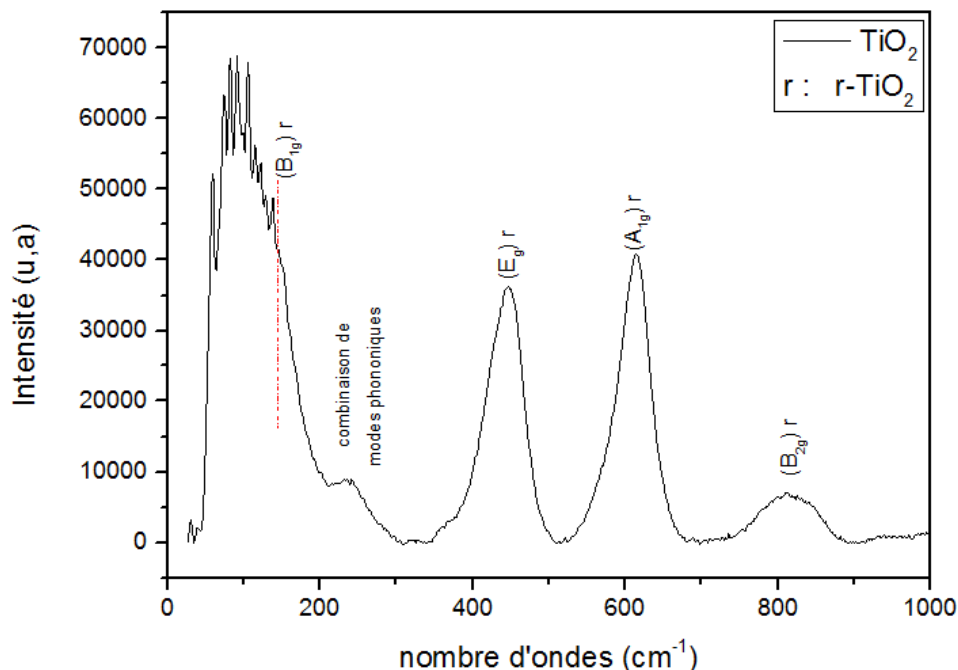


Figure III.5: Spectre Raman du dépôt de TiO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.

Les bandes de vibration Raman des différentes structures de TiO_2 rapportées dans d'autres travaux sont données dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (r : r- TiO_2) et (a : a- TiO_2)

Rfs	Résultat	[23]	[24]	[25]
Bandes observées (cm^{-1})		445 E_g r	418,8 E_g r	143 ± 1 B_{1g} r
	143 B_{1g} r	610 B_{1g} r	609 A_{1g} r	235 ± 5 * r
	446 E_g r			448 ± 2 E_g r
	613 A_{1g} r	397 B_{1g} a	149,1 E_g a	609 ± 2 A_{1g} r
	825 B_{2g} r	516 A_{1g} a	398,6 B_{1g} a	826 ± 5 B_{2g} r
		639 E_g a	516,2 ($A_{1g} + B_{1g}$)a	144 ± 1 E_g a
			637,3 E_g a	196 ± 1 E_g a
				395 ± 1 B_{1g} a
				518 ± 2 ($A_{1g} + B_{1g}$)a
				639 ± 1 E_g a

* combinaison de modes phononiques.

III.1.2.3. Les couches de HfO_2 :

Comme pour le ZrO_2 , l'oxyde d'hafnium (HfO_2) peut se cristalliser sous plusieurs phases : cubique (c- HfO_2), tétragonale (t- HfO_2) et monoclinique (m- HfO_2). La théorie des groupes prévoit, pour la phase monoclinique, un total de trente-six modes de vibration, parmi lesquels dix-huit sont actifs en Raman ($9A_g + 9B_g$) [10, 11].

La figure III.6 représente le spectre Raman enregistré pour la couche de HfO_2 déposée par pulvérisation magnétron sur un substrat en acier inoxydable 316L.

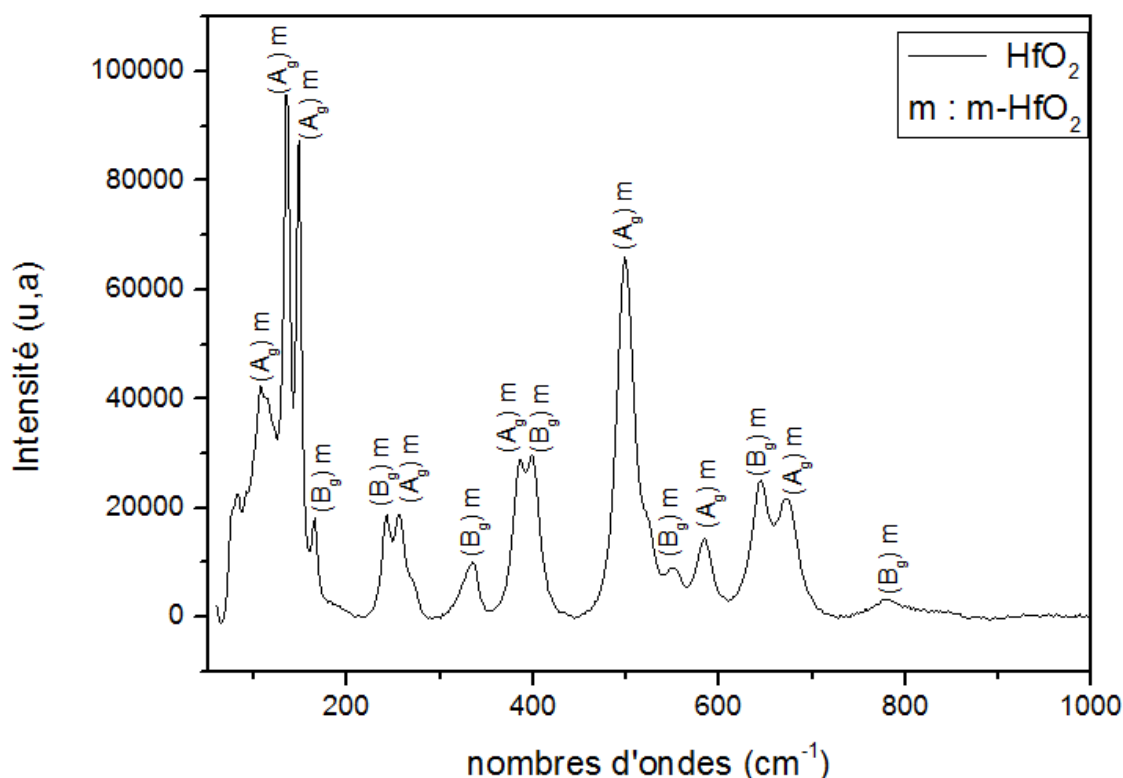


Figure III.6: Spectre Raman du dépôt de HfO_2 déposé sur l'acier inoxydable 316L.

Le spectre Raman obtenu pour les couches de HfO_2 est cohérent avec celui attendu pour la phase monoclinique de l'oxyde d'hafnium. Cette attribution a été confirmée par comparaison avec les spectres publiés dans la littérature, notamment par Dhanunjaya *et al.* [10], qui ont observé des bandes caractéristiques similaires dans leurs échantillons monocristallins. De plus, les travaux de Kumar *et al.* [11] rapportent des spectres comparables pour les couches minces de HfO_2 , corroborant ainsi notre interprétation. Ces comparaisons renforcent la confirmation de la présence dominante de la phase monoclinique dans notre matériau.

On a confirmé l'existence de la phase monoclinique par la présence de seize bandes de vibration : $9A_g + 7B_g$. Les bandes de vibration observées sur le spectre Raman sont localisées autour de : 91, 107, 134, 148, 165, 243, 256, 335, 386, 399, 498, 552, 583, 644, 670 et 775 cm^{-1} qui sont attribuées au m- HfO_2 [15, 16].

Les bandes de vibration Raman des différentes structures de HfO_2 rapportées dans d'autres travaux sont données dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Les bandes de vibration rapportées dans d'autres travaux (m : monoclinique HfO₂)

Rfs	Résultat	[14]	[15]	[16]			[17]				
Bandes observées (cm ⁻¹)				LDA	GGA	Expt.	LDA	GGA	Expt.		
	91 <i>A_g</i> m	112	111 <i>A_g</i> m	<i>A_g</i>	129	91	113	<i>A_g</i>	128	125	113
	107 <i>A_g</i> m	135	133 <i>A_g</i> m		150	108	133		142	132	133
	134 <i>A_g</i> m	150	149 <i>A_g</i> m		155	173	149		152	171	149
	148 <i>A_g</i> m	167	164 <i>B_g</i> m		272	218	256		261	248	256
	165 <i>B_g</i> m	243	240 <i>B_g</i> m		379	224	323		326	339	323
	243 <i>B_g</i> m	253	256 <i>A_g</i> m		442	305	382		423	382	382
	256 <i>A_g</i> m	322	330 <i>B_g</i> m		549	418	498		514	440	498
	335 <i>B_g</i> m	335	383 <i>A_g</i> m		646	481	577		608	557	577
	386 <i>A_g</i> m	381	396 <i>B_g</i> m	<i>B_g</i>	769	563	672	<i>B_g</i>	738	640	672
	399 <i>B_g</i> m	394	499 <i>A_g</i> m		146	101	133		131	120	133
	498 <i>A_g</i> m	498	522 <i>B_g</i> m		180	128	164		175	152	164
	552 <i>B_g</i> m	522	547 <i>B_g</i> m		256	199	242		250	223	242
	583 <i>A_g</i> m	550	580 <i>A_g</i> m		339	311	336		380	318	336
	644 <i>B_g</i> m	581	643 <i>B_g</i> m		447	342	398		424	385	398
	670 <i>A_g</i> m	642	671 <i>A_g</i> m		574	451	520		533	466	520
	775 <i>B_g</i> m	674	775 <i>B_g</i> m		595	460	551		570	529	551
		776			707	573	640		667	627	640
					854	661	773		821	716	773

III.2. Etude morphologique :

III.2.1. Microscopie électronique à balayage :

L'étude de la morphologie des couches minces de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂, ainsi que l'estimation de leur épaisseur, ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour cette analyse, des échantillons préparés sur verre ont été utilisés, ce support facilitant l'observation en coupe transversale. La figure III.7 présente la morphologie des dépôts sous deux angles : des vues en surface et des coupes transversales.

On observe que les trois dépôts présentent une structure globalement compacte. Les vues en surface révèlent une texture granulaire pour les trois matériaux, suggérant une croissance par coalescence de grains. En coupe transversale, le dépôt de HfO₂ montre clairement une structure colonnaire, indiquant une croissance orientée perpendiculairement au substrat. En revanche, cette organisation n'est pas visible pour les dépôts de ZrO₂ et TiO₂, ce qui peut s'expliquer par leur faible épaisseur, rendant la structure interne difficile à distinguer sur les images MEB.

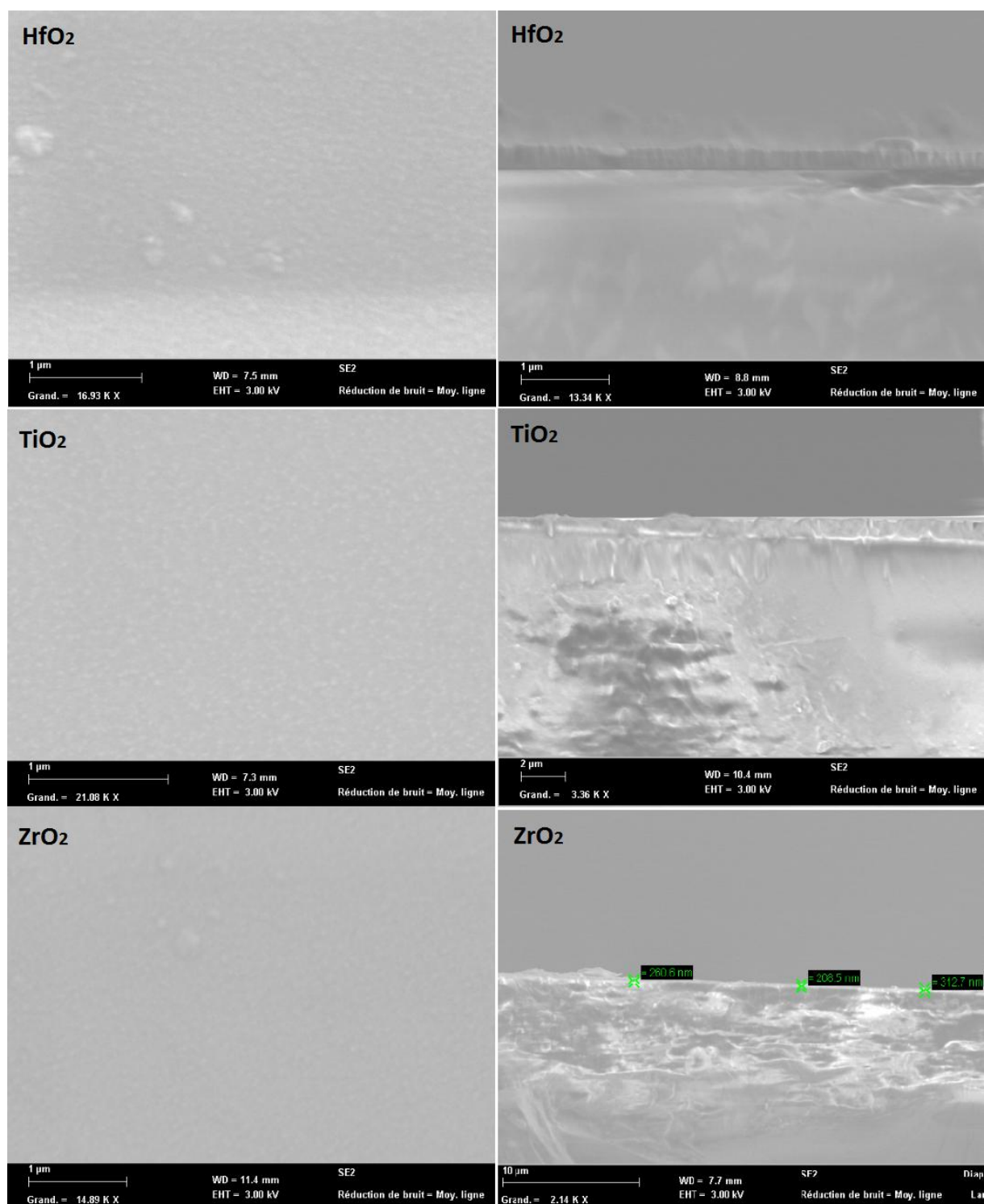


Figure III.7: Morphologie des dépôts de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂ déposés sur verre observée par MEB.

La figure III.8 présente les épaisseurs des trois dépôts, estimées à partir des observations MEB.

Malgré des conditions de dépôt identiques, les épaisseurs mesurées varient significativement selon la nature du matériau. Le dépôt de HfO₂ présente l'épaisseur la plus élevée (382,10 nm), suivi par le ZrO₂ (260,60 nm), tandis que le TiO₂ affiche la plus faible épaisseur (143,66 nm). Ces différences peuvent être attribuées aux propriétés intrinsèques de

chaque matériau, telles que leur **taux de pulvérisation**, leur densité ou encore leur interaction avec le plasma pendant le dépôt.

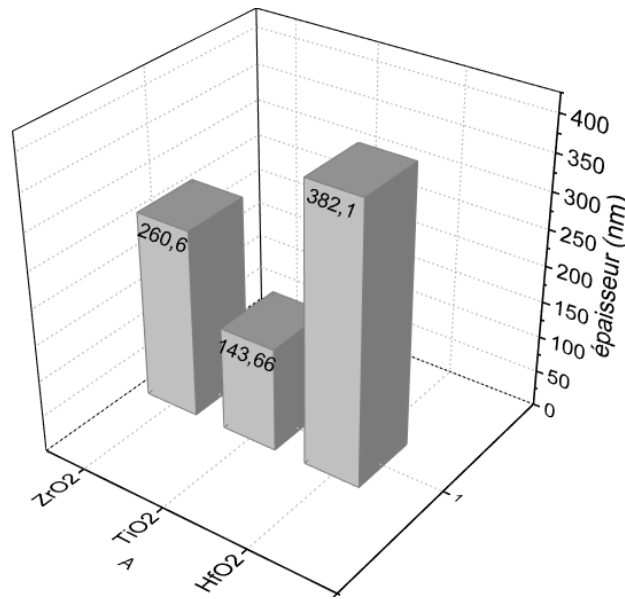


Figure III.8: Représentation graphique des épaisseurs des dépôts de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂, obtenues par MEB

Dans une étude comparative réalisée par Kusano [40], les taux de dépôt de films minces d'oxydes métalliques obtenus par pulvérisation magnétron ont été évalués. Il a été montré que le TiO₂ présente un taux de croissance significativement plus faible (environ 4,7 nm/min) comparé au ZrO₂ (7,6 nm/min) et au HfO₂ (6,8 nm/min), et ce malgré des conditions de dépôt identiques. Ce résultat est en accord avec nos propres observations, où le TiO₂ présente l'épaisseur de film la plus faible.

Par ailleurs, dans une autre étude comparative portant sur des dépôts réalisés par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS), Vlček *et al.* [41] ont montré que, sous des conditions optimisées identiques — notamment un contrôle pulsé du flux d'oxygène et une température de substrat inférieure à 165 °C — le HfO₂ atteint une vitesse de dépôt remarquable de 200 nm/min, contre 120 nm/min pour le ZrO₂.

III.2.2. Microscopie à force atomique :

Afin de mieux caractériser l'état de surface de nos films et d'en estimer la rugosité, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM). Les images 2D et 3D obtenues sur une surface de 5 × 5 µm, pour les couches minces de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂ sont présentées dans la figure III.10.

À partir de ces images, nous avons évalué la rugosité des surfaces en utilisant la valeur RMS (Root Mean Square), un indicateur de l'irrégularité de la surface. Ces résultats sont regroupés dans le tableau III.10, accompagnés d'autres données représentatives de la topographie, telles que la hauteur moyenne (Ra), la hauteur maximale des pics, ainsi que la profondeur des creux.

La rugosité la plus élevée, estimée à environ 2,50 nm, a été observée pour la couche de ZrO₂. Elle est suivie par celle de HfO₂, avec une valeur de 2,23 nm. La surface la plus lisse est celle du TiO₂, présentant une rugosité de 1,93 nm.

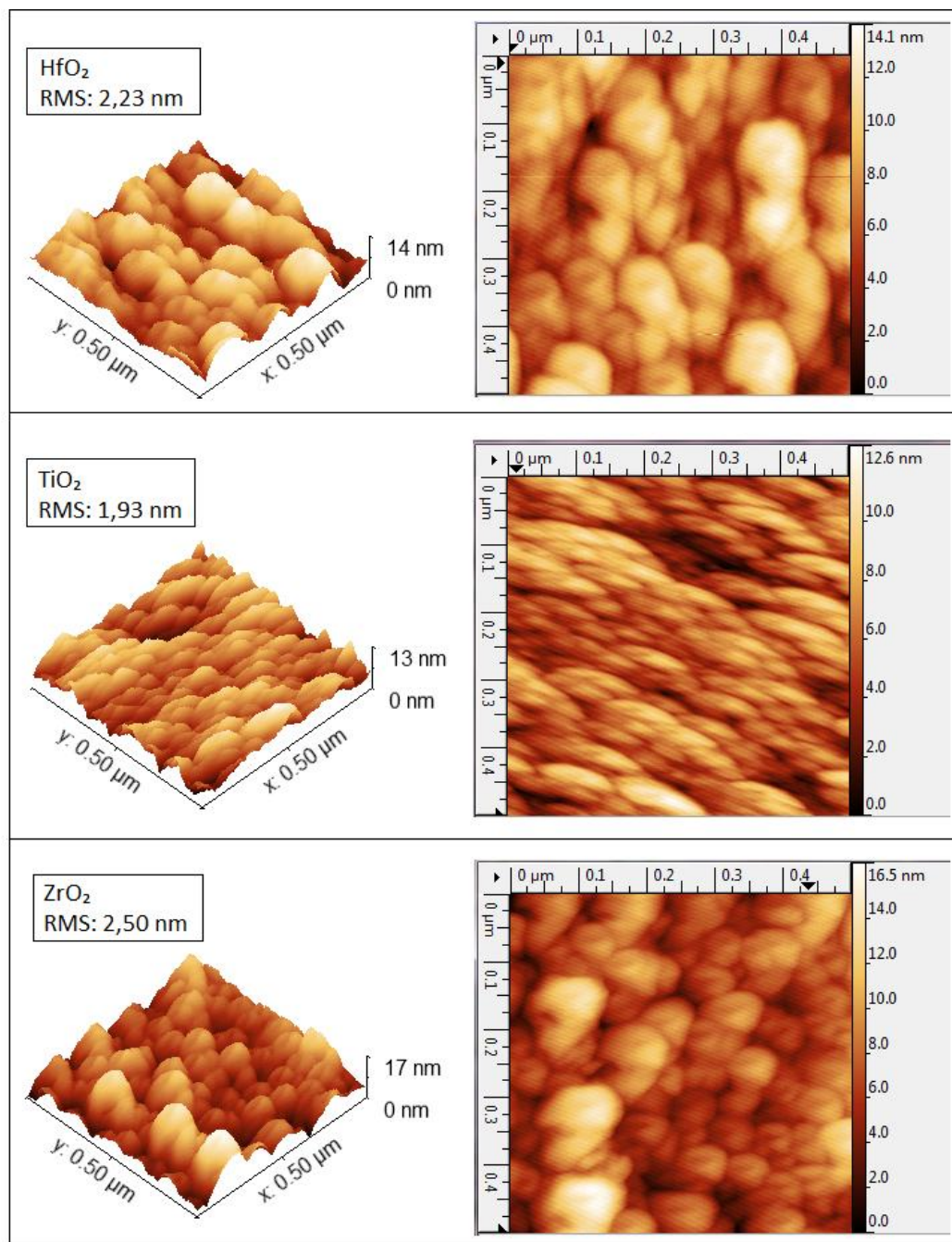


Figure III.9: Images AFM 2D et 3D des couches de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂.

Tableau III.10: Les valeurs de RMS, Ra, Rp et Rv des couches de HfO₂, TiO₂ et ZrO₂.

	HfO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Hauteur quadratique moyenne [RMS] (nm)	2,23	1,93	2,50
Hauteur moyenne arithmétique [Ra] (nm)	1,83	1,56	1,96
Hauteur maximale du pic [Rp] (nm)	6,40	6,74	9,33
Profondeur maximale du creux [Rv] (nm)	7,66	5,89	7,22

Les valeurs de rugosité RMS (Root Mean Square) mesurées pour nos échantillons se sont avérées relativement faibles et très proches les unes des autres. Cette observation peut être attribuée à deux facteurs principaux. Premièrement, la méthode de dépôt utilisée, la Physical Vapor Deposition (PVD), influence la morphologie des films minces, comme l'ont souligné Panjan *et al.* [52], bien qu'il soit généralement admis que la rugosité de surface des films déposés par PVD tend à augmenter avec leur épaisseur en raison de la croissance colonnaire et de l'amplification des irrégularités, nos films présentent des épaisseurs relativement faibles, variant entre 140 et 380 nm. À ces faibles épaisseurs, le développement des irrégularités de surface n'a pas été suffisamment prononcé, contribuant ainsi à maintenir une faible rugosité. Deuxièmement, la préparation minutieuse du substrat en acier inoxydable 316L a joué un rôle crucial. Le polissage mécanique jusqu'à l'obtention d'un effet miroir a permis de réduire drastiquement la rugosité initiale du substrat, comme cela a été démontré par Zhichao *et al.* [53]. Des études ont montré que l'acier inoxydable 316L peut atteindre une rugosité RMS d'environ 3 à 5 nm après un tel traitement [54]. Un substrat initialement très lisse favorise la croissance d'un film déposé avec une rugosité minimale, car il offre une surface de nucléation uniforme et limite la propagation des défauts topographiques du substrat vers le film.

III.3. Mesure de l'angle de contact (la mouillabilité) :

La mouillabilité désigne la capacité d'une surface à être mouillée par un liquide [26]. Cette propriété est particulièrement importante à évaluer, surtout lorsque les matériaux sont destinés à des applications biomédicales impliquant un contact direct avec des liquides. Ce paramètre influence directement la biocompatibilité, en conditionnant la manière dont le matériau interagit avec les tissus et fluides biologiques.

Comme le corps humain et les fluides physiologiques sont majoritairement constitués d'eau, le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau devient essentiel. Un matériau hydrophile favorisera l'adhésion cellulaire, ce qui est recherché dans certains cas pour favoriser l'intégration dans l'organisme. À l'inverse, un caractère hydrophobe peut être préférable lorsqu'on cherche à limiter l'adhérence, par exemple pour empêcher la colonisation bactérienne. Le choix entre hydrophilie et hydrophobie dépend donc directement de l'usage biomédical envisagé.

On parle d'hydrophilie lorsqu'une surface est bien mouillée, c'est-à-dire que l'eau s'y étale naturellement. À l'inverse, on parle d'hydrophobie lorsque le mouillage est faible : l'eau forme alors des gouttelettes et ne s'étale pas. Cette différence de comportement est étroitement liée à l'énergie de surface du matériau, généralement élevée dans le cas hydrophile et faible dans le cas hydrophobe, ces propriétés dépendent de nombreux facteurs d'origine chimique et physique [12].

Afin d'étudier le comportement des trois dépôts en présence d'humidité, nous avons évalué leur mouillabilité en mesurant l'angle de contact formé entre une gouttelette d'eau et la surface de chaque échantillon.

La surface est hydrophobe si l'angle de contact est supérieur à 90° et hydrophile si l'angle de contact est inférieur à 90° [12]. Les images des gouttelettes déposées sur les différents échantillons sont présentées à la figure III.10, tandis que les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau III.11.

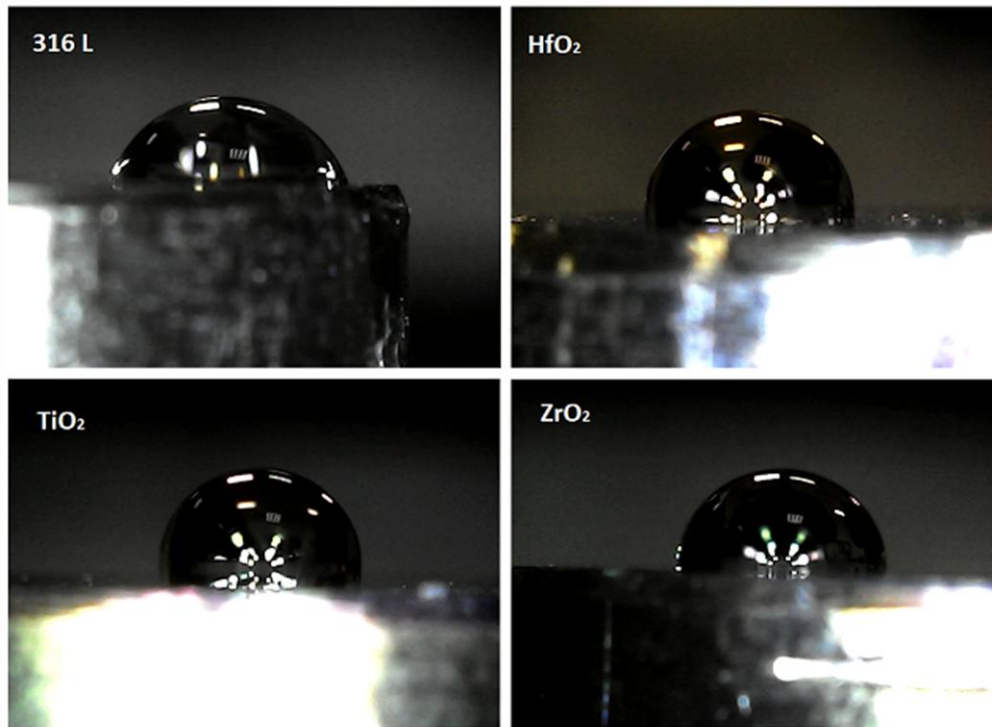


Figure III.10: Images typiques de gouttes d'eau sur les surfaces des films élaborés ainsi que sur le substrat 316 L.

Tableau III.11: Mesure des angles de contact sur le 316L et les différents dépôts.

Nombre d'essai	316 L	HfO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
E1 (θ°)	71,6	97,5	104,4	96,6
E2 (θ°)	73	98,5	103,3	95,5
Moyenne (θ°)	72,3	98	103,85	96,05

Les mesures d'angle de contact révèlent des variations notables selon le type de revêtement appliqué. Le dépôt de TiO₂ présente l'angle le plus élevé avec une moyenne de 103,85°, indiquant une surface plus hydrophobe, suivi de HfO₂ (98°) et ZrO₂ (96,05°). En comparaison, une surface non revêtue montre un angle plus faible, autour de 72,3°. Ces résultats suggèrent que les couches minces d'oxydes augmentent globalement l'hydrophobicité des surfaces, ce qui peut avoir un impact positif sur certaines propriétés biologiques, notamment la limitation de l'adhérence bactérienne.

Pour une meilleure visualisation, les résultats des angles de contact ont été représentés les angles de contact dans la figure III.11. Ça permettra de comparer plus clairement l'influence des différents revêtements sur le comportement de mouillabilité.

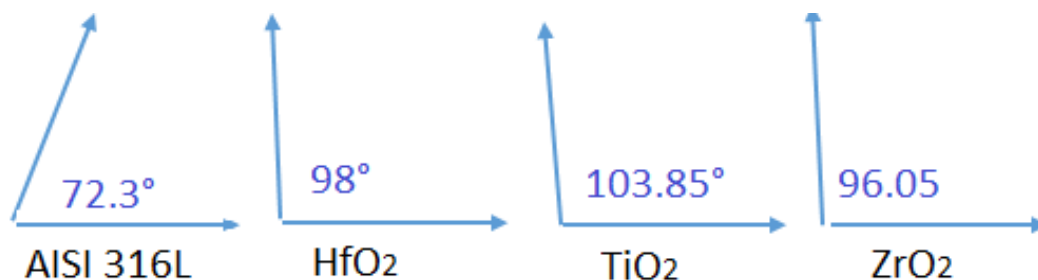


Figure III.11: schématisation des angles de contact obtenus pour différents dépôts.

Les valeurs des angles de contact obtenues dans cette étude sont proches de celles rapportées dans la littérature. Jain *et al.* ont déposé des couches de HfO_2 par pulvérisation magnétron à différents angles, et ils ont trouvé des valeurs comprises entre $92,3^\circ$ et $106,3^\circ$ [68]. Dans une autre étude portant sur le TiO_2 déposé par pulvérisation cathodique à double magnétron, Wu *et al.* ont montré que l'angle de contact se situait entre 100° et 112° [69]. Petal *et al.* ont déposé des couches minces de ZrO_2 en utilisant le procédé de pulvérisation magnétron et ont obtenu un angle de contact compris entre 90° et 101° , en faisant varier la pression partielle d'argon dans l'enceinte de dépôt (et par conséquent celle de l'oxygène) [67].

III.4. Etude des propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques telles que la dureté (H) et le module de Young des couches déposées sur l'acier inoxydable 316L ont été évaluées à l'aide d'un nano-indenteur de marque CSM. Les essais ont été réalisés sous une charge maximale de 1 mN, avec une vitesse de chargement et de déchargement fixée à 2 mN/min, un taux d'acquisition de 10 Hz et en considérant un coefficient de Poisson de 0,3. L'ensemble des mesures est enregistré via un système d'acquisition dédié, permettant de suivre en temps réel les paramètres nécessaires à l'identification des propriétés mécaniques des couches. Les courbes de chargement et de déchargement obtenues pour les différents échantillons sont présentées dans les figures III.12.

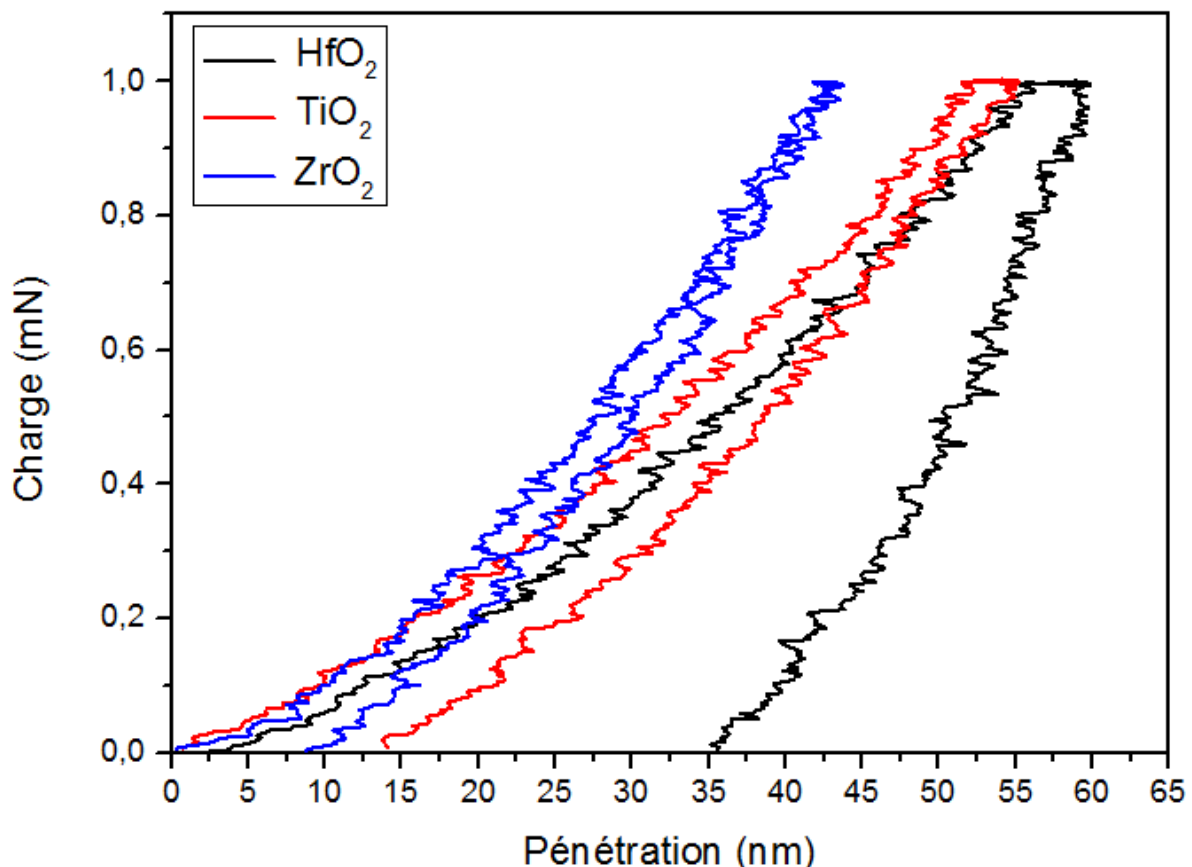


Figure III.12: Courbes de chargement-déchargement pour les différents dépôts.

Lorsqu'on caractérise les propriétés mécaniques d'une couche mince, il est important de veiller à ce que la profondeur d'indentation reste inférieure à 10 % de l'épaisseur de la couche, afin de limiter l'influence du substrat. Durant l'essai, la courbe force-profondeur obtenue forme

une boucle d'hystérésis composée de deux phases : la montée représente la phase de chargement, où la pointe s'enfonce dans le matériau jusqu'à atteindre une profondeur maximale h_m , tandis que la descente correspond au déchargement. La phase de chargement combine les réponses élastique et plastique du matériau, ce qui empêche une exploitation directe pour le calcul de la dureté. En revanche, la phase de déchargement, qui correspond au retrait de la pointe, permet de mesurer la profondeur résiduelle h_p , révélatrice de la déformation plastique. L'analyse de la force en fonction de la profondeur permet ainsi d'extraire les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa dureté et son module d'élasticité.

L'analyse des courbes de chargement/déchargement (figure III.12) a permis d'extraire les profondeurs résiduelles, correspondant aux empreintes permanentes laissées par l'indenteur. Le dépôt de ZrO_2 présente la plus faible valeur, avec une profondeur de 9,43 nm, traduisant une meilleure résistance à la déformation plastique. Le TiO_2 , avec une profondeur intermédiaire de 13,31 nm, se situe entre les deux extrêmes. À l'inverse, le dépôt de HfO_2 affiche la plus grande profondeur, atteignant 34,87 nm, ce qui reflète une réponse mécanique moins rigide sous sollicitation.

La figure III.13 présente un histogramme comparatif des résultats obtenus pour le module de Young et la dureté des trois dépôts analysés. Cette représentation permet de visualiser les différences de performance mécanique entre les couches.

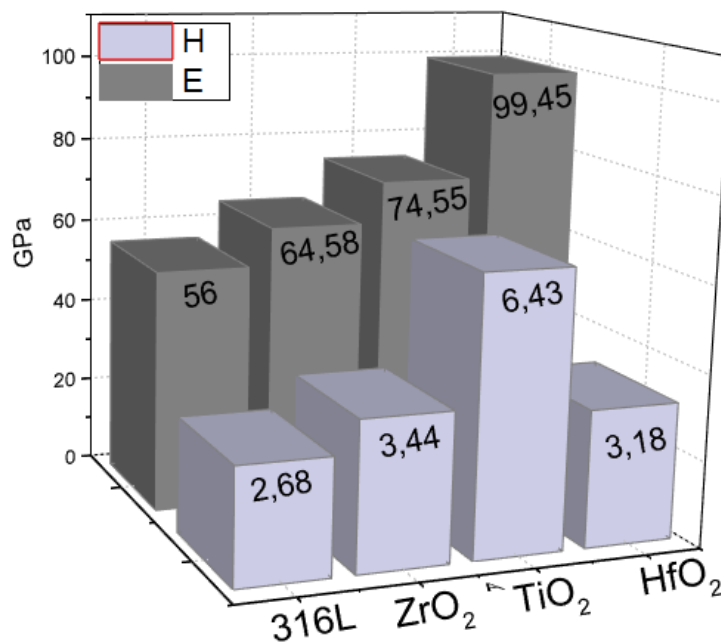


Figure III.13: Histogramme des modules d'Young E et de la dureté H pour chaque dépôt.

L'analyse des résultats met en évidence des différences notables entre les propriétés mécaniques des trois dépôts. Le dépôt de TiO_2 présente la valeur de dureté la plus élevée (6,43 GPa), indiquant une forte résistance à la déformation plastique. En comparaison, les dépôts de ZrO_2 et HfO_2 affichent des duretés nettement inférieures, respectivement de 3,44 GPa et 3,18 GPa. Concernant le module d'Young, le HfO_2 montre la rigidité la plus élevée avec une valeur de 99,45 GPa, suivi du TiO_2 (74,55 GPa), tandis que le ZrO_2 présente la valeur la plus faible (64,85 GPa). Ces résultats suggèrent que TiO_2 combine une dureté élevée avec un module d'élasticité intermédiaire, ce qui peut être favorable dans les applications nécessitant à la fois résistance à l'usure et maintien d'une certaine flexibilité. Le HfO_2 , bien que moins dur, se

distingue par une rigidité importante, tandis que ZrO_2 affiche des performances mécaniques globalement inférieures dans ce contexte.

À titre de comparaison, l'acier inoxydable 316L non recouvert présente une dureté de 2,68 GPa et un module d'Young de 56 GPa [66]. L'ajout des couches minces a donc permis d'améliorer significativement les performances mécaniques de surface, notamment en augmentant la dureté et la rigidité. Le dépôt de TiO_2 se distingue particulièrement par sa capacité à renforcer la résistance à la déformation plastique, tandis que le HfO_2 apporte une augmentation marquée de la rigidité. Ces améliorations sont prometteuses pour accroître la durabilité et la tenue mécanique de l'acier 316L dans des applications biomédicales exigeantes.

Les valeurs obtenues sont proches, et du même ordre de grandeur que celles rapportées dans d'autres études. Le tableau III.12 en présente une synthèse comparative.

Tableau III.12: Dureté et module 'Young rapportés dans la littérature.

Dépôt	L'étude	Dureté H (GPa)	Module d'Young (GPa)
AISI 316L	Rokosz <i>et al.</i> [66]	2,68	56
HfO₂	Notre étude	3,18	99,45
	Tapilt <i>et al.</i> [37]	7,5-9,5	180-260
	Berdova <i>et al.</i> [38]	8,3-9,7	163-165
TiO₂	Notre étude	6,43	74,55
	Villegas <i>et al.</i> [35]	9,9-11,5	88,1-96,3
	Soares <i>et al.</i> [36]	3,4-6	73-152
ZrO₂	Notre étude	3,44	64,85
	Catauro <i>et al.</i> [33]	2,5-5,4	54-85
	Zalnezhad [34]	2,9-6,3	108-218
	Zegtouf [12]	6,9-19,5	124,7-220,9

La dureté est une mesure de base de la force tandis que le module élastique donne une mesure de la tendance du matériau à la déformation élastique. Les performances du contenu protecteur contre l'usure peuvent s'exprimer non pas par une valeur de dureté élevée, mais par les rapports H/E , H^3/E^2 et H/E^2 (tableau III.13). Le rapport H/E exprime une mesure de la limite élastique de déformation, ce qui est un bon indicateur de la déformation d'un film sans apparition de déformation permanente. Le rapport H^3/E^2 (c'est-à-dire la déformation élastique à la rupture) est un paramètre couramment utilisé pour évaluer la résistance à la déformation plastique et pour prévoir leur résistance à l'usure lors de contacts [32].

Et le rapport H/E^2 qui nous renseigne sur la capacité du matériau à résister à des dommages permanents [12]. Alors, afin d'offrir une meilleure résistance, les couches minces doivent avoir des rapports H/E , H/E^2 et H^3/E^2 élevés [12].

Tableau III.13 : Tableau des rapports H/E , H/E^2 et H^3/E^2 .

	H (GPa)	E (GPa)	H/E	H/E^2 (GPa ⁻¹)	H^3/E^2 (GPa)
HfO₂	3,18	99,45	0,031	0,0003	0,003
TiO₂	6,43	74,55	0,086	0,0012	0,048
ZrO₂	3,44	64,85	0,052	0,0008	0,009
AISI 316L	2,68	56	0,047	0,0008	0,006

Le TiO_2 présente les rapports les plus élevés ($H/E = 0,08$, $H/E^2 = 0,0012$ et $H^3/E^2 = 0,048$), ce qui reflète une excellente aptitude à résister aux contraintes mécaniques, tout en limitant l'usure et les dommages permanents. Le ZrO_2 , avec des rapports intermédiaires ($H/E = 0,05$, $H/E^2 = 0,0008$ et $H^3/E^2 = 0,009$), montre un comportement mécanique modéré, garantissant une résistance correcte mais inférieure à celle du TiO_2 . Le HfO_2 présente les valeurs les plus faibles ($H/E = 0,03$, $H/E^2 = 0,0003$ et $H^3/E^2 = 0,003$), traduisant une plus faible capacité à résister à la fissuration et à l'usure plastique. En comparant avec l'acier inoxydable AISI 316L non revêtu affiche des rapports similaires à ceux du ZrO_2 ($H/E = 0,047$, $H/E^2 = 0,0008$ et $H^3/E^2 = 0,006$), confirmant que l'apport des couches de TiO_2 améliore nettement la résistance mécanique de surface, tandis que les dépôts de ZrO_2 et HfO_2 offrent des améliorations plus limitées, voire négligeables dans le cas du HfO_2 .

III.5. Etude de la résistance à la corrosion :

Pour étudier le comportement des films déposés, les échantillons ont été immergés dans un milieu physiologique simulant celui du corps humain à 37°C , à savoir la solution SBF. Le comportement à la corrosion a été évalué par polarisation potentiodynamique, et les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.14. Pour cette étude, nous avons utilisé quatre échantillons distincts : trois substrats en acier inoxydable 316L, chacun revêtu d'une couche d'oxyde (HfO_2 , TiO_2 ou ZrO_2), ainsi qu'un échantillon d'acier 316L non revêtu servant de référence.

Dans une courbe de polarisation, une augmentation brutale du courant de corrosion peut être observée au niveau du potentiel de piqûres, ce qui traduit une dissolution rapide de la couche passive [42]. Ce potentiel critique marque le début de la formation de piqûres sur la couche protectrice, lorsque la région transpassive est atteinte, à des potentiels anodiques suffisamment élevés pour entraîner l'élimination complète de cette couche et exposer le métal frais à un environnement corrosif. Dans notre cas, aucune corrosion par piqûres n'a été détectée pour l'acier non revêtu ni pour celui recouvert des couches d'oxyde (HfO_2 , TiO_2 ou ZrO_2), comme le montrent la figure III.14.

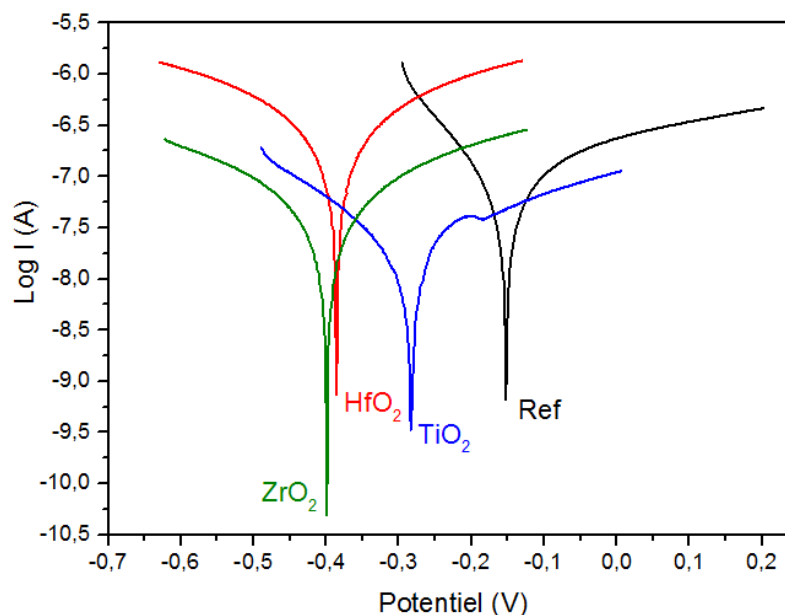


Figure III.14: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2 .

L'allure des courbes de polarisation potentiodynamique ($\text{Log } I = f(E)$) reste similaire pour l'ensemble des échantillons étudiés. Toutefois, on observe un déplacement de toutes les courbes correspondant aux échantillons revêtus par une couche d'oxyde (HfO_2 , TiO_2 ou ZrO_2) vers la gauche, c'est-à-dire vers des potentiels plus négatifs, ce qui correspond à une polarisation anodique [42]. Cela traduit une diminution du caractère noble du matériau, indiquant une plus grande tendance à l'oxydation.

Par contre, une densité de courant plus faible est un indicateur direct d'une vitesse de corrosion plus basse : plus cette valeur est faible, meilleur est le comportement du matériau face à la corrosion [43].

Les résultats montrent que les densités de courant pour les revêtements de TiO_2 et ZrO_2 sont significativement plus faibles que celle de l'échantillon non revêtu, traduisant une amélioration notable de la résistance à la corrosion. En revanche, le revêtement HfO_2 présente une densité de courant plus élevée que celle de l'acier 316L, indiquant une protection moins efficace dans ce cas.

Les valeurs de potentiel de corrosion, de courant de corrosion et de résistance de polarisation ont été obtenues au moyen de l'extrapolation des courbes de Tafel (voir tableau III.14). L'efficacité protectrice de la couche (Pe) a été calculée à partir de la courbe de polarisation à l'aide de l'équation suivante [42] :

$$Pe = \left[1 - \left(\frac{I_{\text{corr couche}}}{I_{\text{corr substrat}}} \right) \right] \times 100$$

La porosité des revêtements a également été calculée à partir des résultats expérimentaux obtenus après les tests avec l'équation suivante [44] :

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-|\Delta E_{\text{corr}}|/B_a}$$

Où P est la porosité totale du revêtement, R_{ps} est la résistance de la polarisation de substrat non revêtu, R_p est la résistance de polarisation du substrat revêtu, ΔE_{corr} la différence entre les potentiels de corrosion du substrat revêtu et non revêtu, et b_a est la pente de Tafel anodique du substrat. Les revêtements avec une porosité plus faible et des valeurs de résistance plus élevées offrent de meilleures performances de protection [12].

Tableau III.14: Paramètres électrochimiques des tests de polarisation potentiodynamique.

Dépôt	Taux de corrosion (mm/an)	Résistance de la polarisation R_p (M Ω)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	b_a (mV)	b_c (mV)	Pe %	Porosité
Ref*	0,0012	0,43	-151,8	102,9	300	153,6	-	-
HfO ₂	0,0015	0,19	-385	133	115,9	115	-29,25	0,38
TiO ₂	0,0001	1,74	-282	9,84	47,70	228,5	90,44	0,09
ZrO ₂	0,0002	1,04	-399,7	19,17	97,13	87	81,37	0,06

*référence : sans dépôt.

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence que les dépôts de TiO_2 et de ZrO_2 ont significativement amélioré la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L, ce qui constitue un résultat très prometteur. Le revêtement TiO_2 se distingue par un comportement électrochimique exceptionnel, avec un taux de corrosion extrêmement faible (0,0001 mm/an), un courant de corrosion minimal (9,84 nA), une porosité réduite (0,09) et un taux de protection élevé (90,44 %), traduisant une barrière dense et efficace contre les attaques corrosives. De même, le dépôt de ZrO_2 offre d'excellentes performances, avec un courant de corrosion bas (19,17 nA), une porosité très faible (0,06) et une protection de l'ordre de 81,37 %, ce qui confirme la compacité et la stabilité de la couche formée. En revanche, le revêtement HfO_2 , moins performant, présente une porosité élevée (0,38), un courant de corrosion plus important (133 nA) et un effet négatif sur la protection (-29,25 %), suggérant une couche perméable et peu homogène. Ainsi, ces résultats soulignent le rôle clé de TiO_2 et ZrO_2 dans l'amélioration de la durabilité des implants métalliques, en renforçant efficacement leur résistance à la corrosion.

Shen *et al.* [45], dans une étude rigoureuse et particulièrement pertinente visant à améliorer la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L, ont élaboré un dépôt de nanoparticules de TiO_2 par la méthode sol-gel suivie d'un trempage (dip-coating). Ce procédé a été complété par une série de traitements spécifiques destinés à renforcer l'hydrophobicité de la surface, dans le but de réduire significativement la vitesse de corrosion. Les résultats obtenus sont remarquables : le courant de corrosion (I_{corr}) a été réduit de 161 nA pour l'échantillon non revêtu à 55,8 nA après dépôt, puis jusqu'à 0,16 nA après les traitements hydrophobes successifs. De même, le taux de corrosion est passé de $1,2 \times 10^{-3}$ mm/an à $0,9 \times 10^{-3}$ mm/an après dépôt, pour atteindre $2,73 \times 10^{-6}$ mm/an après optimisation de l'hydrophobicité. Ces performances mettent en évidence l'impact crucial de la modification de surface hydrophobe dans le renforcement de la durabilité des implants en acier inoxydable 316L.

L'efficacité du dépôt de ZrO_2 et son rôle dans l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier 316L ont été démontrés par Zegtouf [12], pour différents taux d'oxygène ainsi que sous diverses conditions de polarisation.

Quant au HfO_2 , il a montré un comportement moins favorable face à la corrosion comparé à l'acier inoxydable 316L non revêtu. En effet, son dépôt a conduit à une augmentation du courant de corrosion, ce qui reflète une baisse de la résistance globale. Cette dégradation peut être attribuée à une faible résistance à la polarisation ainsi qu'à une porosité relativement élevée, favorisant la pénétration des électrolytes jusqu'au substrat. Un résultat similaire a été rapporté par Almomani et Aita [46], ils ont déposé des couches de HfO_2 sur de l'acier inoxydable 316L par pulvérisation cathodique. Suite à un essai de polarisation potentiodynamique comparant un échantillon revêtu à un autre non revêtu, ils ont observé le développement de piqûres de corrosion sur les deux et une augmentation du courant de corrosion (I_{corr}) a été observée pour l'échantillon revêtu, indiquant que le dépôt de HfO_2 a réduit la résistance à la corrosion de l'acier 316L. Pour remédier à cela, ils ont proposé un revêtement nanolaminé HfO_2 - Al_2O_3 (empilement régulier de couches très minces), qui a montré des performances nettement supérieures. Cette étude souligne qu'avant d'envisager l'utilisation du HfO_2 dans des applications où la résistance à la corrosion est cruciale, il est important de garder à l'esprit que ce matériau, bien que prometteur dans d'autres domaines, présente des performances limitées face à la corrosion. Son utilisation comme revêtement anticorrosion sur l'acier inoxydable 316L

ne semble pas offrir une protection suffisante, comme le montre le développement de piqûres observé après test [46].

En s'appuyant sur les résultats de Shen *et al.* [45] (mentionné précédemment), il apparaît clairement que l'hydrophobicité joue un rôle déterminant dans l'amélioration du comportement à la corrosion d'un matériau. Ainsi, il est pertinent de mettre en relation les performances anticorrosion des différents oxydes avec leurs propriétés hydrophobes. Dans ce travail, nous avons précédemment mis en évidence que le TiO_2 présentait l'hydrophobicité la plus marquée parmi les trois oxydes étudiés, sur la base de la mesure de l'angle de contact. Ce résultat concorde avec son comportement remarquable vis-à-vis de la corrosion.

En revanche, bien que le HfO_2 présente une hydrophobicité légèrement supérieure à celle du ZrO_2 , il reste moins performant face à la corrosion, même lorsqu'on le compare directement à l'acier inoxydable 316L non revêtu. Sa faible résistance à la polarisation reflète une protection insuffisante, ce qui rend son utilisation seule peu recommandée pour des applications implantaires exposées à des environnements fortement corrosifs. Dans ce contexte, il serait plus judicieux d'envisager des approches alternatives, comme les structures nanolaminées $\text{HfO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, afin d'améliorer la barrière protectrice.

III.6. Etude biologique :

III.6.1. La bioactivité :

La bioactivité est l'une des propriétés clés pour évaluer la biocompatibilité d'un matériau. Elle est définie comme la capacité d'un matériau à former de l'hydroxyapatite (HA) à sa surface. Cette dernière agit comme une couche intermédiaire bioactive, capable d'établir des liaisons chimiques solides avec l'os naturel, favorisant ainsi l'intégration du matériau dans l'environnement tissulaire [47, 48].

Afin d'évaluer cette propriété pour les couches de HfO_2 , ZrO_2 et TiO_2 , les échantillons en verre revêtus de ces oxydes ont été immergés dans un plasma sanguin artificiel pendant 14 jours. À l'œil nu, nous observons une fine couche blanche qui s'est formée à la surface des trois échantillons après immersion.

Une analyse par microscopie optique à un grossissement de $\times 200$ pour le HfO_2 et TiO_2 et un grossissement $\times 500$ pour le ZrO_2 a été réalisée afin d'examiner la surface des échantillons après immersion. Les résultats sont présentés dans la figure III.15.

Les observations en microscopie optique ont permis de confirmer la formation d'hydroxyapatite sur l'ensemble des surfaces revêtues. À un grossissement de $\times 200$ des dépôts denses et bien répartis sont visibles sur les échantillons TiO_2 et HfO_2 , avec une densité légèrement plus marquée pour TiO_2 . Pour le ZrO_2 , l'observation, avec un grossissement de $\times 500$, a révélé également la présence d'hydroxyapatite, bien que sous forme plus dispersée. Ces résultats indiquent que les trois types de revêtement possèdent un caractère bioactif, capable d'induire la nucléation d'HA, avec toutefois une affinité apparente plus importante pour les couches de TiO_2 et HfO_2 .

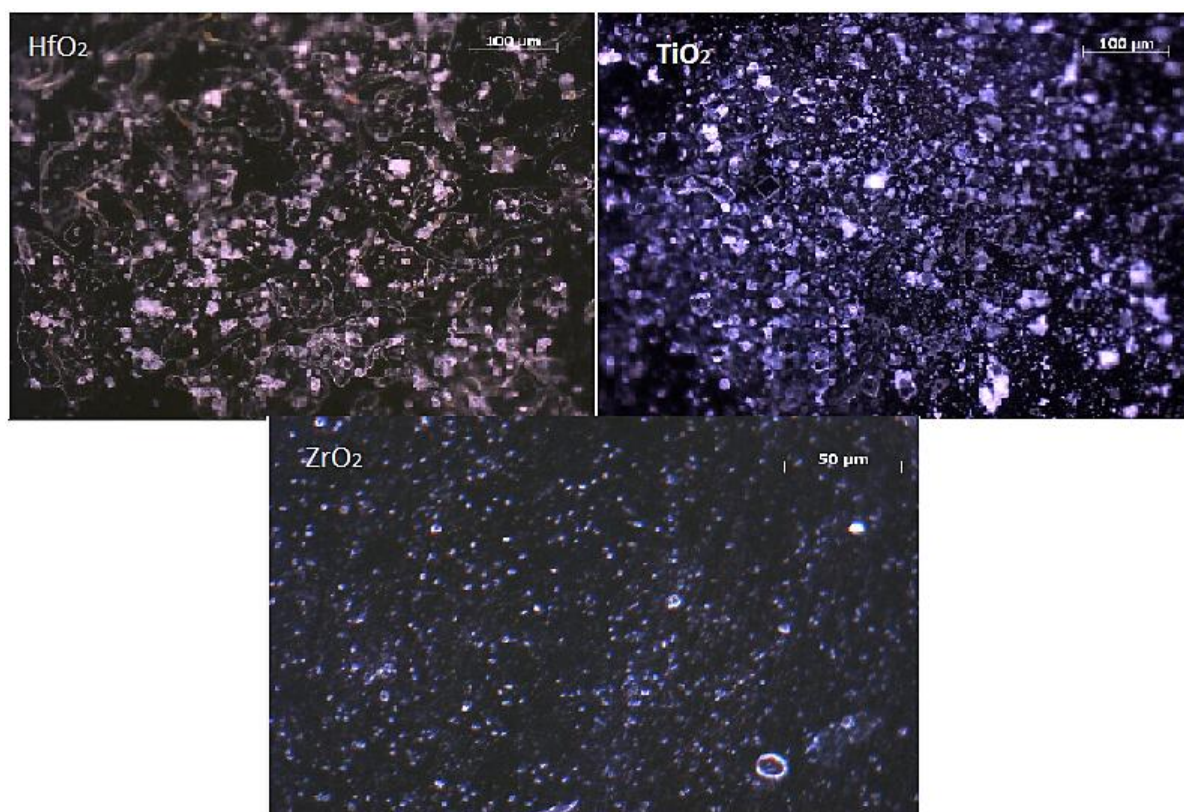


Figure III.15: Images en microscopie optique des surfaces revêtues après immersion.

Afin de confirmer la nature de la couche formée à la surface des dépôts après immersion, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée. Cette technique permet d'identifier précisément les phases présentes grâce à leurs signatures vibratoires caractéristiques. La figure III.16 présente les spectres Raman obtenus pour les trois échantillons revêtus (TiO_2 , HfO_2 et ZrO_2), révélant des bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite. Ces résultats confirment que la couche formée sur chaque dépôt correspond bien à de l'hydroxyapatite, en accord avec les observations effectuées en microscopie optique.

En observant les spectres Raman des dépôts, on remarque clairement la présence d'un pic intense à 1070 cm^{-1} pour tous les dépôts, ainsi qu'un autre pic assez net à 960 cm^{-1} . Ces deux pics sont caractéristiques des modes de vibration de l'hydroxyapatite. Cette dernière est définie par quatre modes vibratoires associés au groupement phosphate PO_4^{3-} : à 430 cm^{-1} (mode de flexion symétrique, ν_2), à 580 cm^{-1} (mode de flexion antisymétrique, ν_4), à 962 cm^{-1} (mode d'élongation symétrique, ν_1), et à 1047 cm^{-1} (mode d'élongation antisymétrique, ν_3) [49]. Ces résultats indiquent que les trois dépôts étudiés sont capables d'induire la formation d'hydroxyapatite. On remarque que la largeur à mi-hauteur du pic situé à 1070 cm^{-1} est plus faible pour les dépôts de HfO_2 et TiO_2 que pour celui de ZrO_2 ; ceci est interprété comme une meilleure cristallinité de l'hydroxyapatite [12, 50], et reflète donc une bioactivité relativement plus élevée. Cette meilleure cristallinité est en accord avec les observations en microscopie optique, où les surfaces de TiO_2 et HfO_2 présentaient des dépôts d'hydroxyapatite plus denses et plus homogènes que ceux observés sur ZrO_2 , confirmant ainsi leur aptitude accrue à favoriser la nucléation et la croissance de la phase apatite.

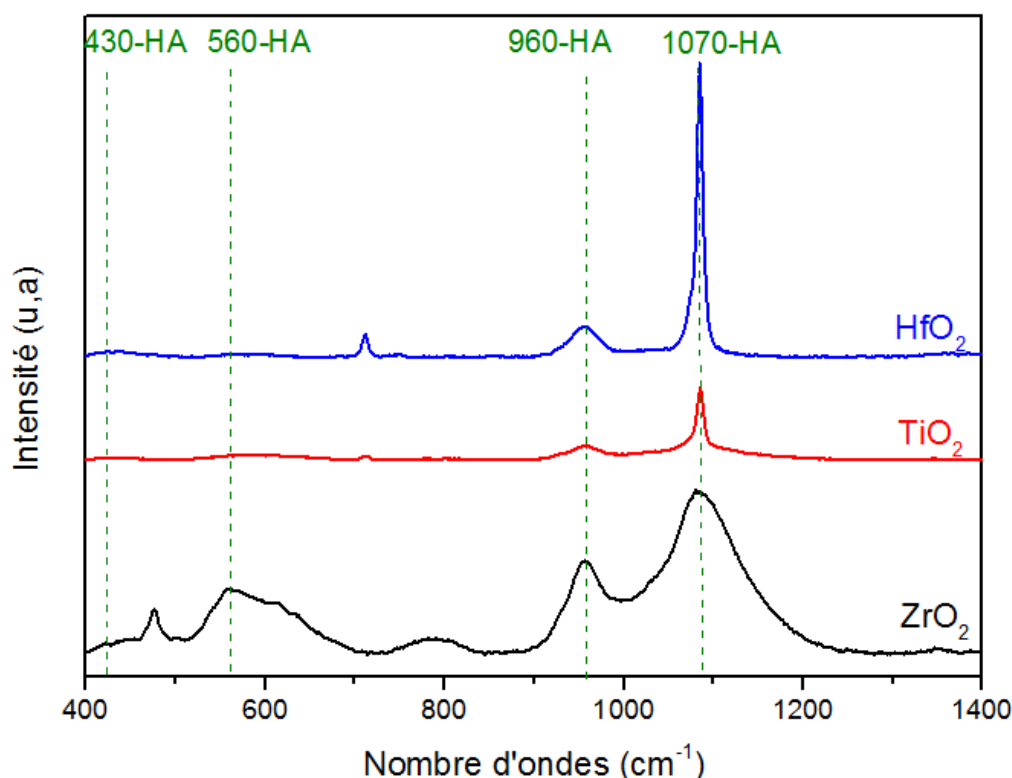


Figure III.16 : Spectres Raman des dépôts après immersion dans du plasma sanguin artificiel pendant 14 jours (HA : hydroxyapatite).

Selon Jemat *et al.* la porosité et la rugosité des revêtements jouent un rôle crucial dans la bioactivité des matériaux, influençant directement leur interaction avec les tissus environnants après implantation. La présence de pores à la surface facilite la pénétration des solutés jusqu'au fond de ces cavités, ce qui favorise la nucléation et la croissance des cristaux d'apatite. Cette formation est notamment attribuée à l'augmentation de la surface spécifique active induite par la porosité accrue [51].

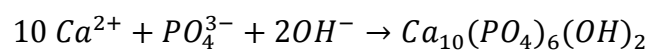
Cependant, il convient de nuancer l'effet de la rugosité et de la porosité sur la formation de l'hydroxyapatite dans notre cas. En effet, les mesures de rugosité obtenues pour les trois dépôts révèlent des valeurs relativement faibles, de l'ordre de $2,22 \pm 0,29$ nm, avec un léger écart entre les échantillons. Cette faible rugosité peut être attribuée aux faibles épaisseurs des couches déposées, avoisinant deux centaines de nanomètres. De ce fait, il semble difficile de corrélérer de manière significative la rugosité à la bioactivité observée.

Concernant la porosité, une tendance similaire est observée : bien que le dépôt de TiO_2 présente une porosité relativement faible, cela n'a pas empêché la formation de l'hydroxyapatite sur sa surface. Ce comportement peut s'expliquer par la nature structurale du TiO_2 , à savoir sa phase cristalline rutile, laquelle est reconnue, selon Jemat *et al.* [51], comme étant particulièrement efficace pour induire la formation d'hydroxyapatite. Seul le dépôt de HfO_2 , présentant une porosité un peu plus élevée, semble avoir favorisé ce phénomène par cet effet de surface. Ainsi, si la porosité peut localement jouer un rôle facilitateur, elle ne constitue pas, à elle seule, un facteur déterminant dans la nucléation de l'hydroxyapatite dans les conditions de dépôt utilisées ici.

L'hydroxyapatite (HA) fait partie de la famille des apatites, qui sont des composés à base de calcium et de phosphate. Sa formule chimique est $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Grâce à sa

structure et sa composition proches de celles de l'os naturel, elle est largement utilisée dans le domaine biomédical, notamment pour la réparation osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés bioactives, ce qui lui permet d'interagir favorablement avec les tissus vivants [55].

La formation d'hydroxyapatite à la surface des matériaux immergés dans un fluide corporel simulé tel que le plasma sanguin artificiel pourrait s'expliquer de la manière suivante. Prenons l'exemple du dépôt ZrO_2 , on a la formation de groupes $Zr-OH$ à la surface par échange avec les ions H_3O^+ dans le fluide ; Les ions de calcium Ca^{2+} du fluide peuvent être attirés par la surface chargée négativement ce qui conduit, à l'augmentation de la charge positive sur la surface de l'échantillon. Par l'arrivée des ions phosphate chargés négativement HPO_4^{2-} , un amas précurseur d'hydrogénophosphate de calcium se forme et se développe en consommant des ions de calcium et de phosphate du fluide. Finalement, cet amas se transforme spontanément en hydroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$; ce processus peut s'expliquer par la réaction suivante [12] :



La formation de l'hydroxyapatite dépend de plusieurs facteurs clés, tels que la morphologie de la surface, sa rugosité, ainsi que son hydrophilicité. En général, plus une surface est hydrophile, plus elle favorise la formation de l'HA [56]. Cependant, dans l'étude présente, bien que les surfaces des dépôts aient montré un caractère hydrophobe, cela n'a pas empêché la formation de l'hydroxyapatite. Cela suggère que l'hydrophilicité à elle seule n'est pas un paramètre déterminant, mais que c'est l'ensemble des caractéristiques de surface qui agit de manière combinée pour influencer la nucléation et la croissance de l'HA.

Dans leur étude, Surmeneva *et al.* [58] ont réalisé des dépôts de revêtements d'hydroxyapatite enrichis en titane (Ti) sur un alliage Ti6Al4V à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique RF magnétron, en combinant des cibles d'hydroxyapatite pure et de TiO_2 . La teneur en titane a été ajustée en modifiant la puissance RF appliquée à la cible de TiO_2 , ce qui a permis d'obtenir des revêtements dopés au Ti sans altérer la formation du composé d'hydroxyapatite. Les résultats ont montré que l'augmentation de l'hydrophobicité, liée à l'ajout de Ti (évaluée par l'angle de contact), n'a pas empêché la formation de l'hydroxyapatite. Au contraire, l'ensemble du revêtement, incluant le dopage au Ti, a conduit à une amélioration notable de la résistance à la corrosion *in vitro* dans un fluide corporel simulé à 37 °C. Les auteurs soulignent que les surfaces présentant une plus forte teneur en titane et un angle de contact plus élevé offrent une meilleure résistance électrochimique, ce qui fait de ce type de dépôt un traitement de surface prometteur pour les implants métalliques [58].

Pour conclure, bien que l'hydrophilicité soit généralement considérée comme un facteur favorable à la formation de l'hydroxyapatite (HA), elle ne constitue pas à elle seule un critère déterminant. En effet, plusieurs autres paramètres peuvent compenser un caractère hydrophobe et permettre malgré tout la croissance de l'HA. Parmi ces facteurs, on peut citer la rugosité de la surface, qui augmente les sites de nucléation, ainsi que l'énergie de surface, qui peut favoriser l'adsorption des ions calcium et phosphate. La composition chimique de la surface joue également un rôle clé, notamment par la présence de groupes fonctionnels capables d'interagir avec les espèces ioniques.

De plus, des études menées par Liu *et al.* [66] et Wang *et al.* [67] ont confirmé qu'une surface nanostructurée constitue un facteur clé favorisant la précipitation de l'apatite.

Alors, on constate que le type de dépôt ainsi que ses conditions influencent directement la nature de la surface, et peuvent être considérés comme des paramètres clés facilitant la formation de l'hydroxyapatite. Ainsi, c'est l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de la surface, combinées aux paramètres du procédé, qui détermine l'efficacité de la nucléation, et non un seul facteur isolé.

III.6.2. Test bactériologique :

Cette section présente les résultats obtenus lors des tests de biocompatibilité bactérienne, évaluant à la fois **le pouvoir bactéricide** des matériaux et leur **capacité à empêcher l'adhésion** de *Staphylococcus aureus*. Les données recueillies ont permis d'analyser l'interaction entre les biomatériaux et les bactéries, fournissant des informations importantes sur leur comportement en milieu biologique.

Pour ce test, nous avons utilisé trois échantillons de silicium, chacun ayant été revêtu séparément de HfO_2 , de ZrO_2 et de TiO_2 . Un échantillon d'alliage de titane Ti-6Al-4V a également été inclus comme référence. L'ensemble de ces échantillons a ensuite été stérilisé dans des tubes, comme l'illustre la figure III.17.

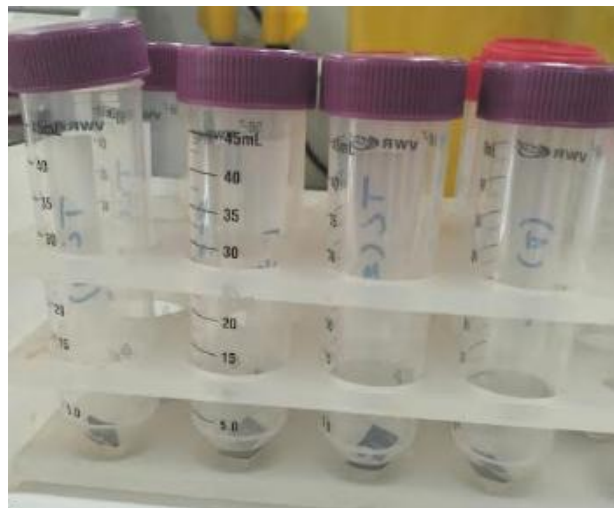


Figure III.17: Stérilisation des échantillons (silicium revêtu et alliage de titane Ti-6Al-4V) dans des tubes avant le test de biocompatibilité bactérienne.

La préparation de la bactérie *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) a débuté par le prélèvement d'une colonie sur une gélose Chapman ou sur sang. Cette colonie a ensuite été incubée dans 5 mL de TSB, un milieu de culture liquide favorisant la croissance des bactéries. L'incubation a été réalisée pendant 18 à 24 heures à 37°C afin d'obtenir une culture en phase de croissance exponentielle.

Pour l'incubation avec les échantillons, chaque échantillon a été placé individuellement dans un puits stérile. Deux millilitres de la suspension bactérienne, ajustée à une concentration de 10^6 CFU/mL, ont été ajoutés à chaque puits. Les puits ont ensuite été hermétiquement fermés à l'aide d'un couvercle stérile, et l'ensemble a été incubé pendant 24 heures à 37°C en position statique.

➤ **Première analyse (le pouvoir bactéricide) :**

Pour évaluer la survie bactérienne, le surnageant de chaque tube a été prélevé et des dilutions décimales stériles ont été réalisées dans du PBS (allant de 10^{-1} à 10^{-3}). Une partie de chaque dilution a ensuite été ensemencée sur gélose Chapman. Après 24 heures d'incubation à 37°C, les colonies bactériennes formées ont été comptées (CFU/mL) (figure III.18). Les résultats du comptage ont été regroupés dans le tableau III.15.

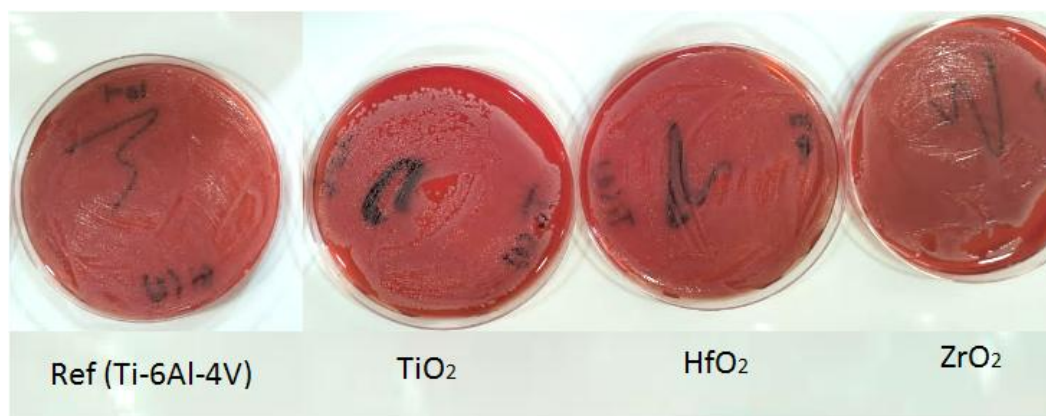


Figure III.18 : Les colonies bactériennes formées sur la gélose du surnageant sans dilution.

Tableau III.15 Résultats du comptage des colonies bactériennes (CFU/mL) après le test de survie dans le surnageant.

	Suspension pure	Suspension $d^*(10^{-1})$	Suspension $d^*(10^{-2})$	Suspension $d^*(10^{-3})$
Ref (Ti-6Al-4V)	Incomptable	Incomptable	Incomptable	Incomptable
HfO ₂	Incomptable	Incomptable	Incomptable	Incomptable
TiO ₂	Incomptable	Incomptable	Incomptable	Incomptable
ZrO ₂	Incomptable	Incomptable	Incomptable	Incomptable

d^* : diluer.

L'analyse du surnageant a mis en évidence une présence bactérienne extrêmement dense pour l'échantillon de référence en Ti-6Al-4V. Comme l'indiquent les mentions « Incomptable » dans le Tableau III.15, un véritable tapis de colonies a été observé visuellement, même après dilutions successives. Cette observation se retrouve de manière identique pour les échantillons revêtus de HfO₂, ZrO₂ et TiO₂. Ces résultats suggèrent clairement que, dans les conditions de ce test de survie, ni l'alliage de titane de référence ni les revêtements étudiés n'ont exercé d'effet bactéricide significatif sur *Staphylococcus aureus* dans le milieu liquide. En d'autres termes, ces matériaux n'ont pas démontré la capacité de tuer ou d'inhiber la prolifération de cette bactérie.

Une étude expérimentale portant sur *Staphylococcus aureus* et *Staphylococcus epidermidis* a montré que le type de métal utilisé pour les implants (titane, acier inoxydable lisse ou rugueux) n'a pas significativement influencé la présence ou la persistance des bactéries. En effet, aucun de ces matériaux n'a démontré une capacité intrinsèque à éliminer ou inhiber la croissance bactérienne, que ce soit dans des conditions in vitro ou in vivo [59].

➤ **Deuxième analyse (la capacité à empêcher l'adhésion) :**

Cette étape a pour objectif de quantifier les bactéries ayant résisté au rinçage et restant fixées à la surface de l'échantillon. Après incubation, l'échantillon est soigneusement retiré à l'aide d'une pince stérile, puis rincé deux fois à l'aide de PBS stérile, une solution tampon exempte de contamination microbienne. Ce rinçage doux, réalisé sans agitation brutale, permet d'éliminer les bactéries non adhérentes, sans perturber celles ancrées à la surface. L'échantillon est ensuite transféré dans un tube propre contenant du PBS frais, en vue de l'étape de détachement. À l'aide d'une spatule plastique stérile, on gratte délicatement toute la surface du matériau afin de détacher les bactéries fixées, en prenant soin de ne pas altérer le revêtement. La suspension obtenue est alors soumise à des dilutions décimales stériles (de 10^{-1} et 10^{-2}), puis ensemencée et incubée à 37°C pendant 24 heures. Enfin, le comptage des unités formant colonie (CFU) permet d'estimer précisément le nombre de bactéries initialement adhérentes à la surface du matériau (figure III.19). Les résultats du comptage ont été regroupés dans le tableau III.16.

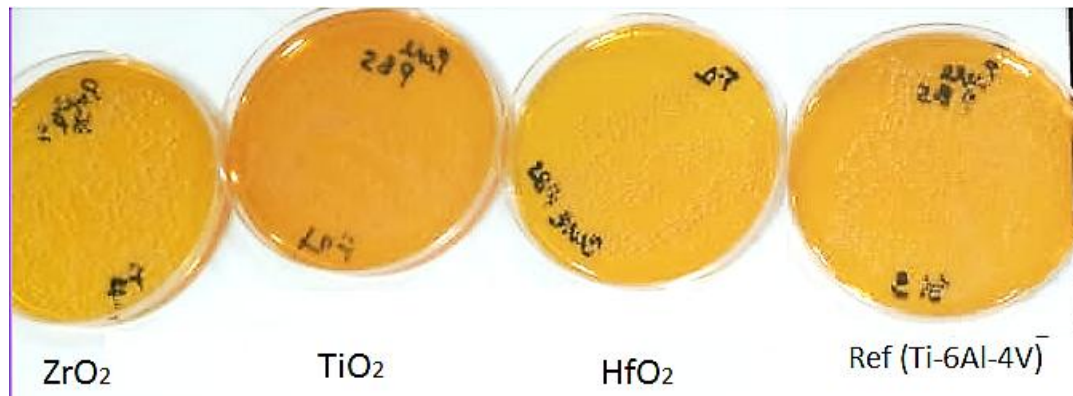


Figure III.19: Les colonies bactériennes fixées à la surface de l'échantillon sans dilution.

Tableau III.16 : Résultats du comptage des colonies bactériennes (CFU/mL) après le test d'adhérence.

	suspension pure	suspension $d^*(10^{-1})$	suspension $d^*(10^{-2})$
Ref (Ti-6Al-4V)	Incomptable	Incomptable	70 colonies
HfO ₂	Incomptable	100 colonies	17 colonies
TiO ₂	mais inférieur à	47 colonies	07 colonies
ZrO ₂	la référence	100 colonies	27 colonies

d^* : diluer.

L'analyse du nombre de colonies formées après grattage et mise en culture met en évidence l'effet des différents revêtements sur l'adhésion bactérienne. L'échantillon de référence en titane non recouvert (Ti-6Al-4V) montre une forte colonisation : les résultats sont jugés incomptables pour les dilutions pures et 10^{-1} , et atteignent encore 70 colonies à la dilution 10^{-2} . Cela reflète une adhésion bactérienne élevée sur le matériau brut.

En comparaison, les surfaces recouvertes présentent une nette réduction du nombre de bactéries adhérentes. Le HfO₂, bien que toujours incomptable en dilution pure, montre une diminution significative à 100 colonies en 10^{-1} , puis 17 colonies à 10^{-2} , indiquant une activité antibactérienne modérée. Le revêtement à base de TiO₂ semble plus performant, avec

seulement 47 colonies en 10^{-1} et 7 en 10^{-2} , ce qui traduit une réduction plus marquée de l'adhésion bactérienne. En revanche, le ZrO_2 présente 100 colonies en 10^{-1} et 27 en 10^{-2} , ce qui en fait le revêtement le moins efficace du groupe en termes d'inhibition bactérienne.

En résumé, ces résultats montrent que les couches minces d'oxydes métalliques limitent l'adhésion bactérienne à la surface. Le TiO_2 a présenté le meilleur comportement en termes de réduction de l'adhésion, traduisant une efficacité antibactérienne supérieure par rapport aux autres revêtements testés, suivi par le HfO_2 , qui affiche une activité modérée, puis par le ZrO_2 , dont l'effet antibactérien reste plus limité.

Malgré l'activité antibactérienne notable observée dans notre étude pour le TiO_2 , et plus faible pour le ZrO_2 , plusieurs travaux de la littérature ont montré que le dopage de ces oxydes par le zinc permettait d'améliorer significativement leur efficacité antibactérienne.

Une étude menée par Wang *et al.* [59] a porté sur l'élaboration de revêtements poreux à base de $\text{Zn-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ déposés sur un alliage de titane (Ti6Al4V), en combinant deux techniques : la pulvérisation magnétron et l'oxydation micro-arc (MAO). Les auteurs ont comparé plusieurs échantillons : l'alliage brut, un revêtement TiO_2 , un revêtement $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, et un revêtement enrichi en zinc ($\text{Zn-ZrO}_2/\text{TiO}_2$). Les résultats ont montré que l'introduction du zinc dans la matrice $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ permettait d'obtenir un revêtement significativement plus performant, aussi bien en termes de résistance à la corrosion que de réduction de l'adhérence bactérienne, notamment contre *Staphylococcus aureus*. Cette synergie entre le zinc et la zircone, associée à une microstructure poreuse, confère donc à cette combinaison un comportement optimal pour les applications implantaires. Bien que la porosité puisse favoriser l'adhésion bactérienne, elle améliore ici la cytocompatibilité en facilitant l'ancrage des cellules osseuses. L'ajout de zinc compense cet effet en apportant une activité antibactérienne efficace. Ainsi, le revêtement $\text{Zn-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ combine bioactivité et propriété antimicrobienne, offrant une solution prometteuse pour réduire les infections tout en favorisant l'intégration osseuse [60].

L'effet bénéfique du dopage au zinc a également été confirmé par une autre étude menée par Kang et ses collaborateurs. Dans leurs travaux, des revêtements microporeux de TiO_2 dopés au Zn ont été déposés sur du titane pur par oxydation micro-arc (MAO). Ces revêtements ont démontré une excellente efficacité antibactérienne, notamment contre *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) [61].

Dans un travail réalisé par Spajić *et al.* [62], des couches minces de HfO_2 ont été déposées sur du titane pur et de l'acier inoxydable 316L par la méthode ALD, à deux températures différentes (180°C et 260°C), afin d'évaluer leur impact sur l'adhérence bactérienne. Les résultats montrent que, quelle que soit la température ou le type de substrat, les surfaces recouvertes de HfO_2 favorisent l'adhésion des bactéries *Staphylococcus aureus*. Cette tendance s'explique en partie par la morphologie des films, notamment à 260°C où la surface présente des agglomérats plus marqués, mais surtout par une modification de la chimie de surface après stérilisation à l'éthanol. En effet, après cette étape, les couches de HfO_2 deviennent très hydrophiles, au point que l'angle de contact devient quasiment impossible à mesurer. Cette forte hydrophilicité rend la surface plus accueillante pour les bactéries hydrophiles comme *S. aureus*, ce qui explique le nombre important de colonies observées en surface [62].

Lorsqu'on aborde la question de l'hydrophobie et de l'hydrophilie des surfaces, et leur influence sur l'adhérence bactérienne, il est essentiel de rappeler que la matrice du biofilm, qui représente une menace réelle après l'adhésion des bactéries à une surface, est composée d'environ 3 % de protéines et de 97 % d'eau [63]. Cette composition riche en eau nous amène naturellement à considérer que les surfaces hydrophiles pourraient favoriser cette adhérence. Cependant, il est important de ne pas généraliser cette idée.

En réalité, les bactéries possèdent des surfaces cellulaires qui peuvent être soit hydrophobes, soit hydrophiles, et elles ont tendance à adhérer préférentiellement à des surfaces de même nature : ainsi, une bactérie hydrophobe adhérera plus facilement à une surface hydrophobe, tandis qu'une bactérie hydrophile préférera une surface hydrophile [64]. C'est pourquoi l'affirmation selon laquelle une surface hydrophile favoriserait systématiquement l'adhérence bactérienne [62], ne peut pas être appliquée à toutes les espèces bactériennes.

Dans notre étude, les résultats expérimentaux ont montré que les échantillons revêtus présentaient un comportement hydrophobe, avec une hydrophobie plus marquée pour le TiO_2 , suivie du HfO_2 , puis du ZrO_2 , bien que les valeurs de ces deux derniers restent proches. Cette caractéristique de surface est en accord avec la diminution observée de l'adhérence bactérienne, suggérant une relation directe entre l'hydrophobie du matériau et la réduction de la colonisation bactérienne, indépendamment de la nature spécifique de la souche utilisée.

Cependant, il est important de souligner que la relation entre la mouillabilité d'une surface et l'adhérence bactérienne n'est pas toujours linéaire ou prévisible. En effet, des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature. Par exemple, Zheng *et al.* [64] ont mentionné que *Staphylococcus aureus* parvenait à coloniser aussi bien des surfaces polies et hydrophiles (angle de contact : $73 \pm 3^\circ$) que des surfaces super-hydrophobes, avec une meilleure efficacité sur ces dernières. Ce type de résultat, en apparence paradoxal, met en évidence que la capacité d'une espèce bactérienne à coloniser une surface ne dépend pas uniquement du caractère hydrophile ou hydrophobe, mais également des propriétés physiques propres à la bactérie.

Dans une étude menée par Ribeiro *et al.* [65], il a été constaté qu'une surface ultra-lisse ne favorise ni l'adhésion bactérienne ni l'accumulation de biofilm. Les auteurs ont également rapporté, à travers une étude sur des surfaces de titane nanostructurées, une meilleure efficacité de colonisation avec l'augmentation de la rugosité de surface. Par ailleurs, une réduction significative du nombre d'unités formant colonie de *S. epidermidis* a été observée sur le ZnO et le TiO_2 nanostructurés comparativement à leurs versions microstructurées [65]. Ces résultats concordent avec nos résultats, qui montrent une surface à faible rugosité et une structure à l'échelle nanométrique.

Ces observations rejoignent les recommandations de Spajić *et al.* [62], qui souligne qu'il est essentiel d'évaluer plusieurs paramètres de surface, au-delà de la simple mouillabilité. En effet, l'adhésion bactérienne dépend de nombreux facteurs, notamment des propriétés des bactéries, de l'environnement, mais surtout de la surface du matériau. Des caractéristiques comme **la rugosité, la composition chimique, la charge de surface, le caractère hydrophile ou hydrophobe**, ainsi que la présence de certaines protéines adsorbées peuvent fortement influencer cette étape [65]. Ces paramètres peuvent modifier à la fois l'énergie de surface et la morphologie à l'échelle micro ou nanométrique, affectant ainsi directement la colonisation bactérienne.

Références:

- [1] S. Nezar, N. Saoula, S. Sali, M. Faiz, M. Mekki, N. A. Laoufi, and N. Tabet, "Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp.8, Jan. 2017.
- [2] A. Kavitha, R. Kannan, and S. Loganathan, "Effect of substrate bias voltage on the physical properties of zirconium nitride (ZrN) films deposited by mid frequency reactive magnetron sputtering," *Int. J. Nanosci.*, vol. 13, no. 2, Art. no. 1450015, pp. 1–7, May 2014, doi: 10.1142/S0219581X1450015X.
- [3] G. Bruno, A. M. Efremov, A. N. Levandovskyi, and B. Clausen, "Connecting the macro- and microstrain responses in technical porous ceramics: modeling and experimental validations," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 161–173, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-4899-0.
- [4] M. Dadfar, M. H. Fathi, F. Karimzadeh, M. R. Dadfar, and A. Saatchi, "Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 10, pp. 2343–2346, 2007.
- [5] L. Puust, V. Kiisk, K. Utt, H. Mändar, and I. Sildos, "Afterglow and thermoluminescence of ZrO₂ nanopowders," *Cent. Eur. J. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 415–420, 2014, doi: 10.2478/s11534-014-0456-9.
- [6] D. Eder and R. Kramer, "The stoichiometry of hydrogen reduced zirconia and its influence on catalytic activity," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 795–801, 2002.
- [7] S. Ding, J. Zhao, and Q. Yu, "Effect of zirconia polymorph on vapor-phase ketonization of propionic acid," *Catalysts*, vol. 9, no. 9, Art. no. 768, Sep. 2019, doi: 10.3390/catal9090768.
- [8] A. Yadav, R. Prakash, and P. Singh, "Gd³⁺ and Bi³⁺ co-substituted cubic zirconia (Zr_{1-x-y}Gd_xBi_yO_{2-δ}): a novel high *k* relaxor dielectric and superior oxide-ion conductor," *RSC Adv.*, vol. 12, pp. 14551–14561, 2022, doi: 10.1039/d2ra01867e.
- [9] E. M. Albuquerque, L. E. P. Borges, M. A. Fraga, and C. Sievers, "Relationship between acid-base properties and the activity of ZrO₂-based catalysts for the Cannizzaro reaction of pyruvaldehyde to lactic acid," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 12, pp. 2370–2378, 2017, doi: 10.1002/cctc.201700305.
- [10] M. Dhanunjaya, C. Byram, V. S. Vendamani, S. Venugopal Rao, A. P. Pathak, and S. V. S. Nageswara Rao, "Hafnium oxide nanoparticles fabricated by femtosecond laser ablation in water," *Appl. Phys. A*, vol. 125, Art. no. 74, 2019, doi: 10.1007/s00339-018-2366-y.
- [11] H. P. Kumar, S. Vidya, S. S. Kumar, C. Vijayakumar, S. Solomon, and J. K. Thomas, "Optical properties of nanocrystalline HfO₂ synthesized by an auto-igniting combustion synthesis," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, no. 1, pp. 50–55, 2015, doi: 10.1016/j.jascer.2014.10.009.
- [12] H. Zegtouf, *Synthèse et étude de multicouches à base d'oxyde de zirconium par pulvérisation magnétron : Application biomédical*, Thèse de doctorat, Univ. des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2021.
- [13] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, and I. Tanaka, "Ab initio lattice dynamics and phase transformations of ZrO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 71, Art. no. 064301, Feb. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.064301.

- [14] S. N. Tkachev, M. H. Manghnani, A. Niilisk, J. Aarik, and H. Mändar, "Micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of atomic-layer-deposited ZrO_2 and HfO_2 thin films," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 17, pp. 4293–4298, 2005.
- [15] V. Jayaraman, S. Sagadevan, and R. Sudhakar, "Studies on Optical and Electrical Properties of Hafnium Oxide Nanoparticles," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 6653–6659, 2017, doi: 10.1007/s11664-017-5432-x.
- [16] R. Wu, B. Zhou, Q. Li, Z. Y. Jiang, W. B. Wang, W. Y. Ma, and X. D. Zhang, "Elastic and vibrational properties of monoclinic HfO_2 from first-principles study," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 12, Art. no. 125304, Mar. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/12/125304.
- [17] X. Zhao and D. Vanderbilt, "First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 65, Art. no. 233106, Jun. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.233106.
- [18] S. S. El-Deen, A. M. Hashem, A. E. Abdel Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C. M. Julien, "Anatase TiO_2 nanoparticles for lithium-ion batteries," *Ionics*, vol. 24, no. 10, pp. 2925–2934, 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2425-y.
- [19] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO_2 films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 18, pp. 4390–4394, 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.04.127.
- [20] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Structural investigation of pristine and annealed nanocrystalline TiO_2 thin films by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 6, pp. 1822–1829, 2007, doi: 10.1002/pssc.200675230.
- [21] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_3 , and MnF_2 ," *Phys. Rev.*, vol. 154, no. 2, pp. 522–526, Feb. 1967.
- [22] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO_2 ," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978.
- [23] E. Perevedentseva, Y.-C. Lin, A. Karmenyan, K.-T. Wu, A. Lugovtsov, E. Shirshin, A. Priezzhev, and C.-L. Cheng, "Raman spectroscopic study of TiO_2 nanoparticles' effects on the hemoglobin state in individual red blood cells," *Materials*, vol. 14, no. 20, Art. no. 5920, 2021, doi: 10.3390/ma14205920.
- [24] S. Abdel-Azim, D. Aman, E. van Steen, and H. Abd El Salam, "Visible-light responsive Cu-MOF- NH_2 for highly efficient aerobic photocatalytic oxidation of benzyl alcohol," *Res. Square*, preprint, Oct. 2021, doi: 10.21203/rs.3.rs-963756/v1.
- [25] A. R. Zanatta, "A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO_2 ," *AIP Adv.*, vol. 7, no. 7, Art. no. 075201, Jul. 2017.
- [26] L. Vonna, *Mouillabilité des surfaces superhydrophobes et superoléophobes*, Techniques de l'Ingénieur, Réf. M1690 v1, 10 sept. 2017.
- [27] S. Bedja et F. Boularas, *Elaboration et caractérisation de couches minces de ZrO_2 déposées par pulvérisation magnétron*. Mémoire de mastère. Univ. des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2017.
- [28] L. Bait, L. Azzouz, N. Madaoui, and N. Saoula, "Influence of substrate bias voltage on the properties of TiO_2 deposited by radio-frequency magnetron sputtering on 304L for biomaterials applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 395, pp. 72–77, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.101.

- [29] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO_2 films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 18, pp. 4390–4394, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.04.127.
- [30] L. Khomenkova, C. Dufour, P.-E. Coulon, C. Bonafos, and F. Gourbilleau, " HfO_2 -based thin films deposited by RF magnetron sputtering," in *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, vol. 1160, 2009, Art. no. 1160-H05-08.
- [31] T. J. Bright, J. I. Watjen, Z. M. Zhang, C. Muratore, and A. A. Voevodin, "Optical properties of HfO_2 thin films deposited by magnetron sputtering: From the visible to the far-infrared," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 21, pp. 6793–6802, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.037.
- [32] M. Tighidet. *Synthèse et caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation : Etude de l'effet de la polarisation du substrat*. Mémoire de mastère. Ecole Nationale Polytechnique, 2019.
- [33] M. Catauro, F. Bollino, P. Veronesi, G. Lamanna. "Influence of PCL on mechanical properties and bioactivity of ZrO_2 -based hybrid coatings synthesized by sol-gel dip coating technique." *Materials Science and Engineering : C* 2014 ;39 ;344-51.
- [34] E. Zalnezhad. "Effet of structural evolution on mechanical properties of ZrO_2 coated Ti-6Al-7Nb-biomedical application." *Applied Surface Science* 2016 ;370:32-9.
- [35] E. A. Villegas, R. Parra et L. Ramajo. "Integral nanoindentation evaluation of TiO_2 , SnO_2 , and ZnO thin films deposited via spray-pyrolysis on glass substrates." *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* vol. 30, no. 2, pp. 1360–1365, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0404-3.
- [36] P. Soares, A. Mikowski, C. M. Lepienski, E. Santos, G. A. Soares, V. S. Filho, and N. K. Kuromoto, "Hardness and elastic modulus of TiO_2 anodic films measured by instrumented indentation," *J. Biomed. Mater. Res. B*, vol. 84, no. 2, pp. 524–530, Feb. 2008, doi: 10.1002/jbm.b.30900.
- [37] K. Tapily, J. E. Jakes, D. S. Stone, P. Shrestha, D. Gu, H. Baumgart, et A. A. Elmustafa, "Nanoindentation investigation of HfO_2 and Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, pp. H545–H551, 2008.
- [38] M. Berdova, X. Liu, C. Wiemer, A. Lamperti, M. Groner, F. Fabreguette, J. Elam, S. George, et I. Franssila, "Hardness, elastic modulus, and wear resistance of hafnium oxide-based films grown by atomic layer deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 34, no. 5, art. 051510, Sep./Oct. 2016.
- [39] J. A. Thornton, "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 12, pp. 830–835, 1975.
- [40] E. Kusano, "Homologous substrate-temperature dependence of structure and properties of TiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 thin films deposited by reactive sputtering," *Journal of Vacuum Science & Technology .A* 37, 051508 (2019); doi: 10.1116/1.5100307.
- [41] J. Vlček, A. Belosludtsev, J. Rezek □, J. Houška, J. Čapek, R. Čerstvý, S. Haviar. "High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of hard and optically transparent HfO_2 films." *Surface and Coatings Technology*, vol. 309, pp. 436–444, 2016. doi : <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.041>.
-

- [42] M. Azibi, *Etude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de doctorat, Univ. M'hamed Bougara-Boumerdes, 2022.
- [43] S. Sravanthi, K. G. Manjunatha, S. Khan, and N. Sunitha, "Tafel polarization and impedance studies of Al-7075 alloy and its composites in different medium," *Int. J. Adv. Res.*, vol. 7, no. 9, pp. 779–794, 2019, doi: 10.21474/IJAR01/9728.
- [44] YH. Yoo, DP. Le, JG. Kim, SK. Kim, P. Van Vinh, "Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution." *Thin solid films* . 2008 ;516 :3544-8.
- [45] G. X. Shen, Y. C. Chen, C. Lin, et R. G. Du, "Study on hydrophobic nano-titanium dioxide coatings for improvement in corrosion resistance of Type 316L stainless steel," *Corrosion*, vol. 61, no. 10, pp. 943–954, Oct. 2005, doi: 10.5006/1.3280894.
- [46] M. A. Almomani et C. R. Aita, "Pitting corrosion protection of stainless steel by sputter deposited hafnia, alumina, and hafnia-alumina nanolaminate films," **J. Vac. Sci. Technol. A**, vol. 27, no. 3, pp. 449–455, May 2009, doi: 10.1116/1.3100216.
- [47] X. Chen, A. Nouri, Y. Li, J. Lin, P. D. Hodgson, and C. Wen, "Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 101, no. 3, pp. 378–387, 2008, doi: 10.1002/bit.21900.
- [48] N. R. Patel and P. P. Gohil, "A review on biomaterials: Scope, applications & human anatomy significance," *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 91–101, Apr. 2012.
- [49] D. Siniscalco, M. Dutreilh-Colas, Z. Hjezi, J. Cornette, N. El Felss, E. Champion, and C. Damia, "Functionalization of Hydroxyapatite Ceramics: Raman Mapping Investigation of Silanization," *Ceramics*, vol. 2, no. 2, pp. 372–384, Jun. 2019, doi: [10.3390/ceramics2020029](https://doi.org/10.3390/ceramics2020029).
- [50] D. Farlay, G. Panczer, C. Rey, P. D. Delmas, and G. Boivin, "Mineral maturity and crystallinity index are distinct characteristics of bone mineral," *J. Bone Miner. Metab.*, vol. 28, no. 4, pp. 433–445, 2010, doi: 10.1007/s00774-009-0146-7.
- [51] A. Jemat, M. J. Ghazali, M. Razali, Y. Otsuka, et A. Rajabi, "Effects of TiO₂ on microstructural, mechanical properties and in-vitro bioactivity of plasma sprayed yttria stabilised zirconia coatings for dental application," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 4271–4281, mars 2018.
- [52] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, et M. Panjan, "Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques," *Coatings*, vol. 10, no. 5, p. 447, mai 2020. DOI: 10.3390/coatings10050447.
- [53] Z. Geng, N. Huang, M. Castelli, et F. Fang, "Polishing Approaches at Atomic and Close-to-Atomic Scale," *Micromachines*, vol. 14, no. 2, p. 343, janv. 2023. DOI: 10.3390/mi14020343.
- [54] Y. Yang, P. Qi, Y. Ding, M. F. Maitz, Z. Yang, Q. Tu, K. Xiong, Y. Leng, et N. Huang, "A biocompatible and functional adhesive amine-rich coating based on dopamine polymerization," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 1, pp. 72–81, 2015, doi: 10.1039/C4TB01236D.
- [55] A. Haider, S. Haider, S. S. Han, and I.-K. Kang, "Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 7442–7458, 2017, doi: 10.1039/c6ra26124h.

- [56] B. Murphy, J. Baez, and M. A. Morris, "Characterising hydroxyapatite deposited from solution onto novel substrates: Growth mechanism and physical properties," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 17, p. 2483, 2023, doi: 10.3390/nano13172483.
- [57] D. Hudetz, S. Ursic Hudetz, L. G. Harris, R. Luginbühl, N. F. Friederich, and R. Landmann, "Weak effect of metal type and *ica* genes on staphylococcal infection of titanium and stainless steel implants," *Clin. Microbiol. Infect.*, vol. 14, pp. 1135–1145, 2008, doi: 10.1111/j.1469-0691.2008.02096.x.
- [58] M. Surmeneva, A. Vladescu, R. Surmenev, C. M. Pantilimon, M. Braic, and C. M. Cotrut, "Study on a hydrophobic Ti-doped hydroxyapatite coating for corrosion protection of titanium based alloy," *RSC Advances*, vol. 6, 2016, DOI: 10.1039/C6RA03397K.
- [59] D. Hudetz, S. Ursic Hudetz, L. G. Harris, R. Luginbühl, N. F. Friederich, et R. Landmann, « Weak effect of metal type and *ica* genes on staphylococcal infection of titanium and stainless steel implants », *Clinical Microbiology and Infection*, vol. 14, no 12, pp. 1135–1145, déc. 2008. ORIGINAL ARTICLE. [Online]. Disponible : <https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2008.02096.x>
- [60] R. Wang, X. He, Y. Gao, X. Zhang, X. Yao, and B. Tang, "Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti6Al4V implants," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 73, pp. 80–86, Feb. 2017.
- [61] B. Kang, D. Lan, L. Liu, R. Dang, C. Yao, P. Liu, F. Ma, S. Qi, and X. Chen, "Antibacterial Activity and Bioactivity of Zn-Doped TiO₂ Coating for Implants," *Coatings*, vol. 12, no. 9, p. 1264, 2022, doi: 10.3390/coatings12091264.
- [62] I. Spajić, M. G. Morais, C. Monteiro, M. C. L. Martins, A. P. Pêgo et I. Milošev, « Biocompatibility and antibacterial properties of medical stainless steel and titanium modified by alumina and hafnia films prepared by atomic layer deposition », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 35, no. 1, art. 68, 12 nov. 2024. DOI: [10.1007/s10856-024-06841-8](https://doi.org/10.1007/s10856-024-06841-8)
- [63] P. S. V. V. S. Narayana and P. S. V. V. Srihari, "Biofilm Resistant Surfaces and Coatings on Implants: A Review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 4847–4853, 2019. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319311836>
- [64] S. Zheng, M. Bawazir, A. Dhall, H.-E. Kim, L. He, J. Heo, and G. Hwang, "Implication of Surface Properties, Bacterial Motility, and Hydrodynamic Conditions on Bacterial Surface Sensing and Their Initial Adhesion," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 9, p. 643722, 2021, doi: 10.3389/fbioe.2021.643722.
- [65] M. Ribeiro, F. J. Monteiro, and M. P. Ferraz, "Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions," *Biomatter*, vol. 2, no. 4, pp. 176–194, Oct.–Dec. 2012. DOI: 10.4161/biom.22905
- [66] K. Rokosz, T. Hryniewicz, J. Valiček, M. Harničárová, and M. Vyležík, "Nanoindentation measurements of AISI 316L SS biomaterial samples after annual immersion in Ringer's solution followed by electrochemical polishing in a magnetic field," *Pomiar Automatyka Kontrola*, vol. 58, no. 5, pp. 460–463, May 2012.
- [67] U. S. Patel, K. H. Patel, K. V. Chauhan, A. K. Chawla, S. K. Rawal. " Investigation of various properties for zirconium oxide films synthesized by sputtering". *Procedia Technology* ; 2016 ;23 :336-43.
- [68] R. K. Jain, Y. K. Gautam, V. Dave, A. K. Chawla, and R. Chandra, "A study on structural, optical and hydrophobic properties of oblique angle sputter deposited HfO₂

films,” *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 77–85, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.059.

[69] K.-R. Wu, J.-J. Wang, W.-C. Liu, Z.-S. Chen, and J.-K. Wu, “Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 5, pp. 1421–1427, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.051.

***Conclusion
générale.***

Conclusion general:

Ce travail a porté sur l'étude comparative des propriétés des dépôts de TiO_2 , HfO_2 et ZrO_2 pour des applications biomédicales, réalisés sur des substrats en acier inoxydable 316L. Les dépôts ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron RF dans des conditions identiques : taux d'oxygène de 25 %, puissance de 250 W, pression de 20 mTorr pendant 45 minutes, sans polarisation des substrats.

L'objectif de ce travail était de comparer les performances physico-chimiques, mécaniques et biologiques de ces trois types de revêtements, dans le but d'identifier les caractéristiques les plus adaptées à des applications telles que les implants orthopédiques, les prothèses ou les instruments chirurgicaux.

L'étude cristallographique des revêtements a révélé une structure monoclinique pour le ZrO_2 et le HfO_2 avec un plan préférentiel (-111), tandis que le TiO_2 s'est cristallisé dans la phase rutile (tétragonale), principalement orientée selon le plan (200). Chacun des trois dépôts présente une phase unique bien définie. Les tailles de grains calculées sont de 19,5 nm pour ZrO_2 et HfO_2 et 22,6 nm pour TiO_2 , les dépôts de ZrO_2 et HfO_2 étant très proches en termes de finesse cristalline. La présence de ces phases a été identifiée initialement par diffraction des rayons X et confirmée par la spectroscopie de RAMAN, grâce à la détection de modes de vibration caractéristiques. Pour le ZrO_2 monoclinique 13 modes observés sur les 18 attendus, dont 6 A_g et 7 B_g , le TiO_2 rutile (tétragonale) 3 modes observés sur 4 détectés A_{1g} , B_{2g} , E_g et pour HfO_2 monoclinique 16 modes sur 18 présents, répartis en 9 A_g et 7 B_g .

L'analyse microstructurale des dépôts a montré des couches relativement homogènes, compactes et à texture granulaire, avec une croissance par coalescence de grains et une faible rugosité. Ces observations, issues des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), ont permis d'estimer les épaisseurs des couches suivantes : $\text{HfO}_2 \approx 382,10$ nm, $\text{TiO}_2 \approx 143,66$ nm et $\text{ZrO}_2 \approx 260,60$ nm. Par ailleurs, les hauteurs quadratiques moyennes (RMS) mesurées par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de déterminer la rugosité de chaque couche : HfO_2 : 2,23 nm, TiO_2 : 1,93 nm et ZrO_2 : 2,50 nm.

Quant au comportement hydrophile/hydrophobe, un changement net a été observé : l'acier inoxydable, initialement hydrophile, devient hydrophobe après dépôt. Ce résultat a été obtenu par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur les surfaces revêtues et non revêtue. Le comportement hydrophobe maximal a été observé avec le TiO_2 , suivi du HfO_2 , puis du ZrO_2 , traduisant une modification significative des interactions surface/liquide induite par les revêtements.

L'étude des propriétés mécaniques par la nanoindentation a révélé une amélioration des performances mécaniques de l'acier, avec une augmentation de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) pour tous les dépôts : le TiO_2 a présenté la dureté la plus élevée, Le HfO_2 s'est distingué par le module de Young le plus important, en termes de résistance à l'usure (rapport H/E), le TiO_2 a montré le meilleur comportement, suivi de près par le ZrO_2 .

Les tests électrochimiques ont montré une nette amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier 316L grâce aux revêtements du ZrO_2 et TiO_2 . Ce dernier s'est montré le plus protecteur, suivi du ZrO_2 , tandis que le HfO_2 , à l'inverse, a entraîné une augmentation de la vitesse de corrosion du substrat.

L'étude biologique des dépôts a porté sur deux aspects : la bioactivité, à travers la formation d'hydroxyapatite (HA) en milieu simulé, et le comportement antibactérien. Après immersion un milieu physiologique, les trois dépôts ont montré la formation d'une couche d'HA à leur surface, ce qui indique leur caractère bioactif et suggère une bonne ostéointégration avec les tissus biologiques humains. Concernant l'activité antibactérienne, bien qu'aucun des revêtements n'ait présenté d'effet bactéricide direct, une réduction notable de l'adhésion bactérienne a été observée, dans l'ordre suivant : $\text{TiO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{ZrO}_2$.

Les résultats obtenus dans ce travail, qu'il s'agisse de la protection contre la corrosion, de l'amélioration des propriétés mécaniques, ou surtout du comportement biologique, notamment par la stimulation de la prolifération cellulaire et la réduction de l'adhésion bactérienne, ouvrent la voie à une large gamme d'applications biomédicales, chacune nécessitant des propriétés bien précises. Par exemple :

- Les implants orthopédiques ou les vis d'ostéosynthèse nécessitent une forte bioactivité et une bonne résistance à la corrosion.
- Les cathéters et instruments chirurgicaux exigent une surface hydrophobe et antibactérienne.
- Les prothèses de hanches ou de genoux bénéficient de revêtements offrant une dureté élevée pour résister à l'usure.
- Les implants dentaires, électrodes ou piles implantables requièrent des matériaux biocompatibles, stables chimiquement et parfois conducteurs.

Pour conclure, bien que le TiO_2 se distingue par les meilleures performances globales parmi les dépôts étudiés, cela n'exclut pas de nouvelles perspectives d'optimisation. En particulier, en agissant sur son caractère hydrophobe, il serait possible d'améliorer encore davantage sa résistance à la corrosion, ce qui prolongerait la durée de vie des implants. Un tel renforcement des propriétés serait bénéfique à plusieurs niveaux : d'abord sur le plan de la santé humaine, en réduisant les risques de rejet ou de complications post-opératoires ; ensuite sur le plan économique, en limitant les coûts liés aux réinterventions ; et enfin en termes de temps et d'efforts, puisque les opérations d'implantation exigent une grande technicité, des ressources importantes et une forte mobilisation des compétences médicales.

D'autre part, le HfO_2 se distingue par sa rigidité élevée et son bon comportement biologique, tandis que le ZrO_2 présente un équilibre intéressant entre propriétés mécaniques et résistance à la corrosion. Pour surmonter certaines limitations, plusieurs pistes d'amélioration peuvent être envisagées. Parmi elles, la fabrication de structures multicouches de type $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, qui ont déjà démontré leur efficacité dans l'amélioration de la résistance à la corrosion. Une autre stratégie consisterait à doper le ZrO_2 avec du zinc (Zn), reconnu pour ses propriétés antibactériennes et cytocompatibles. Enfin, une approche combinée, intégrant un matériau hybride $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ dopé au Zn, permettrait de réunir les atouts de chaque composant : les bénéfices biologiques du HfO_2 , la résistance mécanique du ZrO_2 et un effet antibactérien renforcé grâce au Zn. Une telle stratégie d'optimisation croisée ouvrirait la voie au développement de surfaces fonctionnelles avancées, mieux adaptées aux exigences croissantes du domaine biomédical.