



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

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

Revêtements multicouches à base de ZrO_2 et ZrN , Optimisation et caractérisations des propriétés pour des applications biomédicales

Présenté par

BOUCEKINE Sirine Ines

Soutenu publiquement

(25/06/2025)

Composition du jury :

Mme SAOULA Nadia :	Directrice de recherche	Encadrante	CDTA
Mr. MESRATI Nadir :	Professeur émérite	Co-encadrant	ENPA
Mme MERMOUL Soumia :	Docteur	Présidente	ENPA
Mr. AZIBI Mourad :	Docteur	Examineur	CDTA

ENP 2025

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

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

Revêtements multicouches à base de ZrO_2 et ZrN , Optimisation et caractérisations des propriétés pour des applications biomédicales

Présenté par

BOUCEKINE Sirine Ines

Soutenu publiquement

(25/06/2025)

Composition du jury :

Mme SAOULA Nadia :	Directrice de recherche	Encadrante	CDTA
Mr. MESRATI Nadir :	Professeur émérite	Co-encadrant	ENPA
Mme MERMOUL Soumia :	Docteur	Présidente	ENPA
Mr. AZIBI Mourad :	Docteur	Examineur	CDTA

A mes parents : Abdelbaki et Benmalek Hafida

A mes sœurs : Soundous et Loudjayn

A mon fiancé : Tariq

A mes grands-mères : Ourida et Hanifa

A ma tante : Soussou

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Plasmas & Applications, de la Division des Milieux Ionisés et Lasers du CDTA de Baba Hassen (Alger). Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr Nadia SAOULA pour m'avoir accueillie, encadrée avec rigueur et bienveillance, et accompagnée tout au long de ce projet. Mes remerciements vont également au Pr Nadir MESRATI pour son co-encadrement précieux, ainsi qu'au Dr Soumia MERMOUL pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leur disponibilité et l'attention portée à mon travail. Je suis également reconnaissante envers les chercheurs, techniciens et collaborateurs du laboratoire, ainsi qu'à toute l'équipe de caractérisation du CDTA, notamment Dr. Mourad AZIBI, Mr Lamine NAIT BOUDA, Dr Nouredine MADAOUI, et Yasmine AIBA de l'USTHB pour son aide en analyse Raman. Un merci particulier au Pr TALI, Au Dr. Hamda médecins microbiologistes de l'institut Pasteur et aux médecins orthopédistes Dr. OUBIRA et Dr FERSAOUI pour leur contribution aux aspects biologiques et médicaux. Ma reconnaissance s'étend également aux équipes du CHU de Blida et à Mr. Hakem MAAMER du CRTSE pour son accompagnement dans les analyses.

Je remercie mes amies de toujours, DIAFAT Mounia, AZIZA Emna et NAIT CHABANE Fella, pour leur soutien indéfectible, ainsi que tous ceux qui m'ont accompagnée durant mon parcours. À ma famille, mes grands-mères, oncles, tantes, cousins et cousines, merci pour votre amour et votre encouragement.

Une pensée spéciale à ma tante Sousou, véritable pilier dans ma vie, source de réconfort et de force. À mes parents, Mama et Paba, je vous dois tout : votre amour, vos sacrifices, votre foi en moi ont rendu ce parcours possible. À mes sœurs Soundous et Loudjayn, mes alliées et confidentes, merci d'avoir été là dans les bons comme dans les moments de doute. Et enfin, à mon fiancé Tariq, merci pour ton amour, ta patience et ton soutien constant. Ce mémoire est aussi le fruit de votre présence à tous.

ملخص

يتناول هذا البحث تطوير ودراسة طلاءات متعددة الطبقات مبتكرة تعتمد على أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) ونتريد الزركونيوم (ZrN)، تم ترسيبها على الفولاذ المقاوم للصدأ L316 باستخدام تقنية الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD)، وذلك بهدف تحسين أداء الزرعات الطبية. تم تطوير أربع معماريات متعددة الطبقات، ثنائية وثلاثية، وهي Zr/ZrO_2 ، Zr/ZrN ، $Zr/ZrO_2/ZrN$ ، و $Zr/ZrN/ZrO_2$.

أظهرت التحاليل البنيوية والمورفولوجية والميكانيكية تحسناً ملحوظاً في خصائص الطلاءات مقارنةً بالمواد المزروعة التقليدية مثل $Ti6Al4V$ والفولاذ L316، خاصةً من حيث الصلابة، الالتصاق، وخشونة السطح. كما كشفت اختبارات التآكل في محلول SBF أن الطلاءات، وخصوصاً النظام Zr/ZrN ، توفر مقاومة فائقة للتآكل بنسبة تخفيض تتجاوز 96%، مما يجعلها ملائمة جداً للبيئات الفسيولوجية العدوانية.

من الناحية البيولوجية، أظهرت جميع الطلاءات قدرة عالية على تحفيز تكوين هيدروكسي أباتيت بعد الغمر في سائل محاكٍ للبلازما، مما يدل على قابليتها العالية للاندماج العظمي. إضافةً إلى ذلك، أظهرت اختبارات الالتصاق البكتيري انخفاضاً كبيراً في التصاق بكتيريا *Staphylococcus aureus*، حيث بلغ الانخفاض 94% في حالة الطلاء Zr/ZrO_2 . تؤكد هذه النتائج أن الطلاءات متعددة الطبقات القائمة على Zr ، ZrO_2 و ZrN توفر خصائص ميكانيكية وكيميائية وبيولوجية متميزة، ما يجعلها مرشحاً واعداً لتطبيقات الزرعات الطبية المقاومة للتآكل والعدوى البكتيرية.

الكلمات المفتاحية: طلاءات متعددة الطبقات، ZrO_2 ، ZrN ، الزرعات الطبية، التآكل، النشاط الحيوي، الاندماج

العظمي، التصاق البكتيريا، PVD.

Abstract

This thesis focuses on the development and characterization of innovative multilayer coatings based on ZrO₂ and ZrN, deposited by magnetron sputtering (PVD) onto 316L stainless steel, with the aim of enhancing the performance of biomedical implants. Four multilayer architectures binary and ternary were designed: Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN, and Zr/ZrN/ZrO₂.

Structural, morphological, and mechanical analyses revealed significant improvements over conventional implant materials (Ti6Al4V, 316L stainless steel), particularly in terms of hardness, adhesion, and surface topography. Electrochemical polarization tests in SBF solution showed that these multilayer coatings especially Zr/ZrN greatly enhanced corrosion resistance, reducing the corrosion rate by over 96%, and offering excellent protection in aggressive physiological environments.

Biologically, all coatings promoted hydroxyapatite formation in simulated body fluid, a key marker of osteointegration. Additionally, antibacterial adhesion tests demonstrated a strong reduction in *Staphylococcus aureus* colonization, reaching up to 94% for the Zr/ZrO₂ system.

These findings highlight the potential of these multilayer coatings to serve as next-generation biomedical surfaces that are durable, bioactive, corrosion-resistant, and capable of limiting bacterial infection.

Keywords: Multilayer coatings, ZrO₂, ZrN, biomedical implants, corrosion, bioactivity, osteointegration, bacterial adhesion, PVD.

Résumé

Ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements multicouches innovants à base de ZrO_2 et ZrN , déposés par pulvérisation cathodique (PVD) sur de l'acier inoxydable 316L, dans l'objectif d'améliorer les performances des implants biomédicaux. Quatre architectures multicouches, binaires et ternaires, ont été développées : Zr/ZrO_2 , Zr/ZrN , $\text{Zr/ZrO}_2/\text{ZrN}$ et Zr/ZrN/ZrO_2 .

Les analyses structurales, morphologiques et mécaniques ont révélé une nette amélioration des propriétés par rapport aux matériaux implantables conventionnels (Ti6Al4V , acier 316L), notamment en termes de dureté, d'adhérence et de rugosité de surface. Du point de vue électrochimique, les essais de polarisation en solution de SBF ont montré que les revêtements multicouches, en particulier Zr/ZrN , permettent de réduire le taux de corrosion de plus de 96 %, offrant une excellente barrière protectrice contre les environnements physiologiques agressifs.

Sur le plan biologique, tous les revêtements ont favorisé la formation d'hydroxyapatite après immersion en plasma simulé, un indicateur clé de l'ostéointégration. Par ailleurs, les tests d'adhésion bactérienne ont démontré une réduction significative de la colonisation par *Staphylococcus aureus*, atteignant jusqu'à 94 % pour le système Zr/ZrO_2 .

Ces résultats montrent que ces revêtements multicouches représentent une solution prometteuse pour une nouvelle génération d'implants médicaux plus durables, bioactifs, résistants à la corrosion et aux infections bactériennes.

Mots-clés : Revêtements multicouches, ZrO_2 , ZrN , implants biomédicaux, corrosion, bioactivité, ostéointégration, adhésion bactérienne, PVD.

SOMMAIRE

Liste des figures

Listes des tableaux

Liste d'abréviation

Introduction générale

I. Etude Bibliographique	20
I.1 Les biomatériaux	20
I.1.1 Métaux	23
I.1.2 Polymères	27
I.1.3 Céramiques	28
I.1.4 Les biomatériaux en monocouche	28
I.1.5 Les biomatériaux en multicouches	29
I.1.6 Le zirconium pur	32
I.1.7 Oxyde de zirconium	33
I.1.8 Nitrure de zirconium ZrN	36
I.2 Technique de dépôt des couches minces	39
I.2.1 Dépôt en phase vapeur CVD	41
I.2.2 Dépôt physique en phase vapeur PVD	43
Références	44
II. Dispositif expérimentale et techniques de caractérisation	50
II.1 Elaboration des multicouches de Zr, ZrO ₂ et ZrN	50
II.2 Dispositif expérimental de dépôt	53
II.3 Procédures expérimentales de dépôts	55
II.4 Technique de caractérisations	57
II.4.1 Microscope électronique a balayage « MEB »	57

II.4.2 Microscope a force atomique AFM.....	59
II.4.3 Analyse par diffraction des rayons X « DRX ».....	60
II.4.4 La spectroscopie RAMAN	63
II.4.5 Mesure de la mouillabilité.....	65
II.4.6 Mesure de la dureté et du module d'Young	66
II.4.7 Test de corrosion.....	67
II.4.8 Mesures biologiques.....	71
Références	72
III. Résultats et discussions.....	77
III.1 Etude de la morphologie des multicouches	77
III.2 Etude structurale.....	88
III.3 Applications	103
III.3.1 Nanoindentation	103
III.3.2 Test électrochimique	109
III.3.3 Test de mouillabilité.....	111
III.3.4 Etude de la bio-activité des couches	114
Références.....	115
IV. Conclusion generale	137

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques utilisés	22
Figure I-2 Structure cristalline de zirconium	32
Figure I-3 Diagramme des phases Zr-O.....	34
Figure I-4 Structure cristalline d'oxyde de zirconium (a)cubique, (b) tétragonale et (c) monoclinique [8].	35
Figure I-5 Diagramme de phase Zr-N	37
Figure I-6 Structure cristalline de ZrN.....	38
Figure I-7 Technique de dépôts des couches minces	40
Figure I-8 Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [18]	41
Figure I-9 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD	42
Figure I-10 Catégorie de traitement PVD	43
Figure II-1 A- Polisseuse semi-automatique B- Papier abrasives.....	52
Figure II-2 Schéma du montage expérimental de pulvérisation magnétron	53
Figure II-3 Equipements du montage expérimental de pulvérisation magnétron.	54
Figure II-4 Schéma des échantillons d'acier AISI 316L après revêtement	56
Figure II-5 Les échantillons d'acier AISI 316L après revêtements.....	57
Figure II-6 Dispositif expérimental de MEB	58
Figure II-7 Représentation d'un montage AFM utilisant la méthode de détection de la déflexion du cantilever par LASE [10]	59
Figure II-8 Dispositif expérimental de l'AFM	60
Figure II-9 Famille de plans cristallin en condition de Bragg	61
Figure II-10 Illustration montrant la définition de β à partir de la couche de DRX [5]	61
Figure II-11 Diffractomètre a rayons X	62
Figure II-12 Schéma de principe d'un spectromètre Raman	63
Figure II-13 Dispositif expérimental du Raman	64
Figure II-14 Schéma et image réel de l'angle de contact	65

Figure II-15 un profil de chargement et de déchargement [8]	66
Figure II-16 comportement électrochimique d'un matériau passivable	68
Figure II-17 a) Schéma du test de polarisation potentiodynamique, b) dispositif expérimental	69
Figure II-18 Courbes de TAFEL	70
Figure II-19 Shema dun test de bioactivite	72
Figure II-20 Les images des échantillons incubés dans des tubes stériles contenant 2 mL de suspension bactérienne.....	73
Figure III-1 Images AFM 3D et profil de surface	78
Figure III-2 A) Image 2D AFM B) Image MEB d'une coupe transversale.....	82
Figure III-3 Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donnée par Thornton	84
Figure III-4 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrO ₂	84
Figure III-5 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrN.....	85
Figure III-6 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrO ₂ /ZrN	86
Figure III-7 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrN/ZrO ₂	87
Figure III-8 Diffractogrammes des rayons X des multicouches	88
Figure III-9 La variation de la position du pic caractéristiques de ZrO ₂ monoclinique et ZrN dans la multicouche Zr/ZrO ₂ /ZrN.....	90
Figure III-10 La variation de la position du pic caractéristiques de ZrO ₂ monoclinique et ZrN dans la multicouche Zr/ZrO ₂ /ZrN.....	91
Figure III-11 Coefficient de texture de la phase monoclinique de ZrO ₂ présente dans chaque modèle.....	95
Figure III-12 Coefficient de texture de la phase ZrN présente dans chaque modèle	95
Figure III-13 Coefficient de texture de la phase monoclinique de ZrO ₂ et ZrN présente dans chaque modèle	96
Figure III-14 Spectre Raman des multicouche.....	99
Figure III-15 Courbe charge décharge de la nano indentation pour les différents multicouches.....	103

Figure III-16 Variation de la dureté et de la taille des cristallites des différents multicouches.....	106
Figure III-17 Les courbes de rapports H/E^2 , H^3/E^2 et H/E^*	107
Figure III-18 les courbes de polarisation de l'acier inoxydable et les multicouches dans la solution SBF.	109
Figure III-19 Spectres Raman de sang total sain analysé par Da Silva et al], et du plasma sanguin artificiel préparé pour notre étude.	115
Figure III-20 Les échantillons avant et après 15 jours d'immersion dans du plasma sanguin artificiel.	115
Figure III-21 Spectre Raman des échantillons après la bioactivité.....	116
Figure III-22 Diagramme d'Ashby [31]	118
Figure III-23 Images par microscope optique GX 20 des échantillons Avant et après 15 jours d'immersion dans du plasma sanguin artificiel.....	120
<i>Figure III-24 Visualisation du Surnageant Bactérien Adhérent : Incubation en Milieu Chapman avec et sans Dilution</i> Les autres échantillons	124
Figure III-25 Évaluation du Surnageant en Milieu de Culture de Gélose au Sang Frais après Incubation avec Dilutions PBS	124
Figure III-27 Visualisation du Surnageant Bactérien Adhérent : Incubation en Milieu Chapman avec et sans Dilution	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316 [2]	24
Tableau I-2 Composition chimique de l'alliage CoCrMo	25
Tableau I-3 Avantage et inconvénient de l'alliages Ti6Al4V	25
Tableau I-4 Composition chimique de l'alliage Ti6Al4V	26
Tableau I-5 Différence entre les alliages métalliques d'utilisation courante	27
Tableau I-6 Les principales conclusions d'auteurs de quelques revêtements PVD monocouches	29
Tableau I-7 Les principales conclusions d'auteurs de quelques revêtements PVD multicouches.....	31
Tableau II-1 Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L [1]	51
Tableau II-2 Conditions de travail	55
Tableau II-3 Les différentes couches déposées avec le temps de dépôt de chacune	56
Tableau II-4 Composition chimique de la solution de SBF utilisée	70
Tableau II-5 La solution du plasma sanguin artificiel	72
Tableau II-6 Les concentrations ioniques du SBF et du plasma sanguin humain selon la norme ISO	72
Tableau III-1 Les valeurs de rugosité moyenne (Ra) et du coefficient d'asymétrie du profil (Ssk).....	79
Tableau III-2 Les valeurs des colonnes et de la rugosité RMS en fonction de l'épaisseur des couches déposées.....	83
Tableau III-3 Les plans de chaque phase et leurs positions dans les diffractogrammes.....	89
Tableau III-4 Nature des contraintes associées aux phases présentes dans la multicouche Zr/ZrO ₂ /ZrN, comparativement à celles observées dans les systèmes binaires Zr/ZrO ₂ et Zr/ZrN	90

Tableau III-5 Nature des contraintes associées aux phases présentes dans la multicouche ZrZrN//ZrO ₂ , comparativement à celles observées dans les systèmes binaires Zr/ZrO ₂ et Zr/ZrN	91
Tableau III-6 Les paramètres structuraux déterminés pour les quatre configurations.....	93
Tableau III-7 Coefficients de texture des différentes phases existantes dans chaque échantillon.....	94
Tableau III-8 Les modes de vibration identifiés dans les quatre modèles ainsi que leur position.....	101
Tableau III-9 Les fréquences, les modes de symétries et les structures cristallines correspondantes aux couches de ZrO ₂ rapportées dans d'autres travaux (m: monoclinique ZrO ₂ , t: tetragonale ZrO ₂).	101
Tableau III-10 Les modes de vibration caractéristiques du ZrN rapportés dans la littérature.....	102
Tableau III-11 dureté (H), le module de Young (E) et la pénétration maximale d'indentation des différentes multicouches.....	104
Tableau III-12 les valeurs de rapports H/E ₂ , H ₃ /E ₂ et H/E* pour les différentes multicouches.....	107
Tableau III-13 Les principe paramètre des différents multicouches et l'acier AISI 316L référence.....	110
Tableau III-14 Angle de contact de la mouillabilité	112
Tableau III-15 Évaluation de l'Effet Antibactérien des Multicouches sur la Viabilité de Staphylococcus aureus.....	125
Tableau III-16 Evaluation de l'adhésion bactérienne sur la surface des différents échantillons.....	128

Liste d'abréviations

ZrO ₂ : Dioxyde de zirconium	d _{hkl} : Distance interréticulaire
ZrN : Nitride de Zirconium	ε : déformation
CDTA : Centre de Développement des Technologies Avancées	δ : Densité de dislocation
ALD: Atomic layer deposition	σ : Micro-contraintes
DC: Courant direct	D : Taille moyenne des grains
ASTM: American Society for Testing and Materials	H : Dureté
HA : Hydroxyapatite	E : Module de Young
PVD : Dépôt physique en phase vapeur	CHA : Hydroxyapatite carbonatée
hc : Structure cristalline hexagonale compacte	RMS : Rugosité quadratique moyenne
Zr : Atome de zirconium Zr ⁴⁺ : Ion de zirconium	FWHM : Largeur totale à mi-hauteur du pic
m : Structure monoclinique	R _p : Résistance de polarisation
t : Structure tétragonale	i _{corr} : Courant de corrosion
c : Structure cubique	E _{corr} : Potentiel de corrosion
r : Structure rhomboédrique	β _a : Pente anodique de Tafel
CVD : Dépôts chimiques en phase vapeur	β _c : Pente cathodiques de Tafel
MOCVD : CVD métalorganique	TSB: <i>Tryptic Soy Broth</i>
PECVD : CVD améliorée par plasma	BHI: <i>Brain Heart Infusion</i>
LPCVD : CVD basse pression	CFU/ml : unités formant colonie par millilitre
RF : Radiofréquence	DO ₆₀₀ : densité optique à 600 nm
AISI 316L : Acier inoxydable 316L	PBS : Solution tampon phosphate salin
AFM : Microscope à force atomique	SBF : Fluide corporel simulé
MEB : Microscopie Electronique à Balayage	
DRX : Diffraction des rayons X	

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Le développement des implants médicaux représente aujourd'hui un enjeu majeur en ingénierie biomédicale, face à l'augmentation constante des interventions chirurgicales orthopédiques et dentaires. La recherche de matériaux à la fois biocompatibles, résistants à la corrosion, mécaniquement fiables et dotés de propriétés antibactériennes constitue une nécessité pour garantir la durabilité et la sécurité des dispositifs implantés dans le corps humain. Parmi les stratégies les plus prometteuses figure l'application de revêtements multicouches sur des substrats métalliques tels que l'acier inoxydable 316L, matériau de référence dans le domaine médical en raison de sa résistance mécanique et de son coût modéré [1,2].

Récemment, les revêtements multicouches ont suscité un intérêt croissant en tant que solution prometteuse pour améliorer les performances des implants. En combinant plusieurs couches de matériaux aux propriétés complémentaires, ces revêtements permettent d'exploiter les synergies entre les différents matériaux, offrant ainsi des avantages significatifs par rapport aux revêtements homogènes.

Dans cette optique, les revêtements à base de ZrO_2 (oxyde de zirconium) et de ZrN (nitrure de zirconium) sont largement étudiés. Le ZrO_2 se distingue par sa remarquable bioinertie, sa stabilité chimique, et sa capacité à favoriser la bioactivité à travers la formation d'une couche d'hydroxyapatite en milieu simulé [3,4]. De son côté, le ZrN présente une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure et des propriétés antibactériennes potentielles, tout en offrant une bonne biocompatibilité [5]. L'élaboration de structures multicouches ZrO_2/ZrN permet d'optimiser la synergie entre ces deux matériaux, en ajustant l'architecture des couches pour améliorer simultanément les propriétés mécaniques, physico-chimiques et biologiques [6].

Ce mémoire s'inscrit dans cette démarche d'optimisation et de caractérisation avancée des revêtements multicouches à base de ZrO_2 et ZrN élaborés par pulvérisation cathodique magnétron RF (PVD) sur un substrat en acier inoxydable 316L. L'objectif est de comparer plusieurs architectures multicouches afin d'identifier la configuration la plus adaptée aux applications biomédicales, notamment en termes de résistance à la corrosion, de biocompatibilité, de bioactivité et de comportement antibactérien.

Le mémoire est structuré en trois chapitres complémentaires. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie, présentant les propriétés des matériaux utilisés (ZrO_2 , ZrN , acier inoxydable 316L), les méthodes de dépôt par PVD ainsi que les exigences fondamentales des revêtements pour applications biomédicales.

Le deuxième chapitre décrit les techniques de caractérisation mises en œuvre : diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman pour l'analyse structurale, microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude de la morphologie et de la rugosité, test de mouillabilité pour évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces, mesures électrochimiques pour déterminer la vitesse de corrosion et l'efficacité de protection, paramètres cruciaux en environnement physiologique [7], tests de biocompatibilité in vitro via deux essais successifs : l'effet bactéricide contre *Staphylococcus aureus* et l'étude de l'adhérence bactérienne, nanoindentation et profilométrie pour les propriétés mécaniques ; enfin, un test de bioactivité par immersion en fluide simulé (SBF) pour observer la formation éventuelle d'une couche d'hydroxyapatite, indicatrice d'une bonne intégration osseuse.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion croisée des résultats obtenus, visant à établir une comparaison rigoureuse entre différentes architectures multicouches. L'objectif final est de déterminer quelle configuration optimise le mieux les performances globales pour des applications médicales spécifiques : revêtements antibactériens, implants orthopédiques, dispositifs dentaires, etc.

À travers cette étude, nous cherchons non seulement à comprendre en profondeur l'effet de la structure multicouche sur les propriétés des dépôts, mais aussi à proposer des solutions concrètes pour améliorer la sécurité, la performance et la durabilité des implants médicaux, en s'appuyant sur une approche interdisciplinaire alliant science des matériaux, bio-ingénierie et caractérisation avancée.

Et enfin, une conclusion générale résumera l'essentiel de travail.

Références

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [2] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 3rd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2013.
- [3] B. Suárez, L. Noriega, E. García-Alonso, R. Yagüe, and J. L. González-Carrasco, “Biocompatibility of zirconia ceramic surfaces,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 4, pp. 6856–6865, 2013.
- [4] Y. Zhang, L. Lawn, B. W. Christensen, and J. D. Thompson, “Zirconia: A promising material for dental applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 80, pp. 273–286, 2017.
- [5] T. Watanabe, K. Matsumoto, and T. Igarashi, “Antibacterial activity and corrosion resistance of ZrN coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 933–937, 2005.
- [6] J. Musil, “Hard and superhard nanocomposite coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 322–330, 2000.
- [7] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. Lausanne, Switzerland: EPFL Press, 2007.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Etude Bibliographique

Les biomatériaux occupent une place de plus en plus centrale dans la médecine moderne. Pour bien saisir leur impact, il est essentiel de définir clairement ce que sont ces matériaux et d'en cerner les propriétés fondamentales. C'est l'objectif de ce premier chapitre, qui se propose d'explorer en détail les biomatériaux, leur évolution et leur rôle primordial dans le domaine médical. Les définitions qui suivent jetteront les bases de notre compréhension des caractéristiques et des exigences de ces matériaux innovants. Ensuite, ce chapitre se concentrera spécifiquement sur les matériaux étudiés dans ce travail de recherche : le zirconium (Zr), le nitrure de zirconium (ZrN) et l'oxyde de zirconium (ZrO₂). Ces trois matériaux possèdent des propriétés remarquables qui les rendent particulièrement adaptés aux applications biomédicales. Nous examinerons en détail les caractéristiques spécifiques de chacun, tant sur le plan structural que mécanique, chimique ou biologique. Enfin, nous aborderons les différentes méthodes d'élaboration de ces matériaux, en nous attardant sur les techniques de dépôt en couches minces. Ces procédés sont essentiels pour optimiser les propriétés de surface des biomatériaux, garantissant ainsi leur biocompatibilité et leurs performances dans un environnement physiologique.

I.1 Les biomatériaux

En 1987, la Société Européenne des Biomateriaux a défini un biomatériau comme un matériau non biologique utilisé dans un dispositif médical dans le but d'interagir avec des systèmes biologiques. Cette définition a évolué au fil du temps : aujourd'hui, on considère qu'un biomatériau est un matériau qui interagit avec des systèmes biologiques pour évaluer, traiter, guérir ou remplacer un tissu ou une fonction corporelle.

La biocompatibilité est la principale caractéristique d'un biomatériau. Elle désigne sa capacité à provoquer une réponse adéquate de l'organisme sans causer de dommages. Selon la FDA (Food and Drug Administration), un biomatériau est considéré biocompatible s'il n'entraîne aucun effet nocif pour le patient. La biocompatibilité dépend non seulement du matériau utilisé, mais aussi de facteurs tels que la géométrie, le contrôle électrique et les performances mécaniques du dispositif médical [3].

Les biomatériaux constituent un pilier fondamental de la médecine contemporaine, intervenant dans de multiples domaines cliniques. Leur champ d'application s'étend de la cardiologie avec les valves cardiaques et les cœurs artificiels, à l'ophtalmologie avec les lentilles cornéennes et cristallins artificiels, en passant par l'odontologie et l'orthopédie avec les implants

dentaires et prothèses articulaires. Cette diversité englobe également les dispositifs de circulation extracorporelle comme les systèmes de dialyse, les cathéters, ainsi que les prothèses vasculaires et trachéales. La Figure I.2 illustre les différents dispositifs biomédicaux intégrés dans le corps humain [3].

L'évolution des biomatériaux s'inscrit dans une démarche chronologique reflétant les avancées scientifiques et technologiques de chaque époque. La période 1960-1970 marque l'avènement des biomatériaux inertes, conçus selon le paradigme du remplacement fonctionnel avec une interaction minimale avec l'environnement biologique. Cette approche visait essentiellement à substituer les tissus défaillants tout en préservant l'homéostasie de l'organisme.

Les décennies 1980-1990 ont consacré l'émergence des biomatériaux bioactifs, caractérisés par leur capacité à établir des interactions chimiques contrôlées avec les tissus environnants. Cette génération a introduit le concept d'interface active, permettant une intégration plus harmonieuse des implants dans le milieu physiologique.

La période 2000-2010 a été marquée par le développement des biomatériaux biodégradables, révolutionnant l'approche thérapeutique par leur capacité de dégradation programmée et d'absorption complète par l'organisme. Cette innovation a permis d'éliminer les interventions chirurgicales de retrait d'implants, réduisant ainsi la morbidité associée.

Depuis 2010, l'ère des biomatériaux intelligents ou biomimétiques s'est ouverte, s'inspirant des architectures biologiques naturelles pour optimiser les processus de réparation et de régénération tissulaire. Ces matériaux de quatrième génération intègrent des fonctionnalités adaptatives et des mécanismes de réponse aux stimuli environnementaux. Malgré ces évolutions technologiques remarquables, les biomatériaux de première génération conservent une place prépondérante dans la pratique clinique actuelle, témoignant de leur efficacité éprouvée et de leur fiabilité dans de nombreuses applications thérapeutiques.

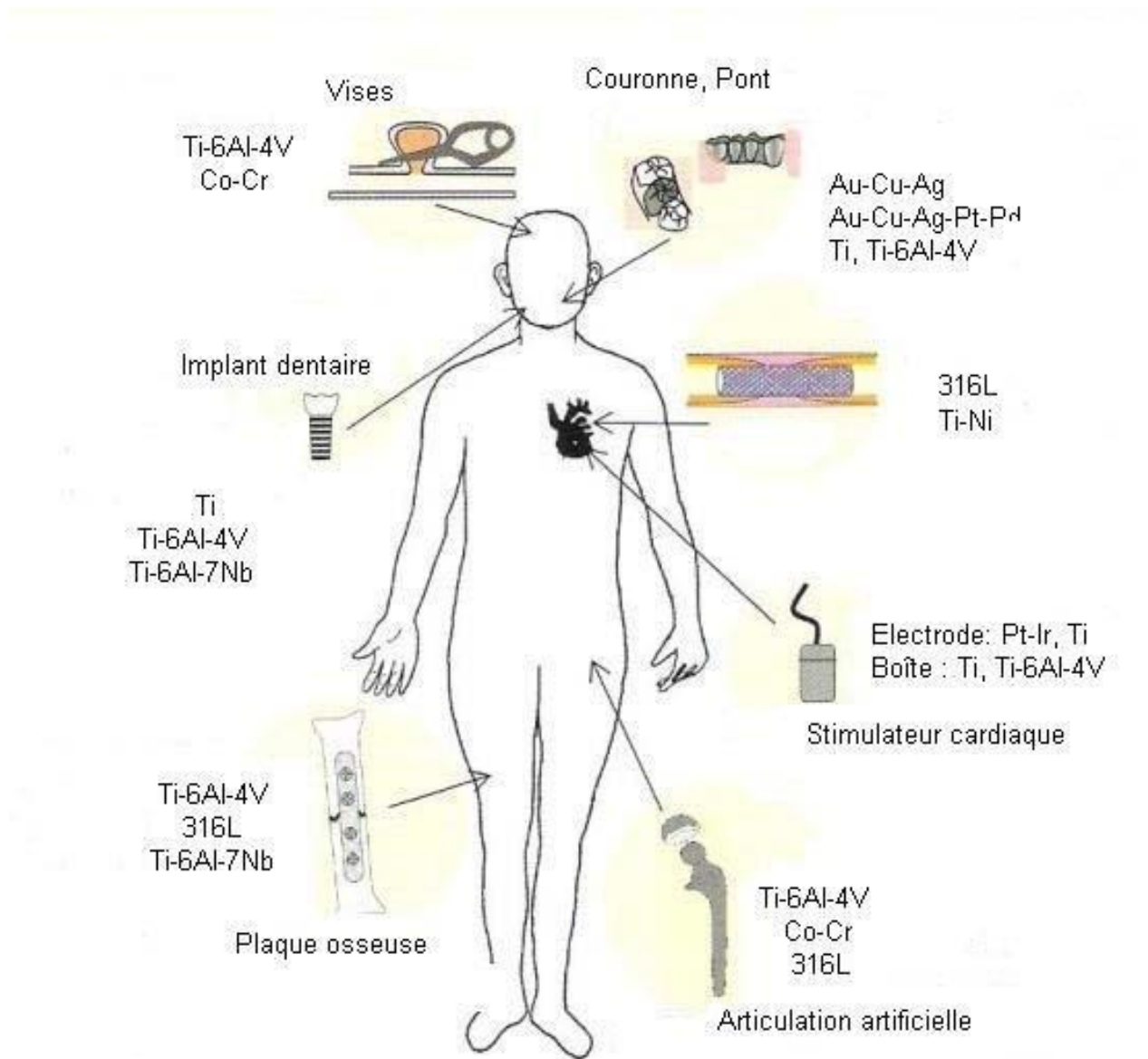


Figure I-1 Dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques utilisés

Le développement et l'utilisation clinique des biomatériaux reposent sur le respect de cinq exigences fondamentales qui déterminent leur acceptabilité thérapeutique :

- ✓ Sécurité
- ✓ Durabilité
- ✓ Biocompatibilité
- ✓ Fonctionnalité biologique
- ✓ Biodégradabilité

La **sécurité** constitue le prérequis absolu, imposant l'absence de tout risque pour le patient durant l'ensemble de la période d'implantation. Cette exigence s'accompagne de la nécessité d'une

durabilité optimale, permettant de minimiser le recours aux interventions chirurgicales répétées et leurs complications associées. La biocompatibilité représente une caractéristique centrale, garantissant la tolérance de l'organisme vis-à-vis du matériau implanté sur toute la durée du contact, qu'il soit temporaire ou permanent. Cette propriété s'articule étroitement avec la fonctionnalité biologique, qui exige que la présence du biomatériau n'entrave aucunement le fonctionnement physiologique normal des tissus et organes environnants. Enfin, la biodégradabilité, lorsqu'elle est requise, contribue à l'amélioration de la biocompatibilité en réduisant la durée d'exposition de l'organisme au matériau étranger, limitant ainsi l'intensité et la persistance de la réponse immunitaire.

La classification toxicologique des biomatériaux s'établit en fonction de leur mode d'interaction avec l'environnement biologique. Cette taxonomie distingue quatre catégories principales selon le degré de compatibilité tissulaire.

Les matériaux toxiques provoquent la nécrose des tissus environnants, entraînant une destruction cellulaire incompatible avec toute application clinique. Les biomatériaux non toxiques mais biologiquement inactifs se caractérisent par l'absence d'effet délétère direct tout en induisant la formation d'une capsule de tissu fibreux cicatriciel qui isole l'implant de l'environnement biologique. Cette réaction d'encapsulation, bien que non pathologique, peut compromettre l'intégration fonctionnelle du dispositif.

La catégorie des matériaux non toxiques et biologiquement actifs présente la capacité remarquable d'établir des liaisons chimiques directes avec les tissus adjacents, favorisant une intégration harmonieuse et durable. Enfin, les biomatériaux non toxiques et biodégradables offrent la propriété unique d'être progressivement remplacés par le tissu environnant au cours du processus de cicatrisation, éliminant à terme toute présence de matériau étranger dans l'organisme.

Le choix du matériau dépend de ses propriétés naturelles comme sa résistance à la corrosion, sa biocompatibilité, ses caractéristiques mécaniques et métallurgiques, ainsi que son coût et sa disponibilité.

I.1.1 Métaux

Les biomatériaux métalliques sont largement employés en médecine grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment leur haute résistance et leur grande ténacité, ainsi que leur bonne conductivité électrique et thermique. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que

les dispositifs de fixation de fractures, les implants articulaires, les stents vasculaires et les stimulateurs cardiaques. Les propriétés des métaux peuvent être améliorées par l'alliage avec d'autres éléments, par des traitements mécaniques ou encore par des traitements thermiques. Toutefois, leur principal inconvénient demeure leur susceptibilité à la corrosion au contact des fluides corporels [3-4]. Actuellement, on retrouve trois alliages métalliques d'utilisation courante dans ce domaine.

✓ L'acier inoxydable AISI 316L

L'acier inoxydable austénitique AISI 316L (norme ASTM F138) est l'un des aciers inoxydables les plus couramment utilisés pour les implants médicaux, en raison de son coût abordable, de sa biocompatibilité reconnue et de ses bonnes propriétés mécaniques.

À l'origine, ces matériaux ont été développés spécifiquement pour des applications biomédicales. L'acier inoxydable AISI 316 contient une faible teneur en molybdène afin d'améliorer sa résistance à la corrosion. Dès 1950, la qualité de l'acier 316 a été perfectionnée en abaissant la teneur en carbone à 0,03 % maximum (au lieu de 0,08 %), pour limiter les risques de corrosion intergranulaire. L'ajout supplémentaire de molybdène a également renforcé la résistance à la corrosion par piqûres en conditions in vivo. Cependant, la libération d'ions métalliques, notamment de nickel, ainsi que les débris d'usure peuvent entraîner des réactions allergiques et d'autres effets néfastes sur la santé humaine. Pour cette raison, l'utilisation de l'acier inoxydable AISI 316L dans le domaine biomédical est aujourd'hui limitée aux dispositifs médicaux et implants destinés à un usage à court terme [3].

La composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L est représentée sur le tableau suivant :

Tableau I-1 Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316 [2]

M%	C%	Si%	M%	Ni%	Cr%	P%	S%	Fe%
2.68	0.029	0.44	1.18	8.37	18.57	0.025	0.01	68.7

✓ L'alliage de cobalt CoCrMo

La première utilisation de cet alliage en tant que matériau pour les implants médicaux remonte aux années 1930, dans le domaine dentaire. Par la suite, cet alliage a été perfectionné et largement employé en orthopédie et dans les prothèses articulaires, en raison de sa grande résistance mécanique, de sa ductilité et de sa bonne résistance à l'usure.

Ces alliages présentent un module d'élasticité élevé, d'environ 220 GPa, comparable à celui de l'acier inoxydable 200 GPa, mais nettement supérieur à celui de l'os cortical, qui varie entre 10 et 40 GPa. Cette différence de rigidité peut entraîner des phénomènes de protection contre les contraintes, conduisant à une atrophie osseuse et à un relâchement aseptique, qui restent des défis majeurs.

Comparés aux aciers inoxydables, les alliages à base de cobalt offrent une meilleure résistance à la corrosion, à la fatigue et à l'usure. Ces propriétés en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications médicales, notamment pour les composants métalliques des prothèses articulaires et pour les dispositifs de fixation des fractures [3].

Tableau I-2 Composition chimique de l'alliage CoCrMo

Co%	Cr%	Mo%	Autre élément (Mn, Si, Ni, Fe, C)
58.9-69,5	27-30	5-7	Faibles quantités

✓ L'alliage de titane Ti-6Al-4V

L'utilisation de cet alliage s'est fortement développée dans les applications biomédicales, notamment pour les implants destinés au remplacement de tissus durs et pour les prothèses articulaires (hanches et genoux), grâce à ses propriétés remarquables qui sont représentés sur le Tableau I-3 suivant qui regroupe les avantages et les inconvénients de cet alliage.

Tableau I-3 Avantages et inconvénients de l'alliages Ti6Al4V

Avantages	Inconvénients
Excellentes propriétés mécaniques	Faible résistance tribologique (usure)
Très bonne résistance à la corrosion grâce à la couche de TiO ₂ passive	Risque de libération d'ions métalliques (Al, V)
Module d'élasticité relativement faible (~110 GPa), proche de celui de l'os	Risque de toxicité (maladie d'Alzheimer, neuropathie) lié aux ions libérés
Poids léger et comportement non magnétique	Réactions inflammatoires possibles après implantation
Biocompatibilité supérieure aux autres biomatériaux métalliques	Nécessité d'améliorer la dureté par traitements de surface
Largement utilisé pour les implants orthopédiques et articulaires	

Un des inconvénients de l'utilisation de cet alliage est la possibilité de libération d'ions d'aluminium et de vanadium, présents dans sa composition chimique Tableau I-4. Cette libération a été associée au développement de maladies telles que la maladie d'Alzheimer et la neuropathie. Face à ces inconvénients, des recherches sont menées pour améliorer la dureté et la résistance à l'usure de cet alliage, notamment par le biais de traitements de surface visant à renforcer sa protection contre l'abrasion [3].

Tableau I-4 Composition chimique de l'alliage Ti6Al4V

O%	Fe%	H%	C%	N%	Al%	V%
< 0.2	< 0.4	< 0.015	< 0.1	< 0.05	5.5-6.75	3.5-4.5

Le Tableau 1-5 compare les propriétés mécaniques et les effets des trois alliages métalliques fréquemment utilisés dans le domaine biomédical : AISI 316 L, CoCrMo et Ti-6Al-4V.

L'AISI 316L, avec un module d'élasticité de 200 GPa et une limite élastique variant de 500 à 1350 MPa, est largement utilisé en raison de son coût abordable et de sa biocompatibilité. Cependant, la libération d'ions de chrome et de nickel peut entraîner des réactions allergiques et des effets néfastes, tels que des ulcères et des perturbations du système nerveux central.

L'alliage CoCrMo présente des caractéristiques supérieures, avec un module d'élasticité de 240 GPa et une limite élastique comprise entre 900 et 1800 MPa. Sa résistance à la corrosion et à l'usure en fait un choix privilégié pour les prothèses articulaires. Toutefois, la libération d'ions cobalt, chrome, molybdène et nickel peut être liée à des effets indésirables tels que l'anémie et des ulcères, bien qu'aucun effet toxique significatif n'ait été rapporté.

Le Ti-6Al-4V, quant à lui, affiche un module d'élasticité de 110 GPa et une limite élastique de 930 MPa. Bien qu'il soit reconnu pour sa légèreté et sa biocompatibilité, la libération d'ions d'aluminium et de vanadium soulève des préoccupations, notamment des risques de toxicité liés à la maladie d'Alzheimer et à d'autres troubles neurologiques.

Tableau I-5 Différence entre les alliages métalliques d'utilisation courante

Matériaux	E (GPa)	Limite élastique (MPa)	Libération d'ions	Effets
AISI 316 L	200	500-1350	- Cr - Ni	Ulcères, système nerveux central. Perturbation - Affecte la peau, dermatite
CoCrMo	240	900-1800	- Co - Cr - Mo - Ni	Anémie B, cancérogénicité - Ulcères, système nerveux central. Perturbation - Aucun effet toxique signalé - Affecte la peau, dermatite
Ti-6Al-4V	110	930	- Ti - Al - V	- Aucun effet toxique - Maladie d'Alzheimer et les effets de l'épilepsie - Toxique à l'état élémentaire
Os naturel	3-20	77-114		

En conclusion, ce tableau met en évidence les compromis entre les performances mécaniques et les effets biologiques indésirables associés à chaque alliage, soulignant l'importance de choisir le matériau adéquat en fonction des exigences cliniques spécifiques.

I.1.2 Polymères

Les polymères sont utilisés comme biomatériaux osseux en raison de leur résistance à la corrosion et de leur biocompatibilité. Toutefois, leur utilisation dans les arthroplasties totales de la hanche est restreinte en raison de leurs propriétés mécaniques insuffisantes. Parmi les polymères les plus fréquemment employés en orthopédie, on trouve le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthylène (PE), le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE) et l'acrylique [9]. Le polyéthylène (UHMWPE) a été largement utilisé sur les surfaces de support

métalliques lors des remplacements totaux des articulations du genou et de la hanche. Cependant, les cupules en polyéthylène génèrent des débris en raison de l'usure de l'interface entre les tissus et l'implant. Ces débris sont pris en charge par le système immunitaire, ce qui peut entraîner une perte osseuse. Les combinaisons de matériaux les plus performants pour le remplacement total de l'articulation de la hanche artificielle sont celles utilisant le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE) en frottement contre des antagonistes métalliques [1,3,4].

I.1.3 Céramiques

Les céramiques occupent une place de plus en plus importante parmi les biomatériaux, grâce à leur excellente biocompatibilité, leur haute résistance à la corrosion et à la compression, leur faible conductivité thermique et électrique, mais surtout parce qu'elles sont également naturellement présentes dans la constitution osseuse, comme l'hydroxyapatite (HA) ou le phosphate tricalcique (TCP). Initialement disponibles uniquement sous forme de poudre et utilisées comme matériaux de comblement, il a ensuite été découvert qu'elles favorisent activement la régénération osseuse. Moins denses que les métaux, les céramiques se caractérisent par leur dureté élevée, leur fragilité et leur déformation plastique quasi inexistante.

La zircone, étudiée depuis les années 60, est couramment utilisée dans les têtes fémorales en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques. La forme la plus utilisée est la zircone tétragonale polycristalline (TZP), obtenue par l'ajout d'yttrium. Ce matériau offre une biocompatibilité, une grande stabilité, une résistance à la corrosion et à l'usure, ainsi qu'un module de Young similaire à l'acier inoxydable. Ces caractéristiques en font un choix privilégié pour les implants dentaires et les têtes fémorales [1, 3,4].

I.1.4 Les biomatériaux en monocouche

Un revêtement est considéré comme monocouche lorsqu'il est constitué d'une seule couche homogène et continue déposée sur une surface. De nombreux revêtements, déposés par une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD), monocouches ont été utilisés dans le domaine biomédical, qu'ils soient formés d'un seul élément, comme les métaux purs (Ti, Zr, Ta, etc.), ou de plusieurs éléments, tels que les oxydes (Ta-O, ZrO₂, Ti₂O₃, ...), les nitrures (TiN, ZrN, TaN, ...), ou les carbonitrures (TiCN, ZrCN, ...). À titre d'exemple, quelques revêtements PVD monocouches ainsi que les principales conclusions de leurs auteurs sont présentés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 Les principales conclusions d'auteurs de quelques revêtements PVD monocouches

Revêtement	Substrat	Technique de dépôt	Principales conclusions	Reference
ZrN	AISI 316L	RF magnétron	Activité antibactérienne de ZrN supérieure à celle de TiN	Azibi et al 2019 [1]
ZrNbCN	Ti-6Al-4V	DC magnétron	L'ajout de Nb à la structure de base du ZrCN améliore le comportement à la corrosion et la biocompatibilité La viabilité, la prolifération cellulaire et la résistance à la corrosion les plus élevées ont été observées pour les revêtements ZrNbCN avec un rapport non métal / métal élevé (~ 3).	Cotrut et al. 2012 [14]
TaZrN	Ti-6Al-4V	DC magnétron	Bonne résistance à la tribocorrosion de TaZrN	Garc et al. 2018 [15]
TiZrN	Ti-6Al-4V	DC magnétron	TiZrN présente une dureté plus élevée et une meilleure résistance à la corrosion que TiN	Cui et al. 2019 [3]

I.1.5 Les biomatériaux en multicouches

Les problèmes associés aux monocouches, tels que la présence de pores, les nodules, une faible résistance à la propagation des fissures et une résistance limitée à l'usure, ont conduit à l'adoption de revêtements multicouches. L'ajout de couches successives améliore la résistance à

la corrosion, permet de fermer systématiquement les pores et optimise les propriétés tribologiques, notamment la réduction du coefficient de frottement.

Un revêtement multicouche peut être un super-réseau ou une simple structure composée d'au moins trois sous-couches : une couche d'accrochage, une couche intermédiaire et une couche externe. Dans les deux cas, l'épaisseur totale reste dans la gamme des couches minces (quelques microns).

Les revêtements multicouches peuvent être constitués de céramique/céramique ou de métal/céramique. La première catégorie améliore significativement la résistance mécanique et la résistance à la corrosion des matériaux, tandis que la seconde améliore les propriétés tribologiques et la ductilité du revêtement grâce à la couche métallique.

Les multicouches peuvent également aider à empêcher la propagation des fissures en les déviant au niveau des interfaces entre les couches. *Prieto et al [16]*. ont montré que ces interfaces agissent comme des joints de grains, où les dislocations s'accumulent, durcissant ainsi le revêtement par déformation. *Bull et al. [17]* ont observé que l'introduction d'interfaces parallèles au substrat pouvait freiner la propagation des fissures et agir comme des barrières au mouvement des dislocations, augmentant ainsi la ténacité et la dureté du revêtement.

Actuellement, la tendance est de combiner les propriétés intrinsèques de différents types de matériaux, comme dans les systèmes multicouches associant des phases dures et molles dans des revêtements composites [18]. La combinaison d'une couche céramique avec une couche métallique a montré de bons résultats en termes de résistance à l'usure et de résistance à la propagation des fissures.

Le tableau I-7 montre les principales conclusions d'auteurs de quelques revêtements PVD multicouches

Tableau I-7 Les principales conclusions d’auteurs de quelques revêtements PVD multicouches

Revêtement	Substrat	Technique de dépôt	Principales conclusions	Reference
Zr/ZrN	Aciers inoxydables	Pulvérisation magnétron	La multicouche Zr/ZrN possède un meilleur comportement tribologique et une meilleure adhérence que le revêtement monocouche ZrN	Major et al. 2018[X]
ZrN/Zr/a-C	Ti-6Al-4V	Pulvérisation magnétron	La multicouche ZrN-Zr-a-C présente une meilleure résistance à la corrosion, un faible taux d’usure et un plus faible coefficient de frottement que les monocouches ZrN et a-C	Bai et al. [x]2017
Zr/ZrCN	AISI 316L	Pulvérisation magnétron réactive	Bonnes propriétés mécaniques et biologiques du revêtement multicouches Zr/ZrCN à faible teneur en carbone	Balaceanu et al. [X]2010

Dans ce mémoire, nous nous concentrerons spécifiquement sur deux céramiques : le nitrure de zirconium (ZrN) et le dioxyde de zirconium (ZrO₂). Leurs propriétés et applications potentielles seront examinées plus en détail dans le paragraphe suivant.

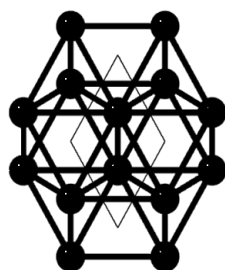
I.1.6 Zirconium pur

Le zirconium, élément du groupe IV de la classification périodique, fut identifié en 1789 par Martin Heinrich Klaproth, puis isolé en 1824 par Jöns Jacob Berzelius. Il est naturellement présent dans des minéraux tels que la baddeleyite (ZrO_2) et le zircon (ZrSiO_4), ce dernier étant utilisé depuis l'Antiquité, notamment en Égypte, pour la fabrication de céramiques, de moules de fonderie et de matériaux réfractaires. Le nom "zirconium" dérive de racines perses signifiant "doré" [5].

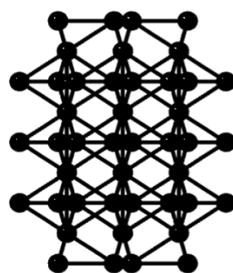
Ce métal possède quatre isotopes stables, dont le plus abondant est le ^{90}Zr , ainsi qu'un radioisotope à longue durée de vie. Il est particulièrement recherché pour ses propriétés remarquables : excellente résistance à la corrosion, haute dureté, ténacité élevée à la rupture, et bonne conductivité ionique à haute température. Ces caractéristiques en font un matériau de choix dans des domaines variés tels que l'industrie nucléaire (gainages de combustible), la chimie, les piles à combustible, les capteurs d'oxygène et même le biomédical [5].

Le zirconium se distingue également par un module d'élasticité et un coefficient de dilatation thermique similaires à ceux de l'acier, ce qui le rend adapté aux applications mécaniques et aux revêtements protecteurs [5].

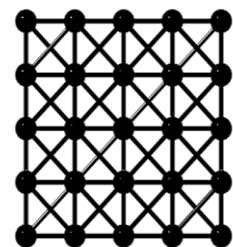
Sur le plan cristallographique, il présente à température ambiante une structure hexagonale compacte (phase $\alpha\text{-Zr}$), stable jusqu'à 863°C , avec des paramètres de maille $a = 0,323\text{ nm}$ et $c = 0,515\text{ nm}$ ($c/a = 1,593$). Ce rapport est légèrement inférieur à la valeur théorique idéale (1,633), caractéristique des métaux à structure hexagonale. Au-delà de cette température, il se transforme en phase cubique centrée ($\beta\text{-Zr}$) avec un paramètre de maille de $0,354\text{ nm}$. Une troisième phase, $\omega\text{-Zr}$, de structure hexagonale, peut apparaître sous haute pression ($\geq 2,2\text{ GPa}$), même à température ambiante. Le zirconium fond à 1850°C [6].



Hexagonal



Orthorhombique



Cubique

Figure I-2 Structure cristalline de zirconium

I.1.7 Oxyde de zirconium

Le zirconium est un métal de transition reconnu pour sa durabilité. Sous forme oxydée, appelée zircone ou oxyde de zirconium, il possède une vaste gamme d'applications. Grâce à sa dureté, son caractère abrasif, son point de fusion élevé et sa faible résistance au frottement, la zircone est souvent qualifiée de « céramique métallique » [7]. À l'échelle nanométrique, elle revêt une importance particulière en raison de sa remarquable stabilité thermique, de sa luminescence, de son indice de réfraction élevé, de sa stabilité chimique, de sa grande surface spécifique, ainsi que de sa biocompatibilité. Elle présente également des propriétés antibactériennes, antioxydantes et antifongiques notables.

Ces caractéristiques exceptionnelles ont suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique, qui explore les nanomatériaux à base de zircone dans de nombreux domaines technologiques [7].

Le contrôle de la croissance et des propriétés de l'oxyde de zirconium est essentiel pour de nombreuses applications technologiques. Le diagramme de phase du système Zr-O (voir figure I-3) met en évidence l'une des caractéristiques les plus remarquables du zirconium : sa grande capacité à dissoudre l'oxygène [1].

À température basse ou intermédiaire, le zirconium pur adopte une structure cristalline hexagonale compacte (α -Zr). Au-delà de 1163 K, il se transforme en une structure cubique centrée (β -Zr). Ces deux phases, α et β , peuvent dissoudre des concentrations significatives d'oxygène : jusqu'à 28,6 à 35 % pour α -Zr, et jusqu'à 10,5 % pour β -Zr à haute température. Par ailleurs, une phase hexagonale appelée ω -Zr, présentant une structure de type AlB_2 , devient stable sous des pressions comprises entre ~ 2 et 35 GPa [1].

Dans ce système Zr-O, une première classe de composés est constituée de sous-oxydes, notés ZrO_x , obtenus par dissolution d'oxygène dans le réseau α -Zr. Le diagramme de phase indique que cette dissolution peut atteindre $x = 1/2$, l'oxygène occupant des sites interstitiels octaédriques. À haute température, ces atomes d'oxygène sont répartis de manière aléatoire dans le réseau. En revanche, à basse température, ils s'organisent avec les lacunes pour former un super-réseau périodique ($\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$) perpendiculaire à l'axe c de la structure hexagonale du zirconium [1].

Un large éventail de sous-oxydes stœchiométriques (x variant de $1/6$ à $1/2$) est thermodynamiquement stable à 0 K. Toutefois, seule une partie de ces phases ordonnées reste stable à température élevée, notamment celles correspondant à $x = 1/6$, $1/3$ et $1/2$, qui persistent jusqu'à 600 K et au-delà.

Une deuxième classe de composés comprend un oxyde monostochiométrique (o-ZrO), formé d'un sous-réseau de zirconium identique à celui de ZrO_x , avec l'oxygène occupant des positions interstitielles. Tous ces sous-oxydes présentent un comportement métallique, caractérisé par une forte densité d'états au niveau de Fermi. En conséquence, la diffusion de l'oxygène à travers ces sous-oxydes peut être décrite par une cinétique de type Fick [1].

Lorsque la teneur en oxygène augmente, ces sous-oxydes évoluent progressivement vers la formation de ZrO_2 . Celui-ci peut adopter trois polymorphes sous pression atmosphérique, en fonction de la température : une phase cubique ($\gamma\text{-ZrO}_2$) stable à haute température, et des phases tétragonale et monoclinique, stables à des températures plus basses en raison de distorsions de la structure cubique. En outre, au moins deux phases orthorhombiques supplémentaires peuvent être stabilisées sous haute pression [1].

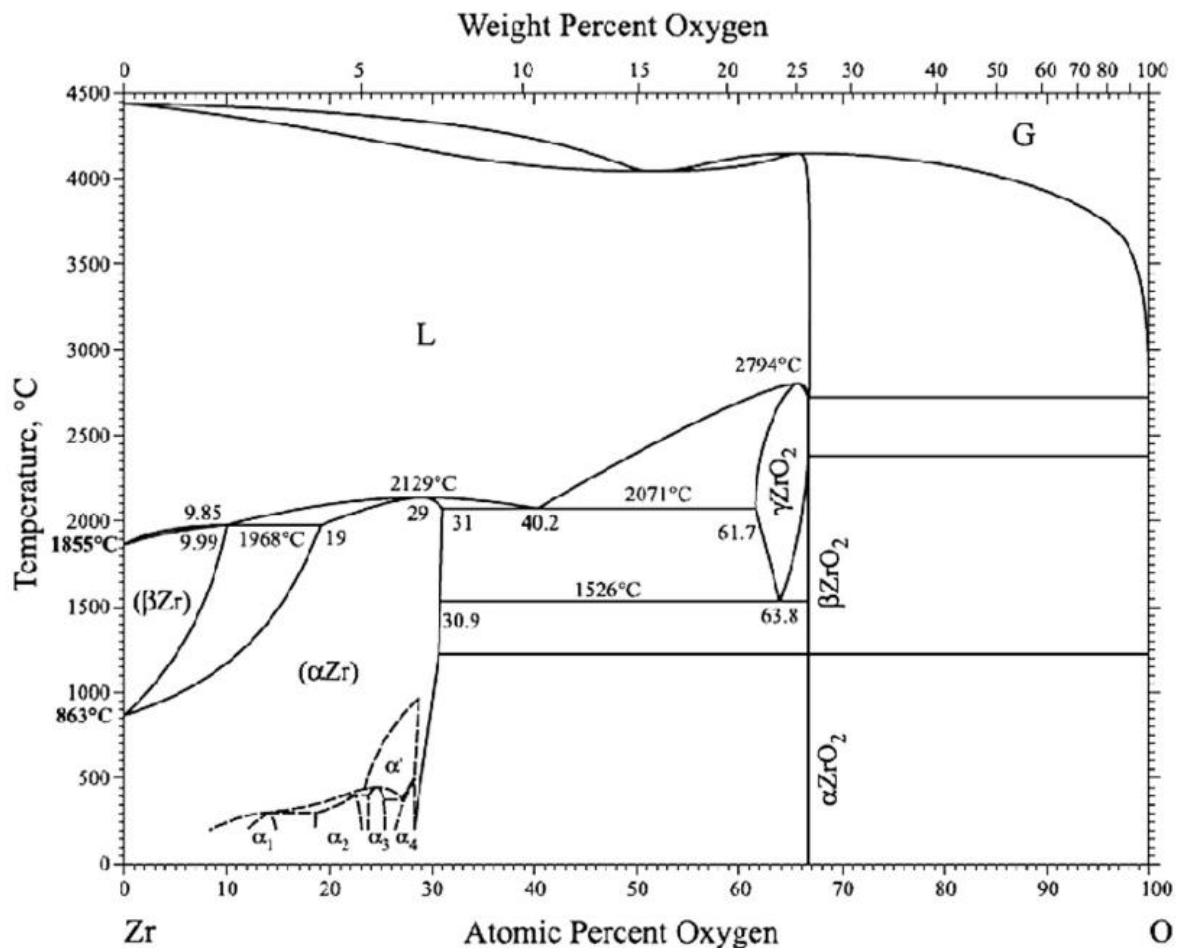


Figure I-3 Diagramme des phases Zr-O

L'oxyde de zirconium présente trois structures cristallines bien définies à pression atmosphérique : monoclinique (m), tétragonale (t) et cubique (c). Chacune de ces structures est stable dans une plage de température spécifique, comme l'illustre la Figure I-4

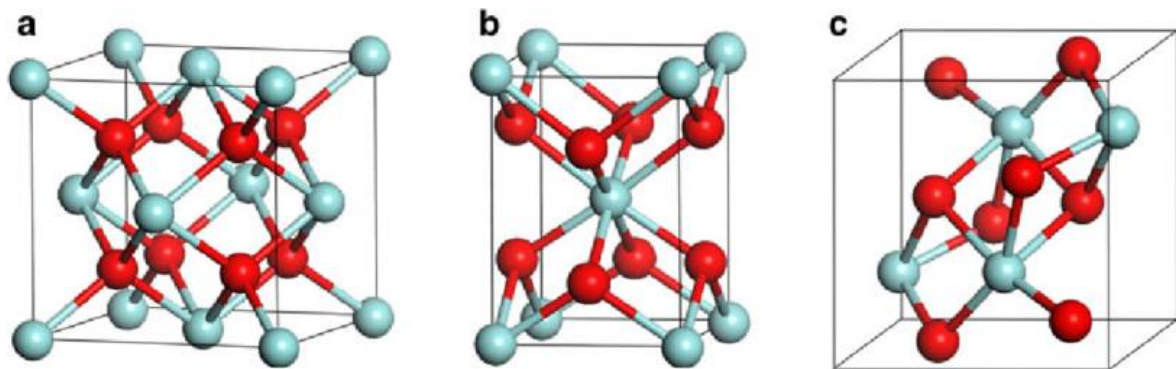


Figure I-4 Structure cristalline d'oxyde de zirconium (a)cubique, (b) tétragonale et (c) monoclinique [8].



a. Propriétés essentielles de la zircone (ZrO_2)

La zircone est un oxyde métallique aux propriétés remarquables, ce qui en fait un matériau clé pour de nombreuses applications technologiques.

✓ Propriétés mécaniques

La zircone monoclinique pure possède un module de Young d'environ 192 GPa et une dureté de 10,2 GPa. Les phases cubique et tétragonale, généralement stabilisées par dopage (Y_2O_3 , CaO, MgO), présentent des valeurs mécaniques supérieures : jusqu'à 228 GPa pour le module de Young et 41 GPa pour la dureté selon le dopant utilisé [1].

Propriétés thermiques

Grâce à son faible coefficient de conductivité thermique (environ 1,7 W/m·K à 100 °C), la zircone est utilisée comme barrière thermique, notamment dans les moteurs. Elle combine une faible conductivité thermique avec un coefficient de dilatation relativement élevé, ce qui améliore la résistance aux chocs thermiques [1].

✓ Propriétés électriques

La zircone est un isolant électrique avec une constante diélectrique élevée (jusqu'à 47 pour la phase tétragonale). Elle possède une large bande interdite (~5 eV) et une excellente conductivité

ionique lorsqu'elle est dopée, en particulier pour la phase cubique stabilisée à haute température, ce qui la rend adaptée aux applications de type oxyde conducteur (ex. : piles à combustible) [1].

b. Applications de la Zirconie

Le ZrO_2 est principalement utilisé en dentisterie, en médecine régénérative, dans les capteurs biologiques, pour la dépollution de l'environnement, et dans les technologies énergétiques (piles à combustible, supercondensateurs, batteries).

En dentisterie, le ZrO_2 est utilisé pour fabriquer des couronnes, bridges, facettes et prothèses dentaires, grâce à sa grande biocompatibilité, sa résistance mécanique élevée et son excellente esthétique.

En médecine, le ZrO_2 sert dans l'ingénierie tissulaire pour la régénération osseuse et dans les dispositifs médicaux (comme les valves microfluidiques) en raison de sa stabilité chimique et de son absence de toxicité.

Dans le domaine du biosensing, il est utilisé pour développer des capteurs capables de détecter des bactéries, du glucose ou de l'ADN, grâce à sa grande stabilité et sensibilité.

En environnement, le ZrO_2 est employé comme photocatalyseur pour la dégradation de polluants et comme adsorbant pour l'élimination des contaminants.

Dans le secteur de l'énergie, le ZrO_2 est utilisé dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les supercondensateurs et les batteries lithium-ion pour améliorer la durabilité, la conductivité et le stockage d'énergie [9-11].

I.1.8 Nitrure de zirconium ZrN

Les films de nitrure de zirconium (ZrN) ont suscité un vif intérêt en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de leur stabilité thermique, de leur grande résistance à la corrosion ainsi que de leurs bonnes propriétés biologiques. Grâce à ces caractéristiques remarquables, les revêtements de ZrN trouvent des applications dans de nombreux domaines scientifiques, industriels et médicaux. La céramique de ZrN , à structure cristalline cubique, présente en effet une résistance élevée à l'usure, à la fatigue et à la corrosion, ce qui en fait un matériau de choix comme revêtement dur, réfractaire et bio-inerte. Il a par ailleurs été démontré que le ZrN offre une meilleure résistance à la corrosion que le TiN . Le ZrN stœchiométrique se caractérise par une phase stable unique et une couleur dorée distinctive, liée à sa structure de bande métallique [3, 12].

Le diagramme de phase du système binaire Zr-N a été largement étudié par de nombreux chercheurs. Gribaudo et al.[24] ont évalué ce système à une pression de 101,325 Pa en utilisant des modèles interstitiels à deux sous-réseaux pour décrire les solutions terminales (α -Zr) et (β -Zr), ainsi que la solution composée ZrN_y. De son côté, Ogawa [25] a estimé les paramètres de stabilité du réseau des mononitrides dans les phases (β -Zr) et (α -Zr), et a évalué la région riche en zirconium du diagramme de phase Zr-N. En appliquant la méthode des contraintes thermodynamiques, Wang et Olander [26] ont étudié les fonctions thermodynamiques du système Zr-N sur une plage de températures allant de 1500 à 3670 K, mettant en évidence la relation entre la chaleur de formation du nitrure de zirconium ZrN_y et le rapport N/Zr. Ils ont conclu que la partie riche en zirconium du diagramme de phase était bien établie. Par ailleurs, Domagala et al. [27], à l'aide d'analyses métallographiques, de diffraction des rayons X et de mesures de fusion naissante, ont étudié la diffusion de l'azote dans les phases (α -Zr), (β -Zr) et ZrN_y. Ils ont également déterminé les températures et compositions associées aux réactions péritectiques, ainsi que les limites de phase L/L + (α -Zr), L/L + (β -Zr) et L/L + ZrN_y, et la région biphasée (α -Zr) + (β -Zr), comme illustré dans la figure I-5 [13].

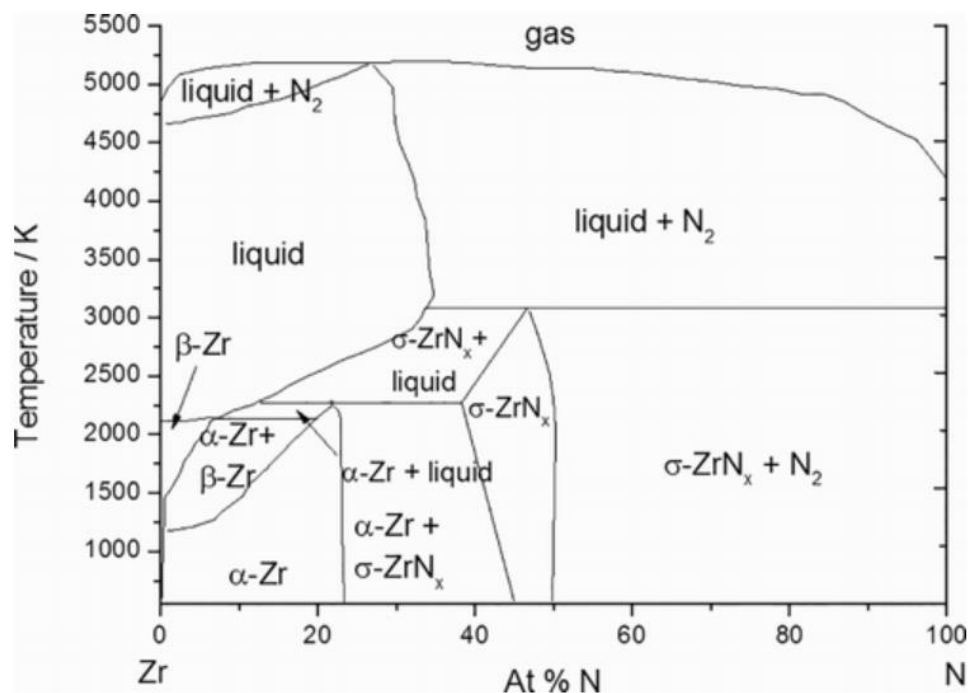


Figure I-5 Diagramme de phase Zr-N

Le nitrure de zirconium présente deux structures cristallines bien définies à pression atmosphérique : Cubique (c) et hexagonal (H). Chacune de ces structures est stable dans une plage de température spécifique, comme l'illustre la Figure I-5

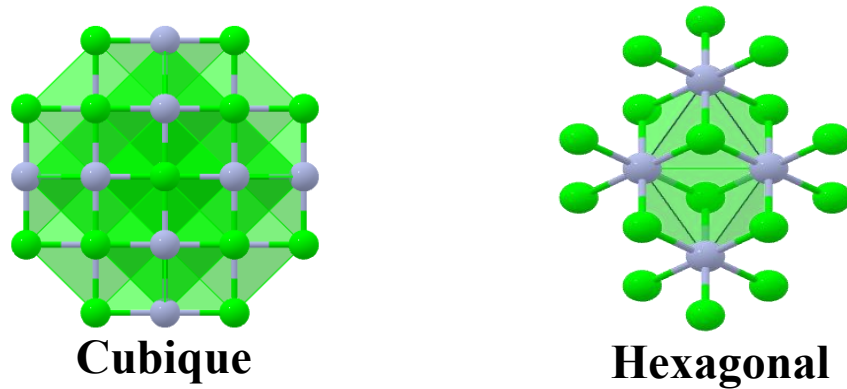


Figure I-6 Structure cristalline de ZrN



a. Propriétés du nitrure de zirconium ZrN

Le ZrN est un matériau céramique de type nitrure, reconnu pour ses excellentes propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et optiques. Ces caractéristiques en font un candidat idéal pour les revêtements de surface dans des applications industrielles exigeantes [21,22,30,24].

✓ Propriétés physiques et mécaniques :

Le ZrN est un matériau céramique dur à structure cubique (type NaCl), avec une densité de 7,09 g/cm³, une dureté Vickers de 20 à 25 GPa et un module d'élasticité de 450 à 500 GPa. Il se distingue par sa grande résistance à l'usure et ses bonnes propriétés d'adhérence et de ténacité, supérieures à celles du TiN, ce qui en fait un excellent choix pour les revêtements d'outils de coupe [21,25,26].

✓ Propriétés thermiques :

Le nitrure de zirconium (ZrN) possède une température de fusion élevée d'environ 2980 °C, ce qui témoigne de sa grande stabilité thermique. Il présente également une bonne conductivité thermique, estimée entre 30 et 35 W/m·K, et une résistance à l'oxydation notable, pouvant atteindre 600 à 700 °C dans l'air, ce qui en fait un matériau adapté aux environnements à haute température [27].

✓ Propriétés chimiques :

Le ZrN présente une bonne inertie chimique, ce qui le rend résistant aux milieux acides et alcalins modérés, et lui confère une excellente durabilité dans des environnements chimiques variés. En

cas d'oxydation, il forme naturellement une couche protectrice d'oxyde de zirconium (ZrO_2) à sa surface, ce qui améliore significativement sa résistance à la corrosion en agissant comme une barrière passive efficace contre les agressions extérieures [27].

b. Applications du nitrure de zirconium

Le nitrure de zirconium (ZrN) est largement utilisé dans divers domaines grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, chimiques et thermiques. Il est notamment employé pour le revêtement des outils de coupe et des moules, afin d'augmenter leur durée de vie et leur résistance à l'usure. Grâce à sa couleur dorée et sa stabilité, il est aussi apprécié dans les revêtements décoratifs. En raison de sa conductivité thermique modérée et de sa bonne stabilité à haute température, il est utilisé comme barrière thermique dans certaines applications. Enfin, ses performances en milieu biomédical et aérospatial, notamment sa résistance à l'usure et à la corrosion, en font un revêtement protecteur de choix pour des composants exposés à des environnements exigeants.

Les couches minces jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines de la science et de l'ingénierie des matériaux. Leur élaboration requiert des techniques spécifiques permettant d'obtenir des films aux propriétés adaptées à des usages précis. Dans ce chapitre nous présenterons les principales techniques de dépôt des couches minces, en mettant l'accent sur les méthodes physiques et chimiques utilisées dans l'industrie et la recherche.

I.2 Technique de dépôt des couches minces

Ces dernières années ont vu le développement de nombreux procédés de dépôt des films minces. On peut classer ces derniers en deux grandes familles, les techniques de dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition). Le besoin de concevoir de nouveaux matériaux a conduit à de nombreuses avancées technologiques. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, qu'il s'agisse d'une simple pulvérisation cathodique ou de processus plus complexes. Les couches minces d'oxyde de zinc et Nitrure de Zinc peuvent être élaborées grâce à une large gamme de techniques, qu'elles soient physiques ou chimiques, et impliquant des procédés en phase liquide ou en phase vapeur. La figure I-7 montre la classification des techniques de dépôt de couches minces

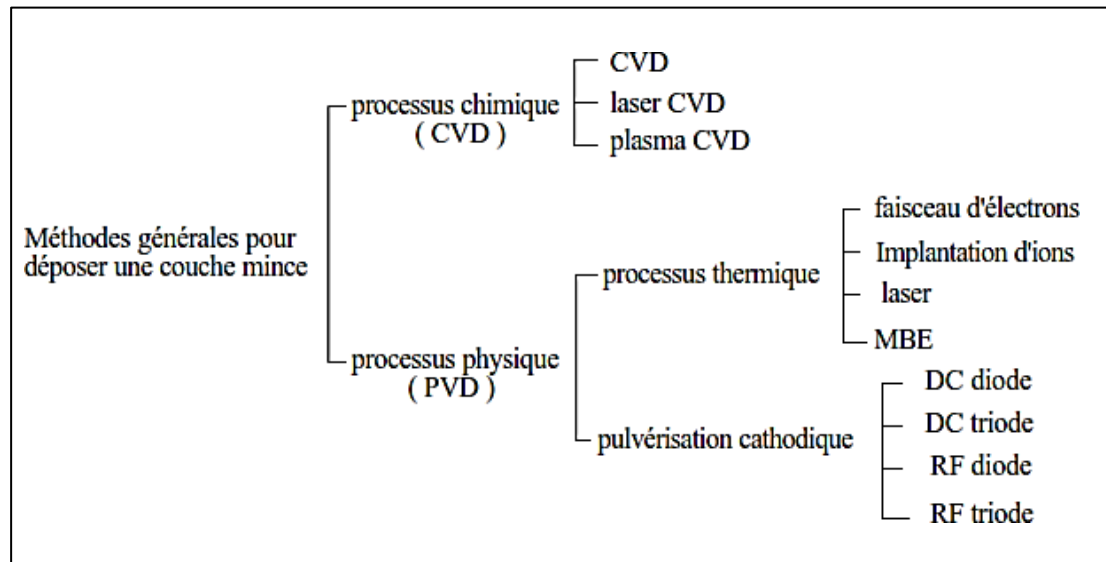


Figure I-7 Technique de dépôts des couches minces

Tous les procédés de dépôt de couches minces suivent généralement quatre étapes successives, comme illustré à la Figure I.8. La source du matériau destiné à former le film mince peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsqu'il s'agit d'un matériau solide, son transfert vers le substrat se fait par vaporisation, qui peut être obtenue par différentes techniques telles que l'évaporation thermique, le canon à électrons, l'ablation laser ou encore la pulvérisation par ions positifs. Ces méthodes sont regroupées sous l'appellation dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition).

Dans certains cas, la source solide est convertie en vapeur par un procédé chimique. Par ailleurs, lorsque le matériau de base est sous forme gazeuse ou liquide avec une pression de vapeur suffisante, son transport s'effectue à des températures modérées. Les procédés exploitant des gaz, des liquides évaporés ou des solides transformés en vapeur par réaction chimique sont désignés sous le terme de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) [18].

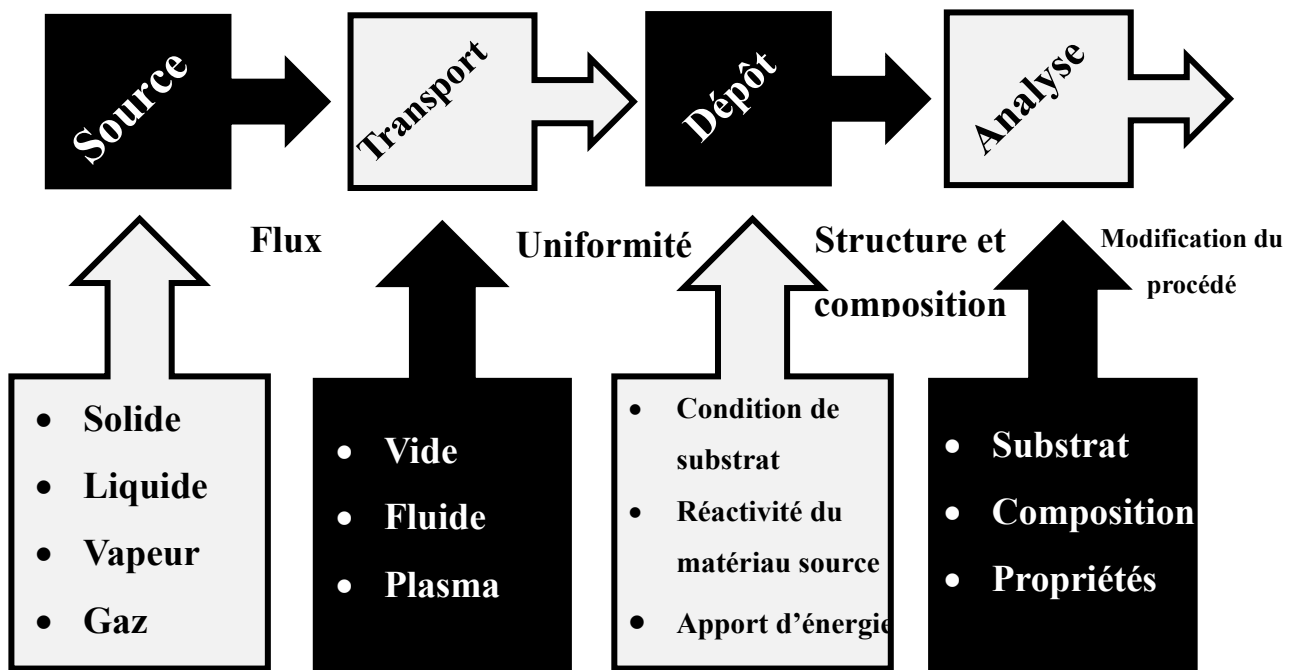


Figure I-8 Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [18]

I.2.1 Dépôt en phase vapeur CVD

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode de dissociation chimique d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse. Ces gaz réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, et un phénomène de transport. La réaction chimique est au cœur de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide [19].

Dans un réacteur à paroi chaude, la paroi est chauffée à plus de 500°C. De plus, le dépôt s'effectue sous basse pression (75 mTorr) selon le procédé LPCVD, entraînant des dépôts à la fois sur le substrat et sur les parois.

En revanche, dans un réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, ce qui limite la réaction à sa surface. Ce procédé, opéré à pression atmosphérique (APCVD), permet d'optimiser la consommation de gaz et d'obtenir des couches avec moins de défauts. Cependant, son principal inconvénient est sa faible vitesse de dépôt ($1 \mu\text{m/h}$) (Figure I-9) [19].

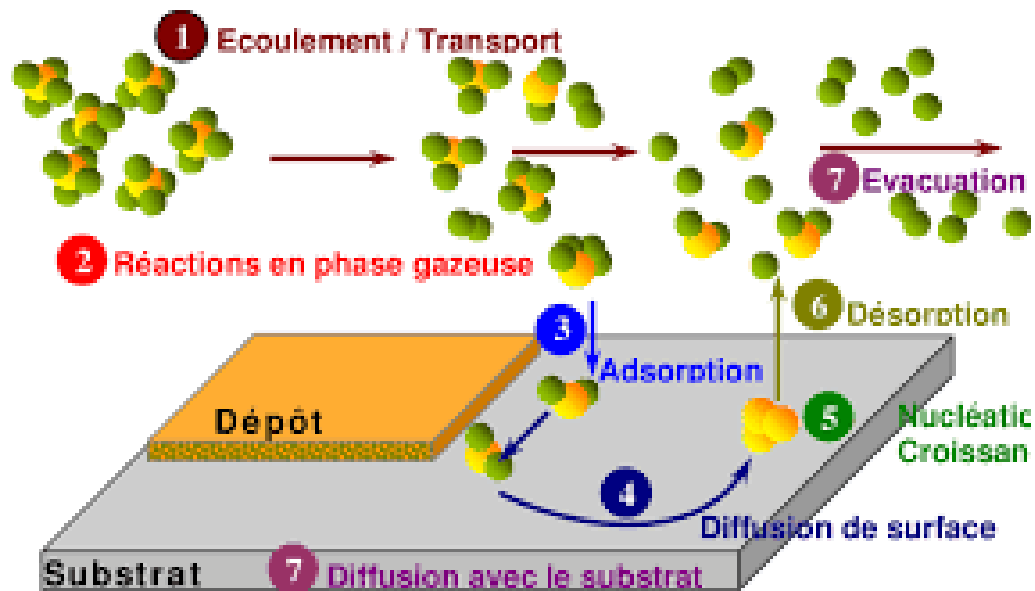


Figure I-9 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

Les techniques CVD alternatives, telles que l'OMCVD, la LCVD et la PECVD, offrent chacune des avantages spécifiques, bien que limitées par divers inconvénients. L'OMCVD repose sur l'utilisation de précurseurs organométalliques thermiquement instables, permettant des dépôts à plus basse température, mais pouvant introduire des impuretés à cause de réactions parasites, et reste peu utilisée industriellement en raison du coût élevé et de la toxicité des précurseurs. La LCVD utilise un faisceau laser pour activer thermiquement la surface du substrat ou exciter la phase vapeur, ce qui permet des dépôts très localisés, notamment en micro-électronique, bien que son usage industriel soit restreint à cause de son coût élevé. Quant à la PECVD, elle utilise un plasma induit par des champs haute fréquence pour générer des espèces réactives à basse température ($25\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$), ce qui permet le dépôt sur divers substrats avec des vitesses supérieures au CVD classique. Cependant, cette méthode peut engendrer des défauts liés à l'incorporation de sous-produits non éliminés et au bombardement énergétique, ce qui peut altérer la qualité structurale des couches déposées [20].

I.2.2 Dépôt physique en phase vapeur PVD

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sont des procédés de dépôt atomistique dans lesquels le matériau est vaporisé à partir d'une source solide sous forme d'atomes ou de molécules, transportés sous forme de vapeur à travers un environnement gazeux (ou plasma) sous vide ou à basse pression pour se condenser sur le substrat. En règle générale, les procédés PVD sont utilisés pour déposer des films avec des 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 petit à 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 montre et les embouts d'outils. Les taux de dépôt PVD typiques sont de 10 à 100 Å(1 à 10 nanomètres) par seconde [1].

Les procédés PVD peuvent être utilisés pour déposer des films des éléments et des alliages ainsi que des composés en utilisant des procédés de dépôt réactif. Dans les procédés de dépôt réactif, les composés sont formés par la réaction du matériau de dépôt avec l'environnement gazeux ambiant tel que l'oxygène (par exemple l'oxyde de zirconium, ZrO_2) ou avec un matériau de co-dépôt (par exemple le carbure de titane, TiC) [1].

Les principales catégories de traitement PVD sont l'évaporation sous vide, le placage ionique et le dépôt par pulvérisation cathodique comme illustré sur la figure I-10

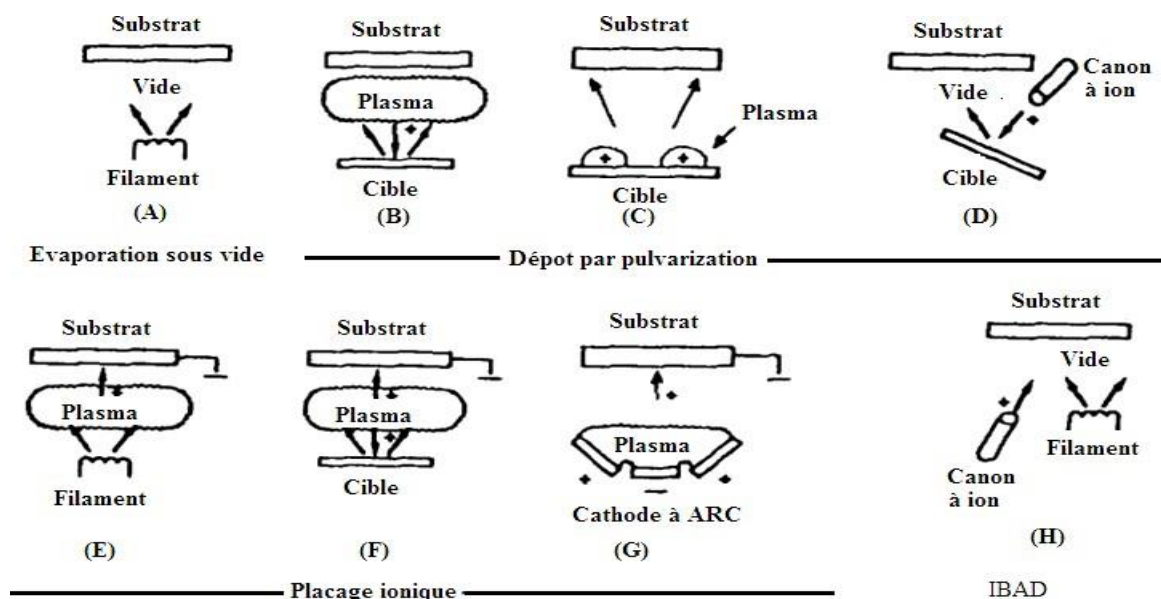


Figure I-10 Catégorie de traitement PVD

Le dépôt par pulvérisation est une technique de dépôt physique qui repose sur l'éjection d'atomes d'une cible solide par impact d'ions issus d'un plasma. Ce procédé non thermique permet la

vaporisation du matériau cible grâce au transfert d'énergie de particules accélérées, généralement des ions gazeux.

La pulvérisation peut se faire sous différentes pressions de plasma. À basse pression (<5 mTorr), les particules parcourent la distance cible-substrat sans subir de collisions, tandis qu'à des pressions plus élevées (5 à 30 mTorr), elles sont partiellement "thermalisées" avant d'atteindre le substrat. La cible, qui peut être un métal pur, un alliage ou un composé, constitue une source de matériau durable, adaptée à divers angles de pulvérisation. Les revêtements comme TiN ou ZrN sont souvent obtenus par pulvérisation réactive en présence de gaz tels que l'azote [1].

a. Pulvérisation magnétron RF

Le système de pulvérisation magnétron repose sur la création d'un plasma entretenu par un champ électrique et un champ magnétique croisés. Lorsqu'une tension est appliquée, des électrons sont arrachés à la cathode, ionisent le gaz ambiant (souvent de l'argon), et les ions générés bombardent la cible, provoquant l'éjection d'atomes.

Le champ magnétique piège les électrons près de la surface cible, favorisant les collisions ionisantes et maintenant un plasma dense localisé. La pulvérisation se produit principalement dans une zone en forme d'anneau, correspondant à l'agencement des aimants derrière la cible [1].

En mode RF (radiofréquence à 13,56 MHz), la décharge devient plus stable et adaptée aux matériaux isolants. Les ions sont accélérés vers la cible pendant le demi-cycle négatif, provoquant la pulvérisation, tandis que des espèces chargées et neutres atteignent le substrat, participant à la croissance du film [1].

Le plasma RF améliore la densité de plasma devant le substrat, augmentant ainsi le flux d'ions vers le revêtement en croissance. Les électrons secondaires, les ions réfléchis et les atomes neutres influencent fortement la structure et la qualité du film [1].

b. Facteurs influençant les propriétés du film

Les caractéristiques d'un film mince dépendent de plusieurs paramètres :

1. **État de surface du substrat** : rugosité, contamination, composition chimique, sites de nucléation, etc.
2. **Conditions du procédé** : température, pression, angle d'incidence des particules, vitesse de dépôt, énergie des ions.

3. **Mécanismes de croissance** : nucléation, mobilité des atomes, formation d'interface, réactions avec le plasma ou les gaz réactifs.
4. **Traitements post-dépôt** : réactions chimiques, stabilité à l'air, évolution structurale.

Le contrôle précis de ces paramètres est crucial pour ajuster les propriétés structurales, mécaniques et fonctionnelles des revêtements obtenus [1].

Références

- [1] H. Zegtouf, *A study of properties of ZrO₂ thin films deposited by magnetron sputtering under different plasma parameters: Biomedical application*, Thèse de doctorat, spécialité Physique des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Alger, Algérie, 2021.
- [2] A. Mourad, *Étude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, spécialité Science et Génie des Matériaux – Physique et mécanique des matériaux, Université M'hamed Bougara – Boumerdès, Algérie, année universitaire 2021–2022.
- [3] C. E. Ramoul, *Élaboration par pulvérisation cathodique magnétron de couches minces en vue de leur utilisation comme biomatériaux. Caractérisation à l'usure et à la corrosion*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2020
- [4] A. J. Festas, A. Ramos, and J. P. Davim, "Medical devices biomaterials – A review," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 234, no. 1, pp. 3–15, Oct. 2019, doi: 10.1177/1464420719882458
- [5] A. Ul-Hamid, "The effect of deposition conditions on the properties of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings – a review," *Materials Advances*, vol. 1, no. 5, pp. 988–1011, Jun. 2020, doi: 10.1039/D0MA00232A
- [6] A. Khiali, *Élaboration des couches minces de ZrO₂ préparées par la technique Dip-coating*, Thèse de Doctorat, Spécialité : Énergies Renouvelables, Option : Physique des Matériaux, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, Algérie, 2018.
- [7] A. K. Chitoria, A. Mir, and M. A. Shah, "A review of ZrO₂ nanoparticles applications and recent advancements," *Ceramics International*, vol. 49, no. 1, pp. xx–yy, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.06.296
- [8] A. Zrilic, *ZrO₂ films deposited by spray pyrolysis from water-based precursor solutions on glass and TCO substrates*, Master of Science Thesis, TU Wien, Vienne, Autriche, 2023.
- [9] A. M. Bannunah, "Biomedical Applications of Zirconia-Based Nanomaterials: Challenges and Future Perspectives," *Molecules*, vol. 28, no. 14, Art. no. 5428, 15 Jul. 2023, doi: 10.3390/molecules28145428

- [10] V. Chauhan, D. Gupta, S. Upadhyay, J. Ram, S. Kumar, and R. Kumar, "Advancement of High-k ZrO₂ for Potential Applications: A Review," *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 59, no. 12, pp. 811–826, Dec. 2021
- [11] J. Singh, S. Singh, et A. Verma, « Artificial intelligence in use of ZrO₂ material in biomedical science », *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 13, no 1, pp. 83–97, 2023.
- [12] V. S. Taran, I. E. Garkusha, A. V. Taran, R. M. Muratov, P. M. Vorontsov, Yu. P. Gnidenko, H. M. Herasimov, V. V. Starikov, A. A. Baturin, and S. P. Romaniuk, "Functional protective ZrN coatings on implants for trauma surgery," *Problems of Atomic Science and Technology*, no. 130, pp. 115–118, 2020, doi: 10.46813/2020-130-115
- [13] C. M. Cotrut, M. Balaceanu, I. Titorencu, V. Braic, et M. Braic, "ZrNbCN thin films as protective layers in biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 211, pp. 57–61, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.08.016
- [14] E. García, M. Flores, E. Rodríguez, L. P. Rivera, E. Camps, et S. Muhl, "Tribological, tribocorrosion and wear mechanism studies of TaZrN coatings deposited by magnetron sputtering on TiAlV alloy," *Coatings*, vol. 8, no. 9, art. no. 295, Sept. 2018, doi: 10.3390/coatings8090295
- [15] G. Cabrera, J. C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, J. Muñoz Saldana, et P. Prieto, "Enhancement of mechanical and tribological properties in AISI D3 steel substrates by using a non-isostructural CrN/AlN multilayer coating," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no. 3, pp. 576–586, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.014
- [16] S. J. Bull and A. M. Jones, "Multilayer coatings for improved performance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 78, no. 1–3, pp. 173–184, Jan. 1996, doi: 10.1016/0257-8972(94)02407-3
- [17] A. Pogrebnjak, K. Smyrnova, et O. Bondar, "Nanocomposite Multilayer Binary Nitride Coatings Based on Transition and Refractory Metals: Structure and Properties," *Coatings*, vol. 9, no. 3, art. no. 155, 27 févr. 2019, doi: 10.3390/coatings9030155
- [18] A. Hafdallah, *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*, Mémoire de Magister en Physique des Matériaux, Université Mentouri - Constantine, Algérie, 2007.
- [19] B. Rachid, *Optimisation des propriétés structurales et optoélectroniques du silicium nanocristallin déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence assistée par magnétron en*

vue de son utilisation pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, Thèse de Doctorat, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Oran, Algérie, 15 déc. 2007.

[20] A. Mennad, “Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications,” *Revue des Énergies Renouvelables*, vol. 18, no. 4, pp. 713–719, déc. 2015, doi: 10.54966/jreen.v18i4.541

[21] R. R. Chromik and L. C. Lev, “Physical and mechanical properties of transition metal nitrides,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 32, no. 4, pp. 040801, 2014.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II. Dispositif expérimentale et techniques de caractérisation

L'élaboration et la caractérisation de matériaux multicouches nécessitent une approche expérimentale rigoureuse afin d'optimiser leurs propriétés et de garantir leur adéquation avec les applications visées. En effet, durant le développement d'un produit, il est très important que les matériaux utilisés soient soigneusement caractérisés. Tout d'abord, les propriétés de surface sont cruciales car la surface est en contact direct avec les éléments auxquels le produit sera exposé. Ensuite, les propriétés en volume déterminent les comportements mécaniques, physiques et chimiques, ainsi que la viabilité à long terme du matériau.

Dans ce chapitre, nous allons procéder en deux temps. Premièrement, nous présenterons le montage expérimental utilisé et la procédure de dépôt que nous avons adoptée pour élaborer ces multicouches. Deuxièmement, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisation employées pour analyser en profondeur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et fonctionnelles des couches obtenues.

Cette approche méthodique nous permettra d'optimiser les propriétés des matériaux afin de répondre aux exigences des applications visées.

II.1 Elaboration des multicouches de Zr, ZrO₂ et ZrN

L'objectif principal de notre travail a été d'élaborer et de caractériser différents types de multicouches déposées sur des substrats en acier. Pour ce faire, nous avons eu recours à la méthode de pulvérisation cathodique magnétron en mode radiofréquence (RF). Les multicouches étudiées combinent des couches de zirconium, de nitrure de zirconium et d'oxyde de zirconium, selon les empilements suivants : Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂. Cette étude vise à explorer comment l'agencement et la composition de ces multicouches affectent leurs propriétés mécaniques, chimiques et structurales. En particulier, nous nous intéresserons à l'influence de cet agencement de ces multicouches sur la résistance à la corrosion et la durabilité du matériau. Les résultats de cette caractérisation approfondie nous permettront d'acquérir une compréhension détaillée des interactions entre les différentes couches et leur impact sur la performance globale du matériau multicouche.

Le dépôt des multicouches a été principalement effectué sur des substrats en acier inoxydable 316L. Nous avons également utilisé d'autres types de substrats, tels que le verre, le silicium et le titane, à des fins de caractérisation spécifiques. Chaque matériau de substrat possède des propriétés uniques, qui les rendent plus adaptés à certaines analyses particulières. Ce choix diversifié de substrats nous permettra d'obtenir une compréhension approfondie des propriétés

des multicouches déposées, en exploitant au mieux les spécificités de chaque matériau de support.

a. Acier inoxydable 316L

Le 316L est un type d'acier inoxydable austénitique connu pour sa résistance à la corrosion, sa durabilité et sa capacité à résister à des environnements corrosifs. Le "L" dans 316L signifie "low carbon" (faible teneur en carbone), ce qui améliore justement sa résistance à la corrosion, notamment dans des environnements avec des chlorures. En plus de sa résistance à la corrosion, le 316L offre une bonne souplesse et une excellente soudabilité, ce qui le rend idéal pour diverses applications industrielles. La composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L est représentée sur le Tableau II-1. Cet acier est souvent utilisé dans des applications maritimes, chimiques, alimentaires et médicales. Dans ce dernier domaine son utilisation est très variée. Il peut être utilisé comme instrument médical, prothèses orthopédiques, ou alors comme stents métalliques.

Tableau II-1 Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L [1]

Mo%	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%	P%	S%	Fe%
2.68	0.029	0.44	1.18	8.37	18.57	0.025	0.01	68.696

b. Titane Grade 5

Le titane Grade 5, aussi appelé Ti-6Al-4V, est un alliage de titane largement utilisé, composé d'environ 90 % de titane, 6 % d'aluminium et 4 % de vanadium. Il se distingue par son excellente résistance à la traction, sa bonne ductilité et sa haute résistance à la fatigue, ce qui en fait un matériau de choix pour des applications exigeant à la fois légèreté et robustesse. Grâce à sa résistance exceptionnelle à la corrosion, il est particulièrement prisé dans des secteurs comme l'aérospatial pour les composants structurels, ou encore dans l'industrie médicale pour la fabrication d'implants et de dispositifs. Il trouve également des applications dans les domaines automobile et sportif. Bien qu'il puisse présenter des difficultés lors du soudage, il reste usinable avec les techniques adaptées, ce qui en fait un matériau polyvalent pour une grande variété de fabrications.

c. Préparation de substrats

Il est important de noter que chaque opération de dépôt est précédée d'une étape de préparation des substrats afin d'assurer une adhérence optimale des couches. Pour cela, les surfaces des échantillons en acier inoxydable et en titane ont été soigneusement préparées selon un protocole spécifique incluant des étapes telles que le découpage, le nettoyage et le polissage. Concrètement, l'acier inoxydable a été découpé en pièces cylindriques de 1,5 cm de diamètre et 0,5 cm de hauteur, tandis que les tôles de titane ont été découpées en petits carrés de $0,8 \times 0,8$ cm à l'aide d'une micro-tronçonneuse (J. RUBAW) disponible à la Plateforme de Prototypage Technologique (PTM) du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA).

Après le découpage, les échantillons subissent un polissage mécanique de haute précision à l'aide d'une polisseuse semi-automatique de type MECAPOL2B, débutant par l'utilisation du papier abrasif dont le grain varie de 200 à 4000. Cette étape permet d'éliminer toutes les rayures susceptibles de compromettre l'adhérence des dépôts ou d'altérer les résultats de caractérisation. Un polissage final est effectué à l'aide d'une pâte diamantée, ce qui permet d'obtenir une surface

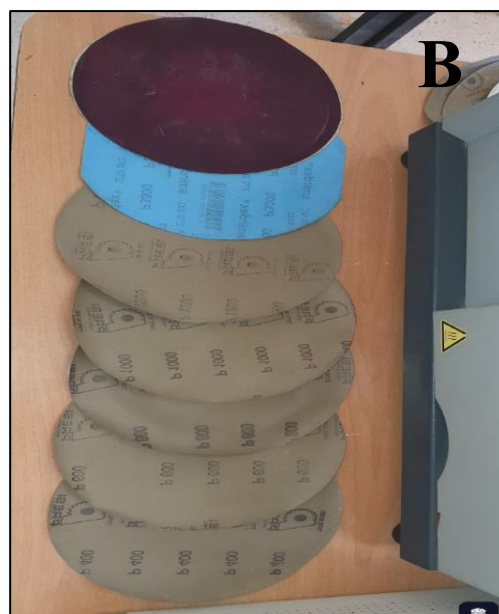
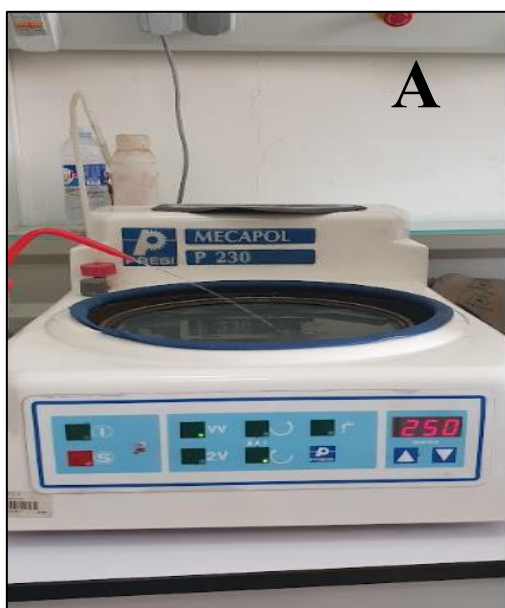


Figure II-1 A- Polisseuse semi-automatique B- Papier abrasives

parfaitement lisse et réfléchissante, comparable à celle d'un miroir. En ce qui concerne le silicium et le verre, ces substrats sont découpés en forme rectangulaire ($2,5 \times 0,8$ cm) à l'aide d'un stylet à pointe diamantée (figure II-1).

Avant d'introduire ces substrats dans l'enceinte de dépôt, il est essentiel de procéder à un nettoyage approfondi. Tous les substrats sont nettoyés avec soin à l'aide d'un appareil à ultrasons. Ce processus comprend plusieurs étapes : les substrats sont plongés dans des bains successifs

d'acétone et de méthanol, chacun durant 10 minutes, afin d'éliminer les impuretés organiques et solides. Par la suite, ils sont séchés dans une étuve. Après cette préparation minutieuse, les substrats sont prêts à être introduits dans l'enceinte de dépôt.

II.2 Dispositif expérimental de dépôt

Le système de pulvérisation magnétron utilisé pour la préparation des couches minces de Zr, ZrO_2 et ZrN a été conçu par l'équipe *Plasma & Applications* de la *Division des Milieux Ionisés et Lasers* du Centre de Développement de Technologies Avancées (CDTA). Le dispositif expérimental, est illustré dans la figure II-2.

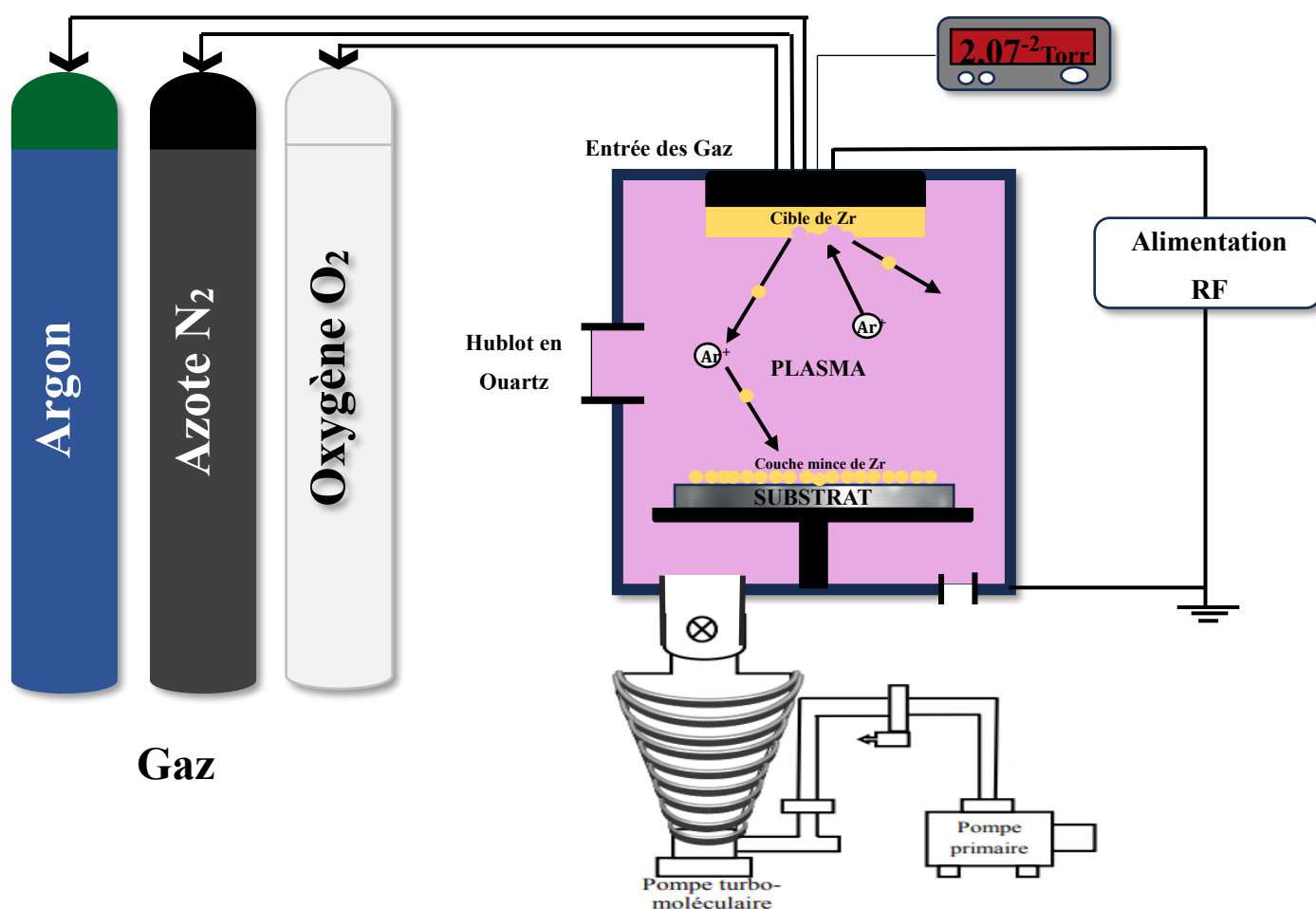


Figure II-2 Schéma du montage expérimental de pulvérisation magnétron

Le dispositif se compose des trois éléments principaux suivants :

a. Une enceinte à vide :

Il s'agit d'une chambre cylindrique en acier inoxydable d'environ 239 mm de diamètre et 250 mm de hauteur. La partie supérieure de l'enceinte supporte une cathode magnétron, tandis que la partie inférieure contient le porte-substrat, positionné face à une cible de zirconium polycristallin

(diamètre : 76 mm, épaisseur : 6 mm). La distance entre le porte-substrat et la cible est ajustable manuellement, variant entre 10 mm et 100 mm, selon les besoins du dépôt.

b. Système de pompage :

Il est constitué de deux pompes montées en cascade pour assurer différents niveaux de vide. Une pompe à palettes de type HEAEUS D40B (LEYBOLD, débit : 40 m³/h) permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 1 mTorr. Une pompe à diffusion de type EDWARDS 100/9 (débit : 720 m³/h) prend ensuite le relais pour atteindre un vide résiduel pouvant descendre jusqu'à 10⁻⁶ mTorr. Deux jauges, couplées à des contrôleurs, assurent la mesure de la pression dans les différentes phases du pompage. Le dispositif comprend trois bouteilles de gaz comprimés (argon, oxygène et azote), connectées à l'enceinte sous vide. Le débit de ces gaz est régulé en amont par un contrôleur de débit massique (MKS1259C), tandis que leur mesure est assurée par un débitmètre massique (MKS247C).

c. Système d'alimentation électrique :

L'armoire électrique comprend deux générateurs. Le générateur RF (13,56 MHz) de marque SAIREM (ARF 601) est utilisé pour alimenter la cible à pulvériser, tandis qu'un générateur DC Hewlett-Packard (Harrison 6443) est dédié à la polarisation des substrats. Les parois de l'enceinte sont mises à la masse et font office d'anode (figure II-3) [1-2].

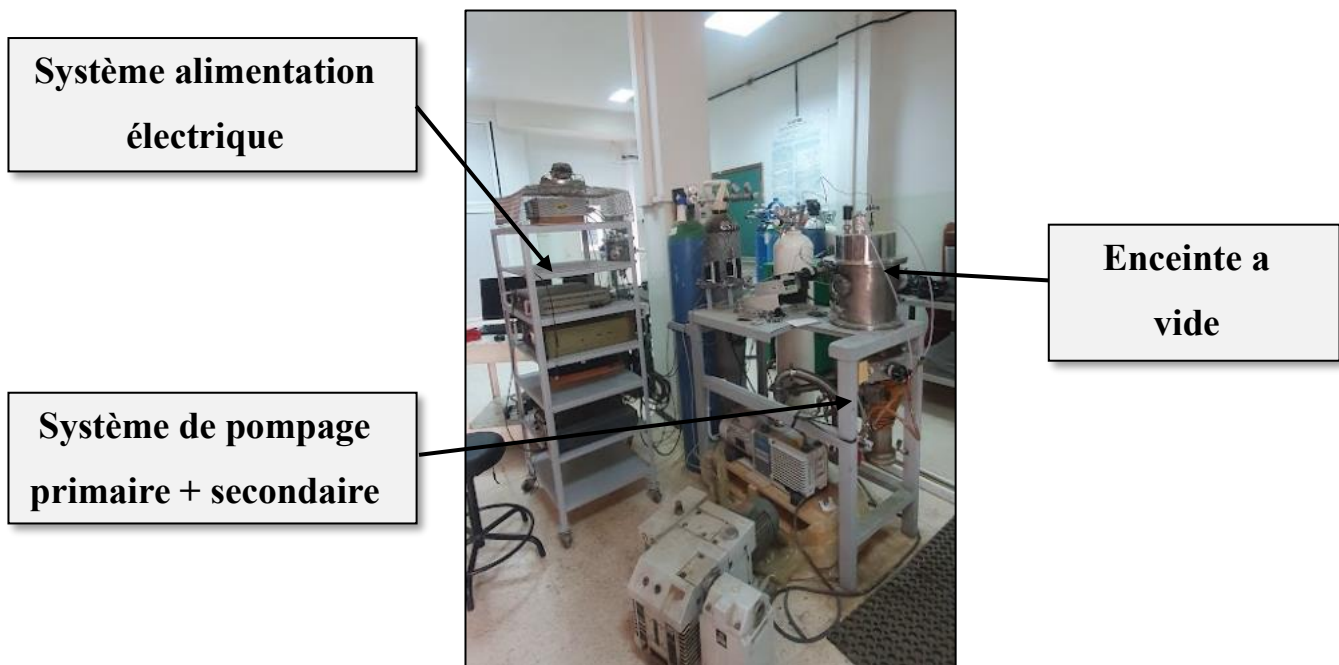


Figure II-3 Equipements du montage expérimental de pulvérisation magnétron

II.3 Procédures expérimentales de dépôts

Dans l'enceinte de dépôt sous vide, tous les substrats ont été placés au centre du porte-substrat fixe, d'un diamètre de 100 mm, à une distance de 30 mm de la cible [2].

La cathode de pulvérisation est constituée d'une cible en zirconium pur (99,99 % at.), d'un diamètre de 76,2 mm et d'une épaisseur de 6,35 mm, refroidie en continu par un circuit d'eau., Une fois le vide souhaité atteint (10^{-6} Torr), l'argon est introduit dans l'enceinte pour initier le processus de pulvérisation. Cette étape repose sur l'ionisation de l'argon, conduisant à la formation d'un plasma selon la réaction suivante :



La première couche déposée est une couche de Zr, appliquée pendant 5 minutes sous des paramètres constants et une polarisation de -25V. Cette couche joue un rôle essentiel dans l'optimisation de l'adhésion des dépôts suivants [1].

Afin d'étudier l'influence de la séquence de dépôt des couches dans des conditions de travail identiques présenté dans le tableau II-2

Tableau II-2 Conditions de travail

La cible	Zirconium pur (99.9%)
Distance cible-substrat	30 mm
Pression basse	10^{-6} Torr
Débit d'Argon	16 SCCM
Taux d'O ₂	25%
Taux N ₂	20%
Pression de travail	25 mTorr
Puissance de pulvérisation	250 W
Pureté des gaz O ₂ et N ₂	99.9%
Temps	60 min

Quatre échantillons présentant différentes configurations d'empilements ont été illustré dans le tableau II-3.

Tableau II-3 Les différentes couches déposées avec le temps de dépôt de chacune

					Couche 01	Couche 02	Couche 03
Taux $N_2 = 20\%$	Taux $O_2 = 25\%$	Aucune Polarisation	Echantillon 01	Dépôt	Zr	ZrO ₂	/
				Temps de dépôt	10 min	50 min	/
			Echantillon 02	Dépôt	Zr	ZrN	/
				Temps de dépôt	10 min	50 min	/
			Echantillon 03	Dépôt	Zr	ZrO ₂	ZrN
				Temps de dépôt	10 min	25 min	25 min
			Echantillon 04	Dépôt	Zr	ZrN	ZrO ₂
				Temps de dépôt	10 min	25 min	25 min

Il convient de souligner qu'un temps de refroidissement d'au moins 30 minutes est nécessaire après l'arrêt du dépôt, avant de pouvoir retirer les échantillons de la chambre à vide. Cette précaution vise à éviter les chocs thermiques ainsi que les risques d'oxydation [6]. L'architecture des revêtements est représentée dans la figure II-4 et II-5.

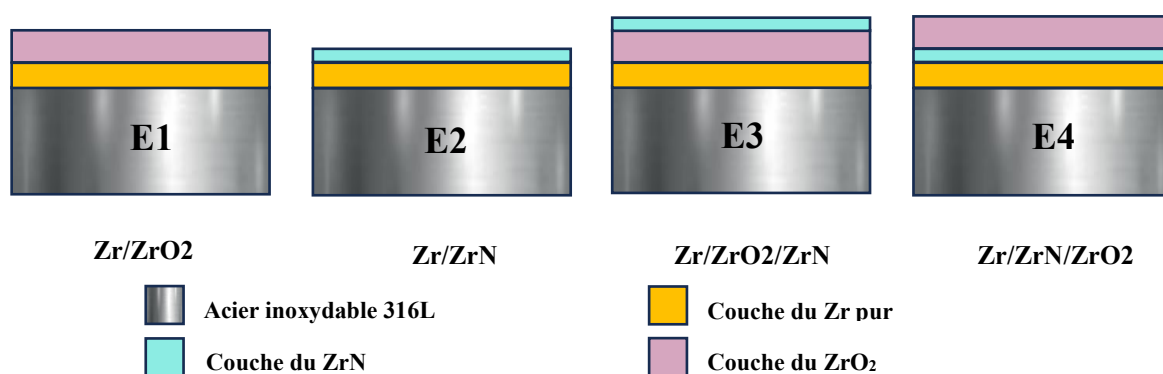


Figure II-4 Schéma des échantillons d'acier AISI 316L après revêtement

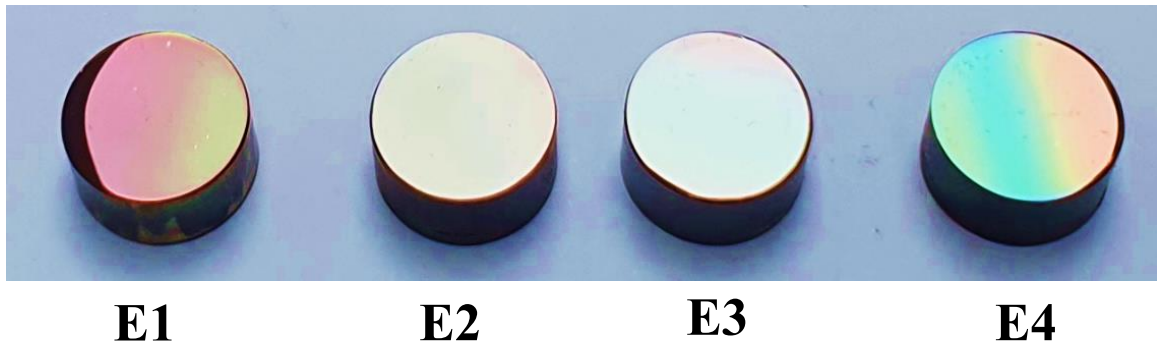


Figure II-5 Echantillons d'acier AISI 316L après revêtements

II.4 Technique de caractérisations

Après avoir effectué les dépôts, il est essentiel de les caractériser pour déterminer leurs propriétés, notamment leur épaisseur, leur structure, leur morphologie, leur composition

II.4.1 Microscope électronique à balayage « MEB »

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images des surfaces de la plupart des matériaux solides. L'agrandissement peut aller de celui de la loupe (x10) à celui des microscopes électroniques à balayage fonctionnant à basse énergie (100 keV). La microscopie à balayage a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau d'électrons est balayé sur la surface à étudier par un système de bobines de déflection. Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. L'agrandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée [10]. L'appareil utilisé dans notre étude est un microscope électronique à balayage de type GeminiSEM 300 (Figure II-6) du Centre de Recherche en Technologies Industrielles « CRTI »



Figure II-6 Dispositif expérimental de MEB

II.4.2 Microscope à force atomique AFM

Le microscope à force atomique (AFM), conçu par BINNIG et al. En 1986, permet d'obtenir une cartographie topographique détaillée de la surface d'une grande diversité de matériaux. Son champ d'observation s'étend de 100×100 micromètres jusqu'à l'échelle atomique. Son fonctionnement repose sur la détection des forces d'attraction ou de répulsion entre les atomes. Une pointe nanométrique, fixée à un levier flexible (cantilever) et terminée par un atome unique, est positionnée à quelques dixièmes de nanomètre au-dessus de la surface du matériau [2]. Lorsque la pointe s'approche de l'échantillon, elle subit des interactions de forces qui modifient la position du cantilever. Un faisceau laser est alors réfléchi sur son extrémité et capté par un détecteur à photodiodes, permettant d'analyser les déviations du levier et d'assurer un contrôle précis de la force exercée. Cette mesure permet de reconstituer une image détaillée de la rugosité de la surface, tout en apportant des informations sur la dureté et les propriétés magnétiques du matériau.

L'AFM offre une visualisation tridimensionnelle des échantillons et peut analyser aussi bien des matériaux conducteurs que non conducteurs, ainsi que des surfaces molles en mode Tapping. De plus, il nécessite une préparation minimale des échantillons et permet de suivre l'évolution de leur structure dans le temps.

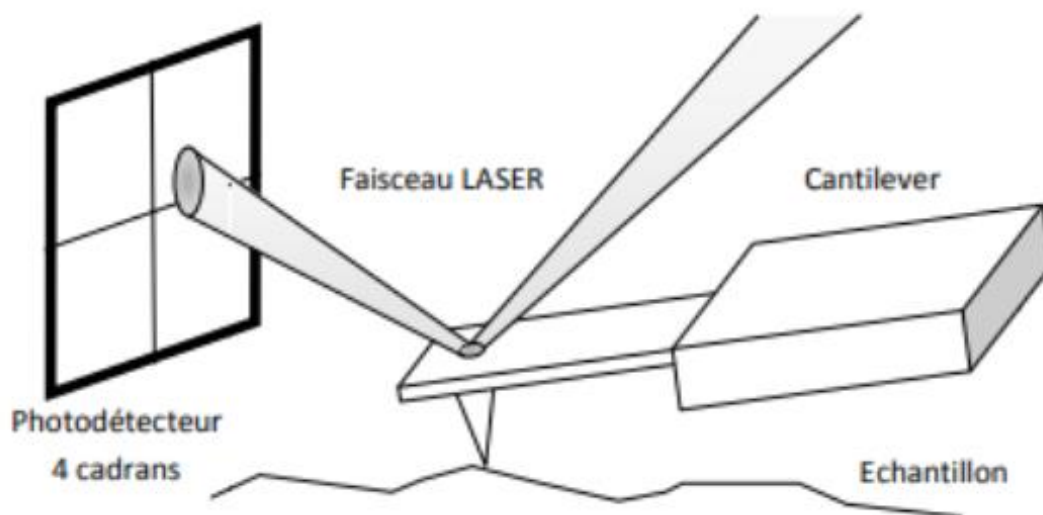


Figure II-7 Représentation d'un montage AFM utilisant la méthode de détection de la déflexion du cantilever par LASE [10]

Trois modes d'imagerie sont couramment utilisés en AFM :

- Mode contact : La pointe reste en contact permanent avec l'échantillon sous une force contrôlée, permettant une haute résolution et un balayage rapide. Cependant, ce mode peut endommager l'échantillon en raison des frottements exercés.

- Mode non-contact : La pointe oscille à sa fréquence de résonance et interagit avec les forces de Van der Waals à distance, sans toucher directement la surface. Ce mode réduit l'usure de la pointe et est privilégié pour l'étude des propriétés physiques telles que les forces électriques et magnétiques.
- Mode contact intermittent (Tapping) : La pointe oscille et entre en contact avec l'échantillon de manière ponctuelle, minimisant les effets de frottement. Ce mode préserve mieux la surface tout en offrant une résolution latérale élevée [1,4].

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure ci-dessous

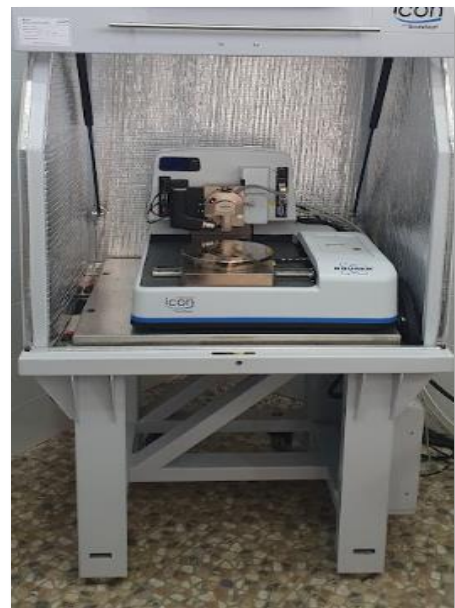


Figure II-8 Dispositif expérimental de l'AFM

II.4.3 Analyse par diffraction des rayons X « DRX »

La diffraction des rayons X est une technique analytique qui fournit des informations sur la structure et l'identification des phases des matériaux. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers un matériau polycristallin, une partie est réfléchiée par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit détectée, l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit être spécifique. Comme illustré à la figure II-9, les ondes réfléchies doivent être en phase afin d'interférer de manière constructive, permettant ainsi leur détection par le détecteur.

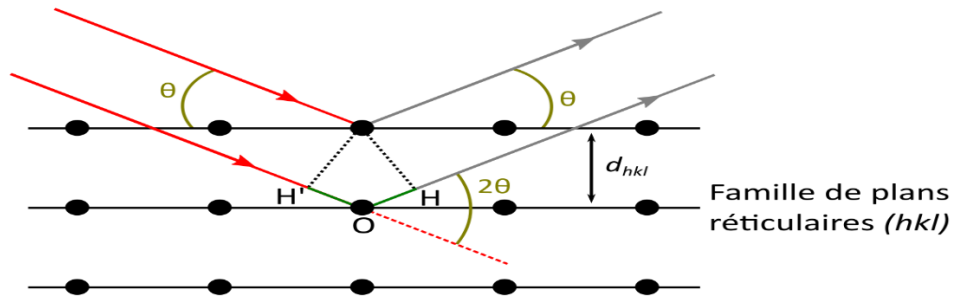


Figure II-9 Famille de plans cristallin en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où d_{hkl} représente la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ correspond à l'angle d'incidence (et donc de réflexion) par rapport à ces plans, et enfin, λ désigne la longueur d'onde des photons X. [5]

Les diffractogrammes des rayons X ont permis de déterminer la nature des phases cristallines et de déduire aussi la tailles des grains d'après la relation de Scherrer [6]:

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

D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure II-10)

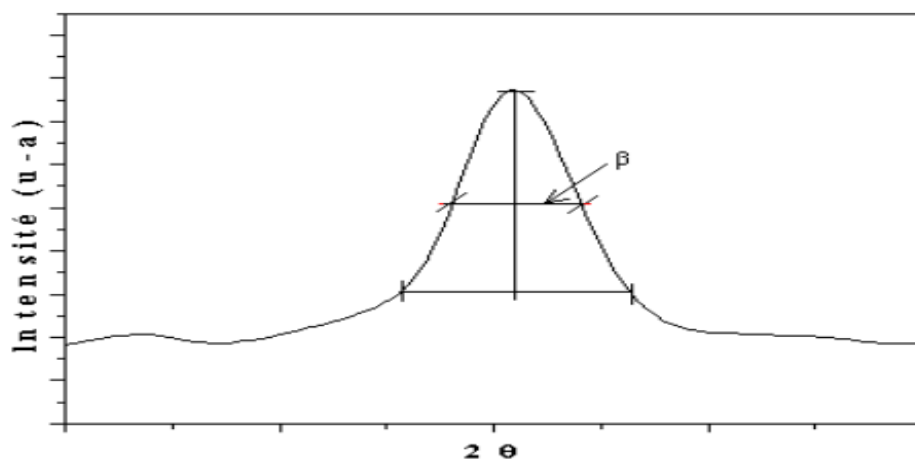


Figure II-10 Illustration montrant la définition de β à partir de la couche de DRX [5]

La taille moyenne des cristallites peut s'écrire de la manière suivante :

$$D_{moyenne} = \frac{4}{3} D_{apparente}$$

De plus, on peut déduire la déformation (ε), la densité de dislocation (δ), et les micro-contraintes (σ) et le module de Young (E)

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad ; \quad \delta = \frac{1}{D^2} \quad ; \quad \sigma = \frac{\varepsilon}{2} E$$

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE, configuré en mode standard $\theta-2\theta$. La figure II-11 illustre le diffractomètre utilisé au sein du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) [1]. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Le rayonnement utilisé est de type $K\alpha$, avec une longueur d'onde de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, et une puissance de 2200 W.
- La source des rayons X est une anticathode en cuivre, alimentée par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA.
- La plage de balayage s'étend de 0° à 90° , avec un pas de $0,01^\circ$.
- Les diffractogrammes obtenus ont été comparés aux fiches de référence ASTM [1,2].

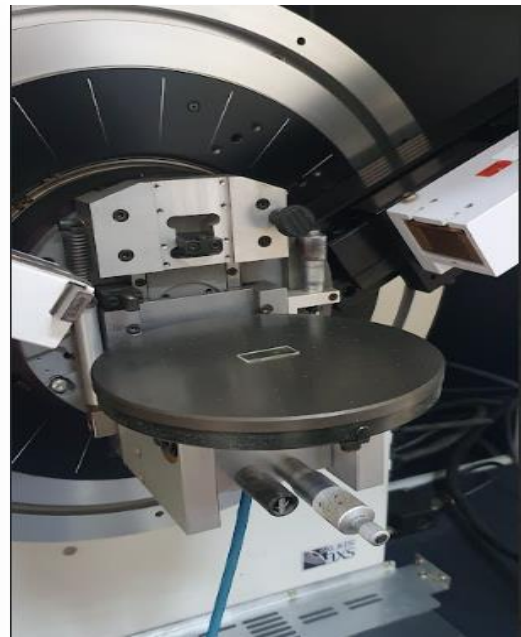


Figure II-11 Diffractomètre a rayons X

II.4.4 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman. Elle permet de caractériser ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [6].

En spectrométrie Raman, l'analyse repose sur l'excitation du matériau par une source lumineuse monochromatique de forte intensité, généralement un laser. Sous cette excitation, le matériau atteint un état énergétique virtuel et réémet ensuite une radiation, qui est collectée puis analysée par un détecteur (Figure II-2). Cette radiation se compose de deux types de signaux :

- La diffusion Rayleigh, majoritaire, où la radiation incidente est diffusée de manière élastique, sans changement d'énergie.
- La diffusion Raman, beaucoup plus faible, résultant d'interactions entre les photons incidents et la matière. Celle-ci peut soit absorber une fraction de l'énergie des photons incidents (générant ainsi les raies Stokes), soit céder une partie de son énergie à un photon incident (générant les raies anti-Stokes). L'analyse de ces variations d'énergie permet d'obtenir des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules.

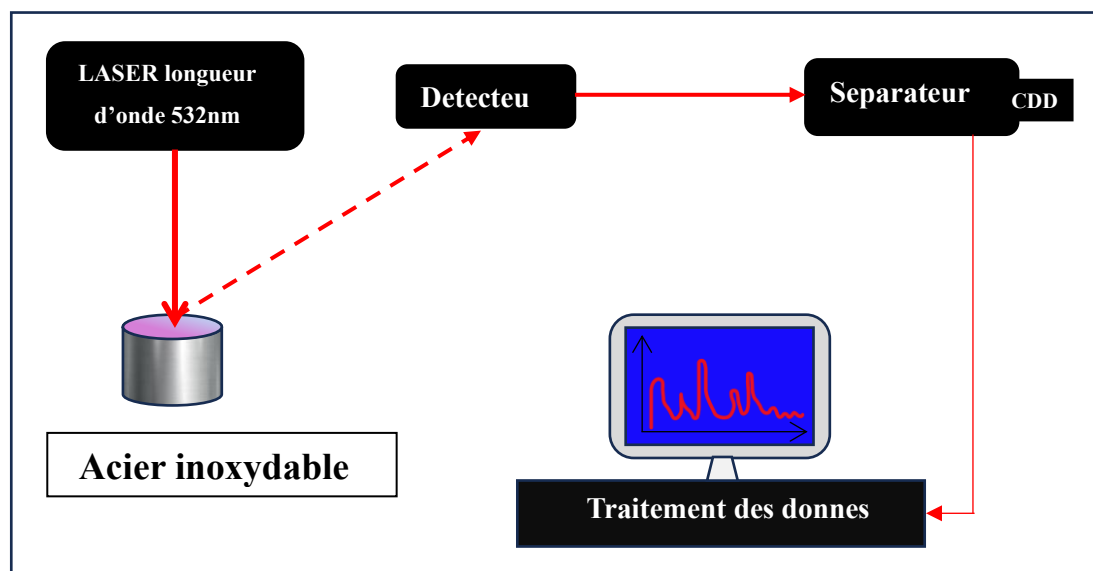


Figure II-12 Schéma de principe d'un spectromètre Raman

Dans cette étude, les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un dispositif RENISHAW. L'excitation a été réalisée avec une raie de 532 nm d'un laser He-Ne. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un temps d'exposition constant de 20 s et une lentille $\times 50$ a été utilisée pour focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon et collecter la diffusion [4,6]. Chaque échantillon a été analysé trois fois en différents points avec une accumulation de 20, et les spectres moyens ont été utilisés pour représenter le signal Raman final de chaque échantillon [2-6].

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure ci-dessous



Figure II-13 Dispositif expérimental du Raman

II.4.5 Mesure de la mouillabilité

La mouillabilité correspond à la capacité d'un liquide à rester en contact avec une surface solide, sous l'effet d'interactions moléculaires résultant d'un équilibre thermodynamique. Cette propriété est essentielle pour caractériser l'adhésion entre le liquide et la surface. D'un point de vue thermodynamique, cette adhésion est quantifiée par le travail d'adhésion W_a , qui détermine l'équilibre entre les phases liquide, solide et gazeuse, et se traduit par un angle de contact θ (figure II-16) [7].

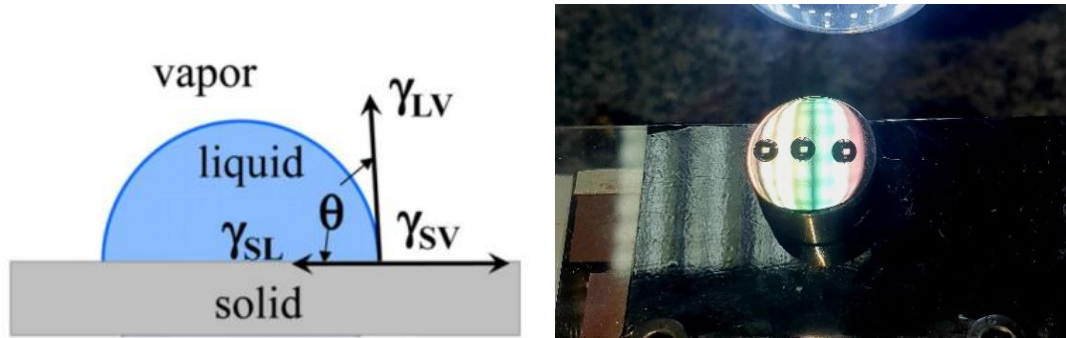


Figure II-14 Schéma et image réel de l'angle de contact

En définissant γ_{LV} comme l'énergie d'interface liquide/vapeur, γ_{SL} comme celle de l'interface liquide/solide, et γ_{SV} comme celle de l'interface solide/vapeur, le travail d'adhésion de la surface peut être déterminé à l'aide de la relation de Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

À l'équilibre, cette relation conduit à l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

D'une manière générale, une surface est dite hydrophile lorsque l'angle de contact θ_{Eau} d'une goutte d'eau sur la surface est inférieur à 90° . À l'inverse, une surface est considérée comme hydrophobe lorsque θ_{Eau} dépasse 90° .

Pour caractériser plus précisément une surface située à la limite entre ces deux comportements, on définit une surface équiophile lorsque θ_{Eau} se trouve dans l'intervalle $[85^\circ - 95^\circ]$. Enfin, une surface est considérée comme présentant un bon mouillage (ou un mouillage efficace) si θ_{Eau} est inférieur à 85° [7].

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'angle de contact. Dans cette étude, nous avons opté pour la méthode de mesure statique. Une seringue dépose une goutte axisymétrique de $5 \mu\text{L}$ sur la surface solide. La faible masse de la goutte permet de négliger l'effet de la pesanteur.

Un système automatisé, équipé d'un goniomètre, enregistre la forme de la goutte sur la surface à intervalles de 0,1 s, ainsi que l'angle statique qu'elle forme à gauche et à droite. L'état d'équilibre est considéré atteint lorsqu'aucune modification visible de la goutte n'est observée[7].

Sur une surface hétérogène, notamment rugueuse, l'établissement de cet équilibre peut être retardé. Pour améliorer la précision des mesures, nous avons adopté une approche plus efficace consistant à moyenner l'angle de contact en fonction du temps d'enregistrement et des valeurs mesurées de chaque côté de la goutte.

II.4.6 Mesure de la dureté et du module d'Young

La nanoindentation est désormais un outil largement utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques à petite échelle. Son application la plus courante concerne la mesure de la dureté et du module d'élasticité. Lors d'un test typique de nano-indentation, la force et le déplacement sont enregistrés tandis que la pointe du pénétrateur s'enfonce dans la surface du matériau selon un profil de chargement et de déchargement prédéfini (Figure II-17).

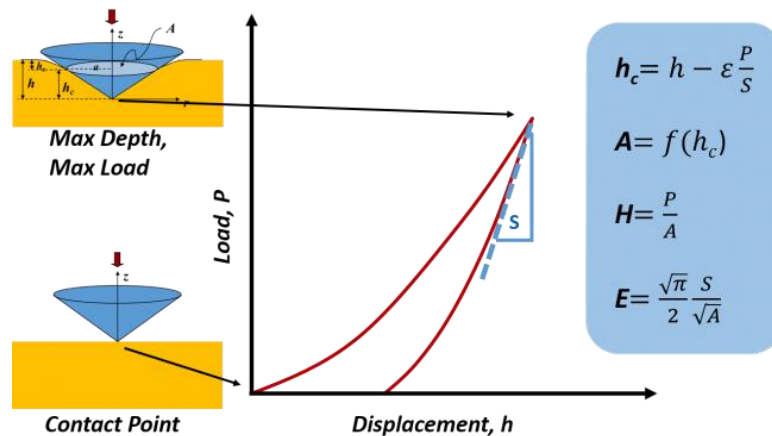


Figure II-15 Profil de chargement et de déchargement [8]

Cette courbe varie d'un matériau à un autre, reflétant ainsi leurs différentes propriétés mécaniques. La courbe de charge décrit le comportement élasto-plastique du matériau lors de l'application de la charge, tandis que la courbe de décharge traduit la réponse du matériau lorsque l'indenteur est retiré.

Si le matériau est parfaitement élastique, la courbe de décharge est superposable à la courbe de charge. En revanche, pour un matériau parfaitement plastique, la courbe de décharge est une droite verticale.

Lorsque la profondeur après décharge est comprise entre 0 et $h_{\max}$, le matériau présente un comportement élasto-plastique. En effet, un rapport $h_f \ll h_{\max}$ est caractéristique d'un matériau à fort rapport H/E , tandis qu'un h_f proche de $h_{\max}$ traduit un faible rapport H/E .

La dureté est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

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

Tel que :

$$A = \pi h_c^2 \tan^2 \theta$$

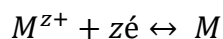
Où θ est le demi angle de la pointe

II.4.7 Test de corrosion

La corrosion est un phénomène courant qui affecte de nombreux matériaux, y compris les biomatériaux utilisés en médecine [9]. Dans le domaine biomédical, elle peut survenir lorsque des implants métalliques, comme les prothèses ou les dispositifs orthodontiques, sont exposés aux fluides biologiques sur de longues périodes. Si certains produits de corrosion forment une couche protectrice limitant la dégradation du matériau, d'autres peuvent compromettre l'intégrité mécanique de l'implant et libérer des ions métalliques pouvant entraîner des réactions inflammatoires ou toxiques [9]. Ainsi, la résistance à la corrosion est un critère essentiel dans le choix des biomatériaux afin d'assurer leur durabilité et leur biocompatibilité.

a. Potentiel de Nernst

L'électrolyte désigne le milieu dans lequel est immergée l'électrode et qui contient l'espèce chimique susceptible de subir une oxydation ou une réduction. Lorsqu'une électrode métallique est plongée dans une solution contenant ses propres ions, un échange d'électrons peut se produire entre les atomes de l'électrode et les ions présents dans l'électrolyte.



La polarisation des électrodes entraîne la migration des ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. L'ion métallique M^{z+} capte les électrons é fournis par la cathode et se dépose sous forme de métal M. Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, dont le potentiel d'équilibre E_{eq} dans l'électrolyte est déterminé par la relation de Nernst.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{z+}}$$

E^0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène

$a_{M^{z+}}$: L'activité de l'ion M^{z+}

Z : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

b. Cinétique électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique nécessite l'échange à l'électrode de n Faraday par mole d'espèces Ox ou Red (consommée ou produite). Le nombre de moles n_{Ai} de substances électroactives Ai transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday :

$$n_{ai} = \frac{Q}{zF}$$

Q : la charge électrique totale transférée pour cette transformation

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique V . En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t nous donne :

$$V = \frac{dn_{OX}}{dt} = -\frac{dn_{red}}{dt} = \frac{I}{zF}$$

Figure II-6 montre le comportement électrochimique d'un matériau passivable

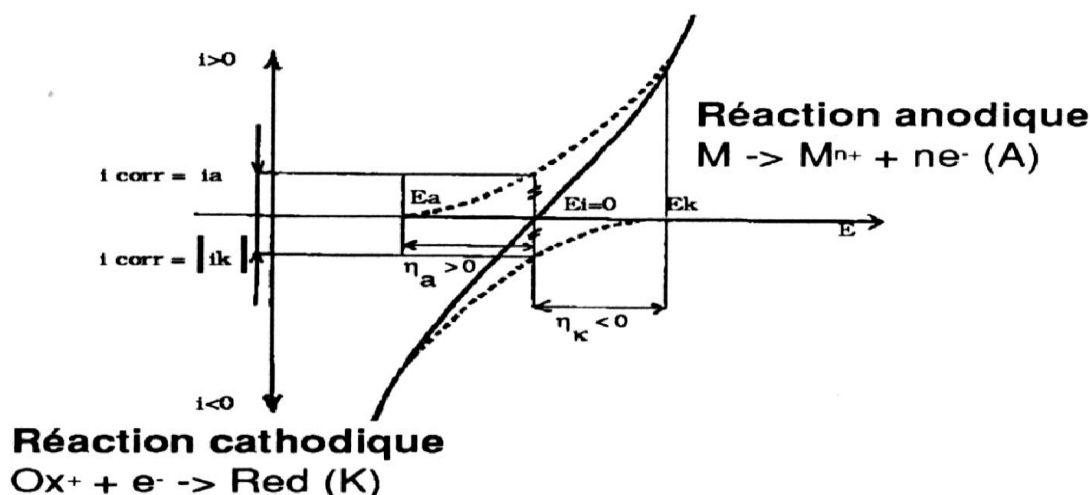


Figure II-16 comportement électrochimique d'un matériau passivable

Cette technique repose sur les réactions entre les ions et les électrons du métal en milieu aqueux. Les échantillons sont placés dans une cellule à trois électrodes :

1. **Électrode de travail** : L'échantillon à étudier est fixé sur cette électrode, avec un contact électrique établi entre l'interface métal/solution et le potentiostat à l'aide d'un fil de cuivre.

L'autre face est maintenue par un porte-échantillon, de sorte que seule la surface exposée soit en contact avec le milieu corrosif (Figure II-19).

2. **Électrode de référence** : Il s'agit d'une électrode au calomel saturée, utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

3. **Contre-électrode** : Constituée d'une tige en Platine, elle permet le passage du courant au sein de la cellule électrochimique. Elle est positionnée parallèlement à l'électrode de travail afin d'assurer une homogénéité du champ électrique.

Les trois électrodes sont immergées dans une solution électrolytique contenant des substrats, ainsi que des substances oxydantes ou ioniques. L'incorporation de certains ions à la surface du matériau entraîne des modifications de sa microstructure, de sa composition et de sa micrographie.

Les tests électrochimiques sont réalisés sur de l'acier inoxydable et du titane, avec et sans revêtement de différentes couches de ZrN et ZrO₂. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'une chaîne électrochimique (AUTOLAB), composée d'un potentiostat/galvanostat relié à un microordinateur. Les résultats obtenus sont ensuite analysés avec le logiciel NOVA en appliquant la méthode des droites de Tafel.

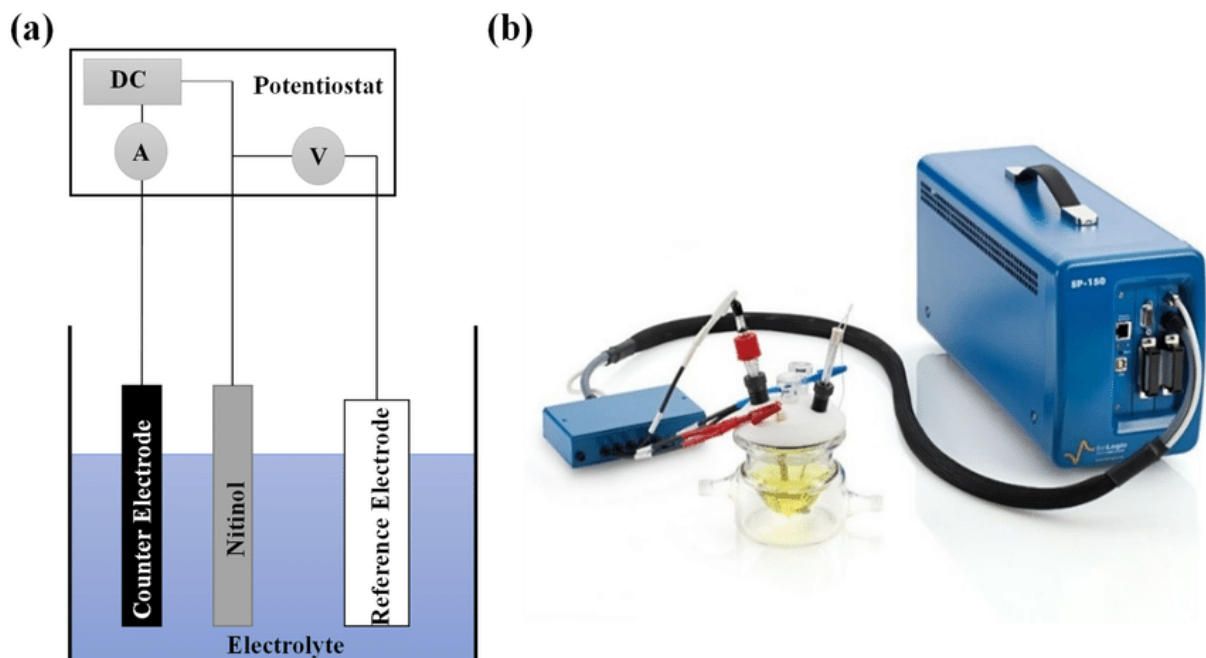


Figure II-17 a) Schéma du test de polarisation potentiodynamique, b) dispositif expérimental

Tableau II-4 Composition chimique de la solution de SBF utilisée

	Ions	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Concentration (10 ⁻³ mol)	SBF	142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1	0.5
	Plasma	142	5	1.5	2.5	103	27	1	0.5

❖ Courbe de TAFEL

Les domaines de potentiels où la courbe rejoint les droites de Tafel correspondent aux zones anodique et cathodique (Figure II-18). La vitesse de corrosion est déterminée en analysant les courbes $I = f(E)$. Par construction, l'anode et la cathode peuvent être séparées, et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune aux composantes anodique et cathodique au point de courant nul, ne peut pas être directement mesuré. Le potentiel d'équilibre correspond quant à lui au potentiel et au courant de corrosion [9-10]

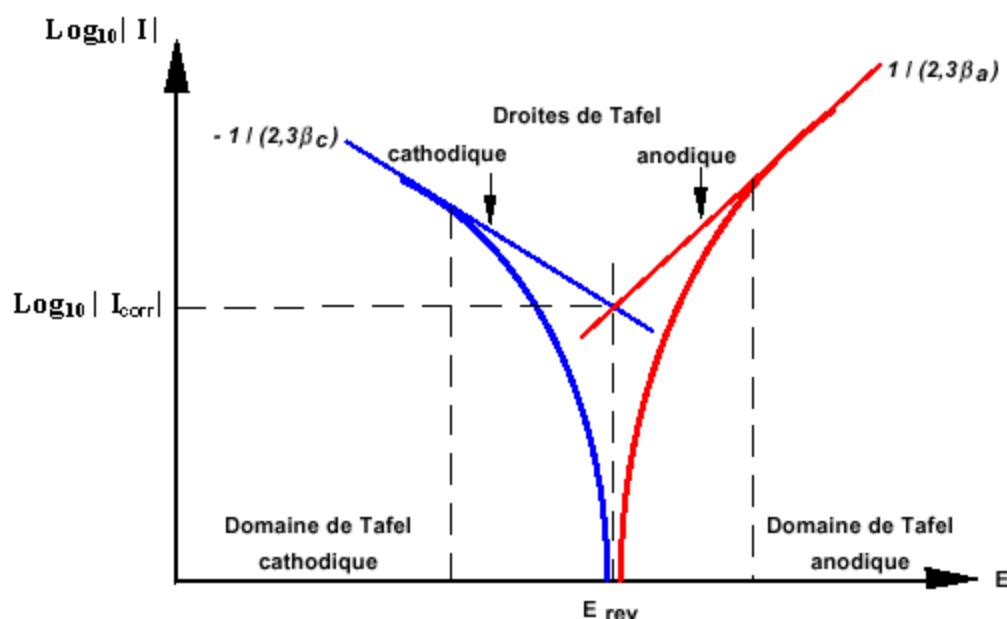


Figure II-18 Courbes de TAFEL

À partir de la loi de TAFEL reliant les composantes anodique et cathodique du courant à la tension E , mettant en évidence le rôle clé du transfert de charge, il est possible d'établir aisément la relation connue sous le nom de "Stern et Geary"[23].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}}$$

Où :

- β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement.
- T est la température en kelvins (K).
- R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol·K).
- F est la constante de Faraday (96 500 C/mol).
- z représente la valence du métal.

Si β_a et β_c sont connus ou peuvent être estimés, il devient alors possible de calculer I_{corr} et, par conséquent, de déterminer E_{corr}

II.4.8 Mesures biologiques

❖ Test de bio-activité

Le revêtement d'une surface d'implant avec un matériau bioactif favorise la communication entre l'os et l'implant par l'intermédiaire d'une couche d'apatite similaire au tissu osseux. Un matériau est qualifié de bioactif s'il provoque une réponse biologique appropriée dans le corps, conduisant à la formation d'une liaison solide entre le matériau et le tissu environnant.

Dans un environnement biologique, la formation d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée (CHA) constitue l'étape clé de l'initiation de la liaison avec les tissus osseux. Cette bioactivité découle de plusieurs mécanismes impliqués au niveau du revêtement de surface du matériau bioactif, notamment :

- La lixiviation et l'échange d'ions,
- La dissolution partielle du matériau,
- Et la précipitation d'une couche d'hydroxyapatite (HA).

Cette couche favorise la réponse cellulaire des tissus, en particulier celle des ostéoblastes. En outre, la grande surface spécifique des matériaux bioactifs contribue à :

- Une solubilité plus rapide du matériau,
- Une libération accrue d'ions dans la zone environnante,
- Et une meilleure adsorption des protéines.

L'ensemble de ces facteurs contribue à la bio activité des revêtements utilisés en implantologie. De plus, ces matériaux bioactifs favorisent la minéralisation tissulaire, notamment dans les os et

les dents, en permettant un contact direct entre les cellules formatrices de tissu (comme les ostéoblastes) et le biomatériau.

Toutes ces caractéristiques du bio-revêtement se traduisent par une meilleure ostéointégration, une stabilité accrue des implants, et donc une durée de vie fonctionnelle prolongée.

Dans le cadre de notre étude, la bio activité des films a été évaluée par test d'immersion dans un plasma sanguin artificiel (SBF). La solution SBF a été préparée selon la méthode proposée par Przdondziona et al [11], en dissolvant les sels suivants dans de l'eau ultrapure (Voir tableau II-6), à pH 7,4 :

Tableau II-5 La solution du plasma sanguin artificiel

Composants	NaCl	CaCl ₂	KCl	MgSO ₄	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄
Quantité (g/l)	6.8	0.2	0.4	0.1	2.2	0.126	0.026

Tableau II-6 Les concentrations ioniques du SBF et du plasma sanguin humain selon la norme ISO

	Ions	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Concentration (10 ⁻³ mol)	SBF	142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1	0.5
	Plasma	142	5	1.5	2.5	103	27	1	0.5

Avant l'immersion, tous les échantillons ont été nettoyés aux ultrasons dans de l'éthanol puis séchés à l'air. Les échantillons ont été plongés dans la solution de plasma sanguin artificiel pendant 15 jours à 37 ° C (figure II.21). Les échantillons ont été retirés de la solution et séchés à l'air à la fin du temps d'immersion. Leur surface a été analysée par spectroscopie Raman et observée au microscope électronique à balayage afin de vérifier leur morphologie et leur structure.



Figure II-19 Schéma dun test de bioactivite

❖ Test de Biocompatibilité

L'objectif de cette étude est d'évaluer deux propriétés essentielles des biomatériaux destinés à être implantés dans le corps humain. La première consiste à déterminer leur pouvoir bactéricide ou bactériostatique, c'est-à-dire leur capacité à tuer ou à inhiber la prolifération de bactéries pathogènes telles que *Staphylococcus aureus*. La seconde vise à analyser leur aptitude à empêcher l'adhésion bactérienne, ce qui se traduit par une résistance à la colonisation de la surface du matériau. Ces deux caractéristiques sont fondamentales pour prévenir les infections post-implantatoires et garantir la biocompatibilité et la durabilité des dispositifs médicaux implantables.

L'étude a porté sur cinq échantillons : quatre d'entre eux étaient revêtus de différentes architectures multicouches déposées sur un substrat en alliage de silicium, tandis qu'un échantillon témoin, constitué d'un alliage Ti-6Al-4V non revêtu, couramment utilisé en biomédecine, a été employé comme référence. Tous les échantillons ont été stérilisés par autoclave à 121 °C pendant 15 minutes avant les essais biologiques. Pour l'évaluation de l'activité antibactérienne, la souche *Staphylococcus aureus* (idéalement ATCC 25923 ou une souche clinique équivalente) a été cultivée dans un bouillon nutritif (TSB : *Tryptic Soy Broth* ou BHI : *Brain Heart Infusion*), après inoculation d'une colonie isolée, puis incubée pendant 18 à 24 heures à 37 °C sous agitation douce (120 rpm). La densité bactérienne a été ajustée à environ 10^6 CFU/mL (*Colony Forming Units per milliliter* – unités formant colonie par millilitre) en mesurant la densité optique à 600 nm (DO_{600}), suivie d'une dilution dans un milieu frais. Chaque échantillon a ensuite été placé dans un puits ou un tube stérile contenant 2 mL de la suspension bactérienne, puis incubé pendant 24 heures à 37 °C en conditions statiques, afin de permettre l'interaction entre les bactéries et la surface du matériau, en vue d'évaluer à la fois la viabilité bactérienne et l'adhérence sur la surface des échantillons (Figure II-22).

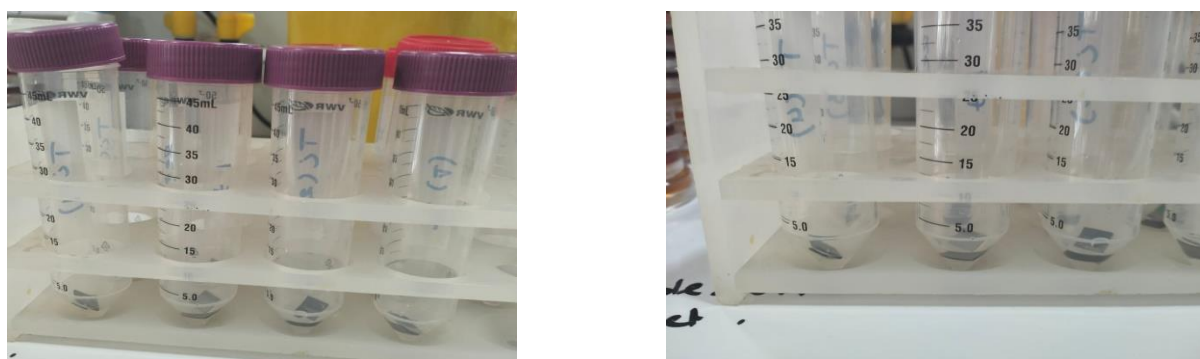


Figure II-20 Les images des échantillons incubés dans des tubes stériles contenant 2 mL de suspension bactérienne

✓ Analyse du surnageant (test de survie bactérienne)

Après incubation, 100 μ L du surnageant ont été prélevés et dilués en série dans du PBS stérile. Les dilutions ont étéensemencées sur gélose Chapman, incubées 24 h à 37°C, puis les colonies ont été comptées.

- Absence de colonies : effet bactéricide.
- Diminution par rapport au témoin : effet bactériostatique.
- Nombre similaire au témoin : pas d'effet antibactérien.

✓ Analyse de la surface (adhésion bactérienne)

Après incubation, les échantillons ont été rincés deux fois avec du PBS stérile afin d'éliminer les bactéries non fixées. En l'absence de sonicateur, les bactéries adhérentes ont ensuite été délicatement détachées par grattage manuel à l'aide d'une spatule en plastique stérile, tout en maintenant les échantillons immergés dans du PBS. La suspension ainsi obtenue a été diluée, puisensemencée sur un milieu solide de gélose Chapman. Après 24 heures d'incubation à 37 °C, les colonies formées (CFU) ont été comptabilisées afin d'estimer la quantité de bactéries initialement adhérentes aux surfaces testées.

Références

- [1] H. Zegtouf, *A study of properties of ZrO₂ thin films deposited by magnetron sputtering under different plasma parameters: Biomedical application*, Thèse de doctorat, spécialité Physique des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Alger, Algérie, 2021.
- [2] A. Mourad, *Étude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, spécialité Science et Génie des Matériaux – Physique et mécanique des matériaux, Université M'hamed Bougara – Boumerdès, Algérie, année universitaire 2021–2022.
- [3] M. Valetas, « Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : Étude des Samarium-Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron, » Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [4] B. Poyet, « Conception d'un microscope à force atomique métrologique, » Thèse de doctorat, 2010.
- [5] H. Abdelkader, « Étude du dopage des couches minces de ZnO, » Mémoire de Magistère, Université de Constantine, 2007.
- [6] L. Merad, « Étude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM, » Mémoire de Master, janvier 2010.
- [7] T. Thenard, « Influence de la rugosité de surfaces Ti-6Al-4V obtenues par fabrication additive SLM sur l'ostéointégration : Évaluation *in vitro* et *in silico*, » Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 15 février 2021.
- [8] D. L. Nguyen, « Nouvelle méthodologie d'identification des propriétés mécaniques locales d'un matériau hétérogène par nanoindentation – Application aux matériaux du génie civil, » Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 5 décembre 2017.
- [9] B. Eglof, « Étude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques, » Mémoire de Master, 14 mars 2018.
- [10] Cornet A, Deville JP. Physique et ingénierie des surfaces : édition EDP Sciences ; 1998.
- [11] W. Przondziona, W. Walke, A. Mężyk, E. Hadasik and J. Szymshal, "Modification of passive layer on NiTi alloy surface by chemical treatment in simulated body fluid environment," *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 37, no. 1, pp. 49–56, 2009.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussions

L'utilisation de revêtements monocouches ou multicouches dans le domaine des implants biomédicaux a conduit à des avancées significatives, notamment en matière de biocompatibilité et de fonctionnalité. Cependant, les performances des revêtements actuellement utilisés pour les implants demeurent souvent insuffisantes. Des recherches récentes ont démontré que le développement de revêtements multicouches pourrait améliorer considérablement leurs propriétés, en favorisant l'adhésion cellulaire et en optimisant les interactions biologiques [1].

En profitant du contexte dans lequel se déroule notre travail d'optimisation des revêtements multicouches, nous avons choisi de nous intéresser à une nouvelle série de revêtements de type nitrures et oxydes dont le métal constituant la base est le zirconium. Nous développerons ainsi des revêtements multicouches constitués d'une couche interne d'accrochage de zirconium pur qui augmente l'adhérence avec le substrat d'acier inoxydable, d'une couche intermédiaire d'adaptation qui permet la transition d'une couche unaire à une couche ternaire, soit de nitrure de zirconium ZrN et d'une couche externe résistante à l'usure d'oxyde de zirconium ZrO_2 soit le contraire. En faisant varier les conditions de dépôt, nous avons déterminé les conditions optimales d'élaboration des films. Les revêtements développés sont décrits par leurs propriétés physico-chimiques, morphologiques et microstructurales. L'objectif, rappelons-le, est de relier les propriétés de ces dépôts à leur comportement macroscopique, en particulier leur résistance à la corrosion.

III.1 Etude de la morphologie des multicouches

Afin d'étudier la morphologie de surface et la rugosité des films, une analyse par microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée sur les différents échantillons. Les micrographies présentées dans la figure 01 correspondent à différentes configurations de multicouches, déposées sur des substrats en verre, choisis pour éviter les artefacts liés à d'éventuelles rayures ou à un polissage inadéquat.

La microscopie à force atomique permet de caractériser la topographie de surface avec une résolution nanométrique, fournissant des informations détaillées sur la morphologie des films, la taille des grains ainsi que leur rugosité.

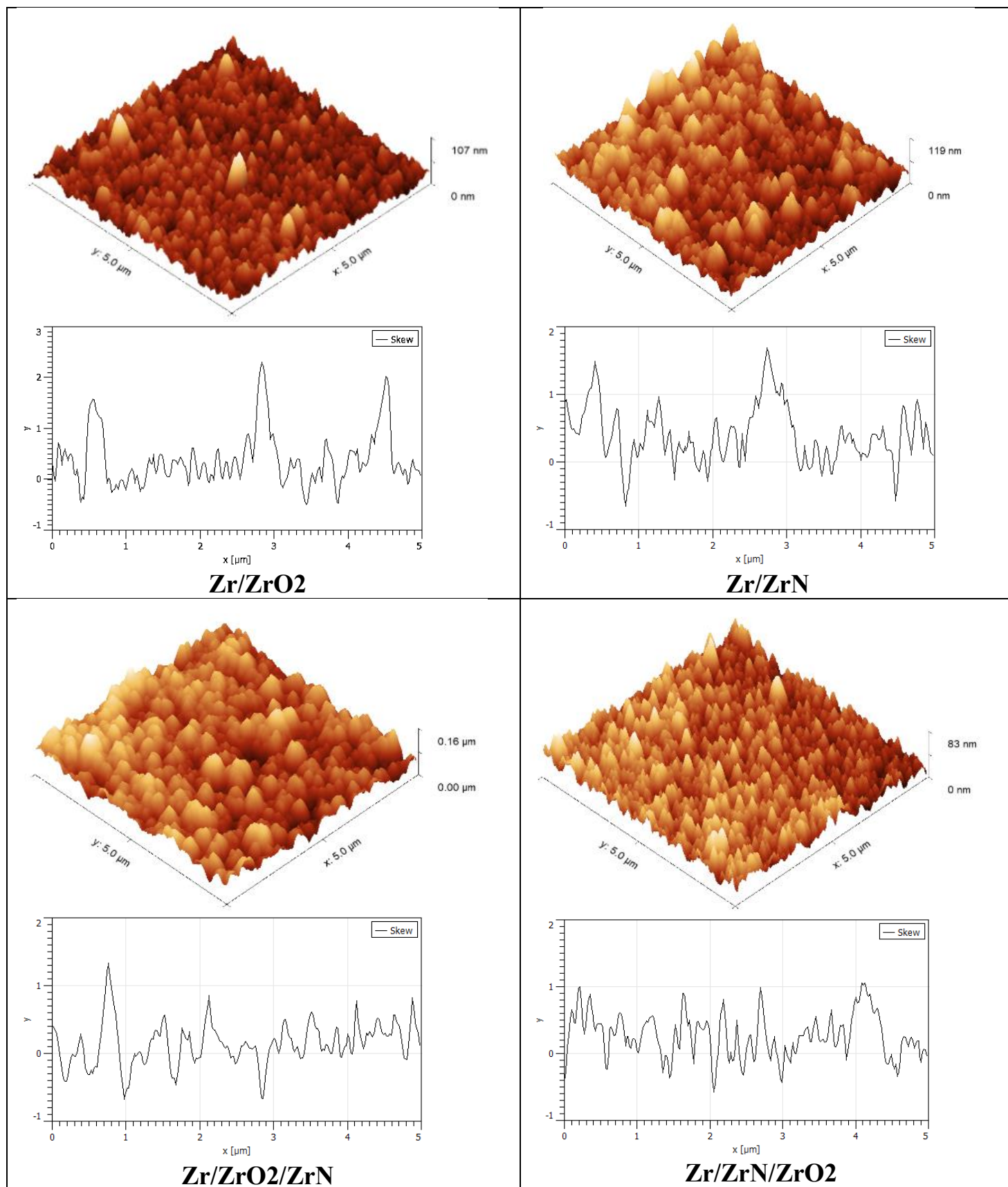


Figure III-1 Images AFM 3D et profil de surface

Les images AFM 3D révèlent des morphologies de surface distinctes selon les configurations multicouches testées. Pour Zr/ZrO₂, la topographie montre une distribution régulière, illustrant une structure ordonnée. En revanche, Zr/ZrN se caractérise par des sommets plus hauts et une surface visuellement plus texturée, évoquant une croissance colonnaire prononcée. L'échantillon Zr/ZrO₂/ZrN apparaît comme le plus irrégulier, avec des formations plus larges et moins homogènes. Enfin, Zr/ZrN/ZrO₂ présente une texture dense formée de petits reliefs très rapprochés, suggérant une topographie plus finement structurée. Ces observations sont en accord avec d'autres études utilisant l'AFM pour caractériser des architectures multicouches ZrN/Zr et ZrN/Zr/a-C, où des variations morphologiques sont mises en évidence selon l'ordre de dépôt des couches [2]

Les valeurs de rugosité moyenne (Ra) et du coefficient d'asymétrie du profil (Ssk) représentés dans le tableau III-1 obtenues pour les différentes configurations multicouches ont été comparées à celles rapportées dans la littérature afin de mieux comprendre l'impact de l'architecture des dépôts sur la topographie de surface.

Tableau III-1 Les valeurs de rugosité moyenne (Ra) et du coefficient d'asymétrie du profil (Ssk)

Echantillons	Ra (nm)	Ssk
Zr/ZrO ₂	8.0	0.94
Zr/ZrN	12.4	0.47
Zr/ZrO ₂ /ZrN	16.4	0.21
Zr/ZrN/ZrO ₂	9.0	0.32

Il apparaît clairement que la structure Zr/ZrO₂/ZrN présente la rugosité moyenne la plus élevée Ra = 16.4 nm. Cette augmentation peut être attribuée à la superposition de deux matériaux aux morphologies de croissance distinctes, induisant une accumulation des irrégularités aux interfaces. La valeur relativement faible du paramètre Ssk 0.21 indique un profil de surface proche de la symétrie, dominé par des pics peu marqués, ce qui traduit une topographie régulière malgré la rugosité élevée.

À l'inverse, la structure Zr/ZrN/ZrO₂ montre une rugosité modérée Ra = 9 nm, légèrement supérieure à celle du dépôt binaire Zr/ZrO₂ (8 nm), mais significativement inférieure à celle de Zr/ZrN (12.4 nm). Cette différence suggère que l'ordre de superposition des couches influe

fortement sur la rugosité finale. Le dépôt de ZrO_2 sur ZrN semble induire une croissance plus homogène, probablement en raison d'une meilleure compatibilité structurale ou d'une réduction des contraintes internes à l'interface selon Braic et al [3].

Par ailleurs, on observe une diminution progressive du paramètre Ssk en passant des structures binaires vers les structures ternaires, avec une chute notable de 0,94 pour Zr/ZrO_2 à 0,21 pour $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{ZrN}$. A une valeur de Ssk proche de zéro indique une répartition symétrique des hauteurs autour du profil moyen de la surface, ce qui est généralement favorable pour les applications tribologiques ou biomédicales [4].

Cette observation est en accord avec les résultats présentés dans l'étude de F. Falez *et al.* [4], où les auteurs ont mesuré une rugosité Ra de 15,2 nm et un Ssk de -0,221 pour des têtes fémorales en zircone (ZrO_2). Ils ont mis en évidence que les têtes céramiques présentent un état de surface supérieur à celui des têtes métalliques.

Une faible rugosité ne garantit pas nécessairement de meilleures performances. La forme du profil de surface, en particulier la symétrie des hauteurs (Ssk), joue un rôle essentiel. Une surface avec des creux prédominants (Ssk négatif) peut être moins abrasive qu'une surface lisse avec des pics (Ssk positif). Par exemple, les têtes en zircone (ZrO_2), bien qu'ayant un Ra modéré, présentent de meilleures propriétés biomédicales que celles en alumine (Al_2O_3) en raison d'un Ssk plus favorable [4].

Dans notre étude, l'échantillon Zr/ZrN déposé avec un taux d'azote de 20 % présente une rugosité moyenne de 12,4 nm. Cette valeur se situe entre celles rapportées par Azibi et al [5], qui ont observé une rugosité maximale de 18,9 nm en absence d'azote, et une rugosité minimale de 11,6 nm pour un taux d'azote de 12 %. Au-delà de ce seuil, ils n'ont constaté aucune variation significative. Ainsi, notre résultat suggère que l'augmentation du taux d'azote au-delà de 12 % n'entraîne pas de changement majeur de la rugosité, ce qui est en accord avec les tendances observées dans la littérature.

Shawki K. Muhammad et al. [6] ont montré que le dopage au bore augmente la rugosité des films minces de ZrO_2 jusqu'à 8 nm. Dans notre étude, une rugosité équivalente a été obtenue sans dopage, simplement grâce à l'ajout d'une couche d'accrochage en zirconium, offrant ainsi une méthode alternative pour modifier la topographie des surfaces.

Selon Zegtouf et al. [7], l'absence de polarisation du substrat lors du dépôt par pulvérisation magnétron entraîne la formation de films ZrO_2 à structure colonnaire marquée et à surface

rugueuse ($R_a \approx 13,9$ nm). Un comportement similaire a été observé dans notre étude, comme illustré à la figure 1.

Les images MEB des coupes transversales ont été utilisées pour étudier les structures multicouches déposées sur des substrats en verre. Rappelons que la microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), constitue une technique puissante permettant d'analyser à la fois la morphologie et la composition chimique des échantillons. Cette méthode a permis de déterminer l'épaisseur des différentes couches déposées.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent nettement une discontinuité entre les différentes couches ainsi qu'avec la couche d'accrochage, ce qui confirme la présence d'une architecture multicouche.

La microstructure des revêtements déposés par PVD (Physical Vapor Deposition) se distingue généralement par la présence de grains à morphologie colonnaire [8]. Cette structure a été mise en évidence dans de nombreuses études, y compris dans notre travail, notamment pour les systèmes Zr/ZrO₂, Zr/ZrN et Zr/ZrO₂/ZrN. En revanche, elle apparaît moins prononcée dans le cas du système Zr/ZrN/ZrO₂ comme illustrer dans figure III-2

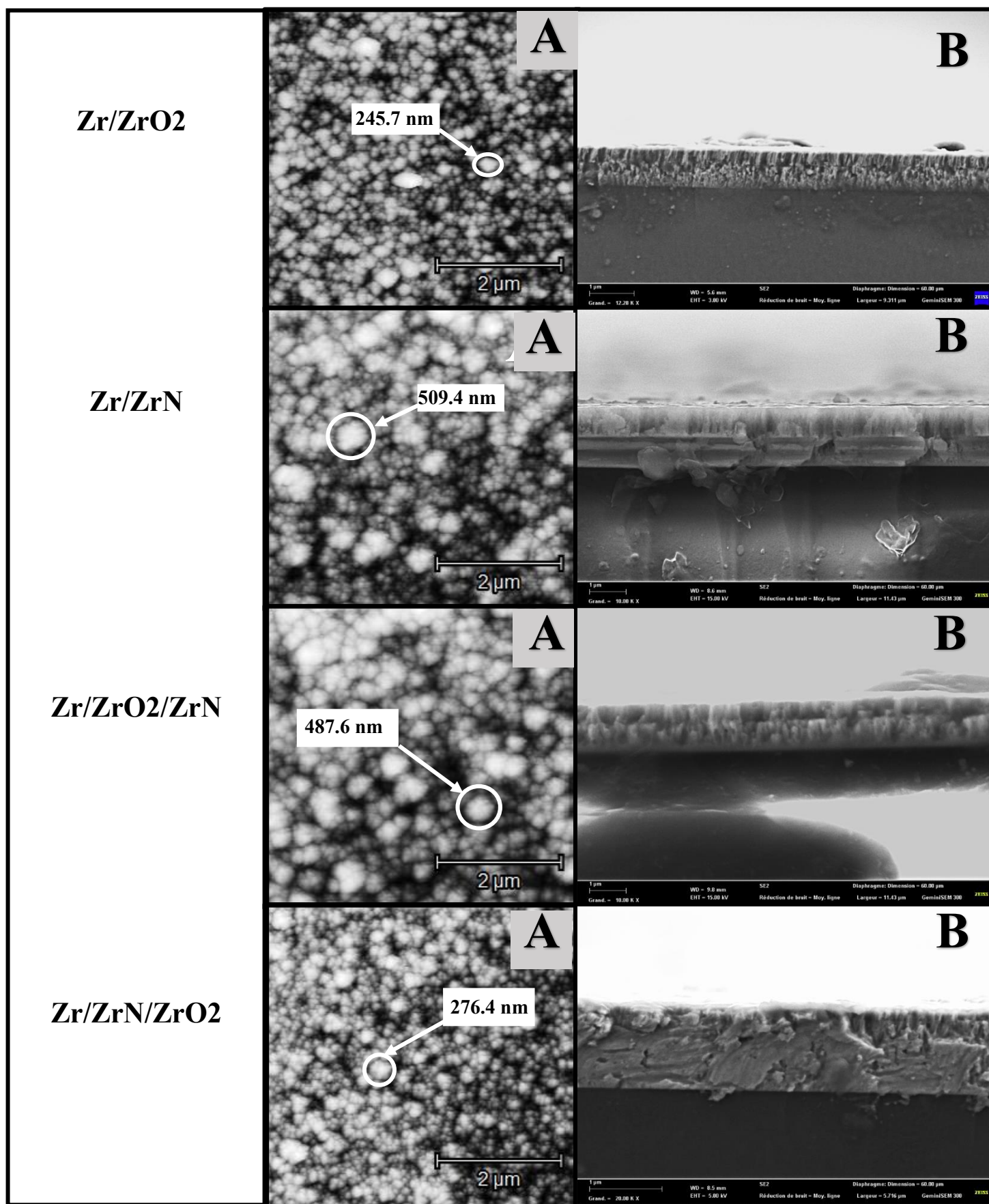


Figure III-2 A) Image 2D AFM B) Image MEB d'une coupe transversale

Une première analyse des micrographies MEB suggère que le mode de croissance des films dépend de l'épaisseur déposée. Une croissance colonnaire prononcée est observée sur les images en coupe transversale [7].

À faible épaisseur (903 nm), la couche apparaît dense, avec des colonnes de diamètre moyen avoisinant 245,7 nm. Pour un revêtement plus épais (1722,1 nm), ce diamètre moyen augmente pour atteindre 509,4 nm, comme illustré dans la figure III.3 obtenue par AFM (microscopie à force atomique).

Tableau III-2 Les valeurs des colonnes et de la rugosité RMS en fonction de l'épaisseur des couches déposées

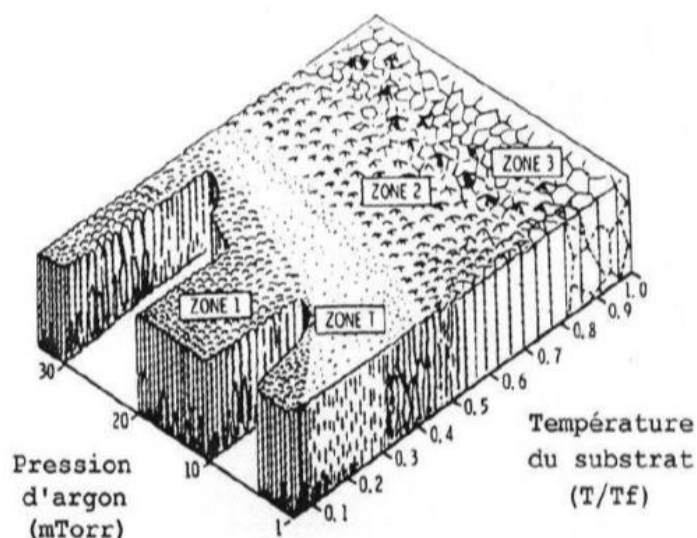
Echantillons	Epaisseur (nm)	Diamètre des colonnes (nm)	RMS (nm)
Zr/ZrO ₂	903	245.7	10.5
Zr/ZrN	1722.1	509.4	15.6
Zr/ZrO ₂ /ZrN	1400	487.6	20.5
Zr/ZrN/ZrO ₂	1233.4	276.4	11.3

Il en ressort qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche favorise un élargissement des colonnes en croissance. Ce phénomène s'explique par le mécanisme initial de formation d'îlots [8], qui coalescent au fur et à mesure de la croissance, entravant ainsi le mouvement des dislocations [8]. Les images AFM confirment cette tendance en montrant une diminution de la densité surfacique des colonnes avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui correspond à une croissance de colonnes plus larges.

Cette évolution de la rugosité indique une transition microstructurale entre la zone T, la zone 2 et la zone 3, conformément au modèle de Thornton [8] (figure III-3 ci-dessous) ou il a développé une approche basée sur le modèle MZS pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression d'Argon en fonction de T_d/T_f .

La zone T se caractérise par des grains en forme de fibres arrangés d'une façon plus compacte que dans la zone I, les espaces vides autour des grains disparaissent alors. Cela est dû à l'énergie de bombardement qui permet de déplacer les atomes dans les directions latérales [8].

Lors de cette étude, on s'est basé sur les modèles décrits ci-dessous pour analyser la croissance des couches élaborées.



Zone I : Structure poreuse : cristallites effilés séparés par une microporosité.

Zone T : Structure de transition, grains fibreux structure dense.

Zone II : Grains colonnaires

Zone III : Structure en grains cristallisés.

Figure III-3 Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donnée par Thornton

Une analyse EDS (Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X) a été réalisée à différentes profondeurs de chaque échantillon afin de déterminer les pourcentages atomiques des éléments constituant les multicouches

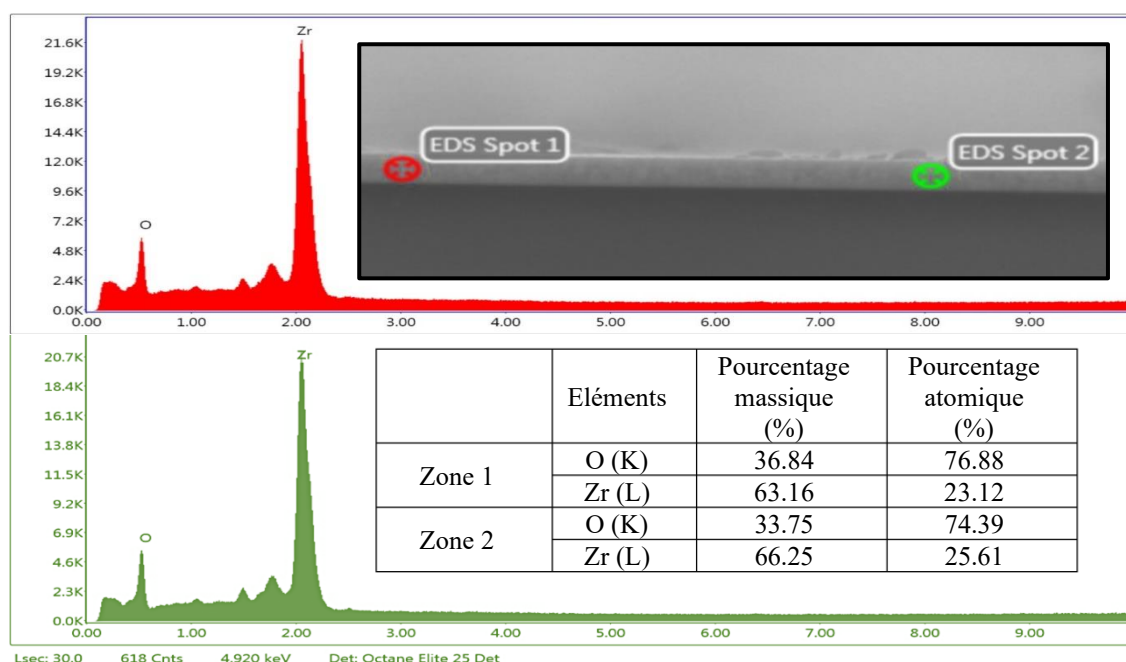


Figure III-4 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrO₂

L'analyse EDS effectuée sur les deux zones de l'échantillon Zr/ZrO₂ révèle une forte teneur en zirconium (Zr) et en oxygène (O), avec une dominance marquée d'oxygène en pourcentage atomique (76,88 % et 74,39 % respectivement), ce qui confirme la présence d'une couche d'oxyde de zirconium (ZrO₂). La seconde zone, plus riche en zirconium (66,25 % en masse), correspond vraisemblablement à la sous-couche métallique Zr. Ces résultats mettent en évidence la structure bicouche du revêtement.

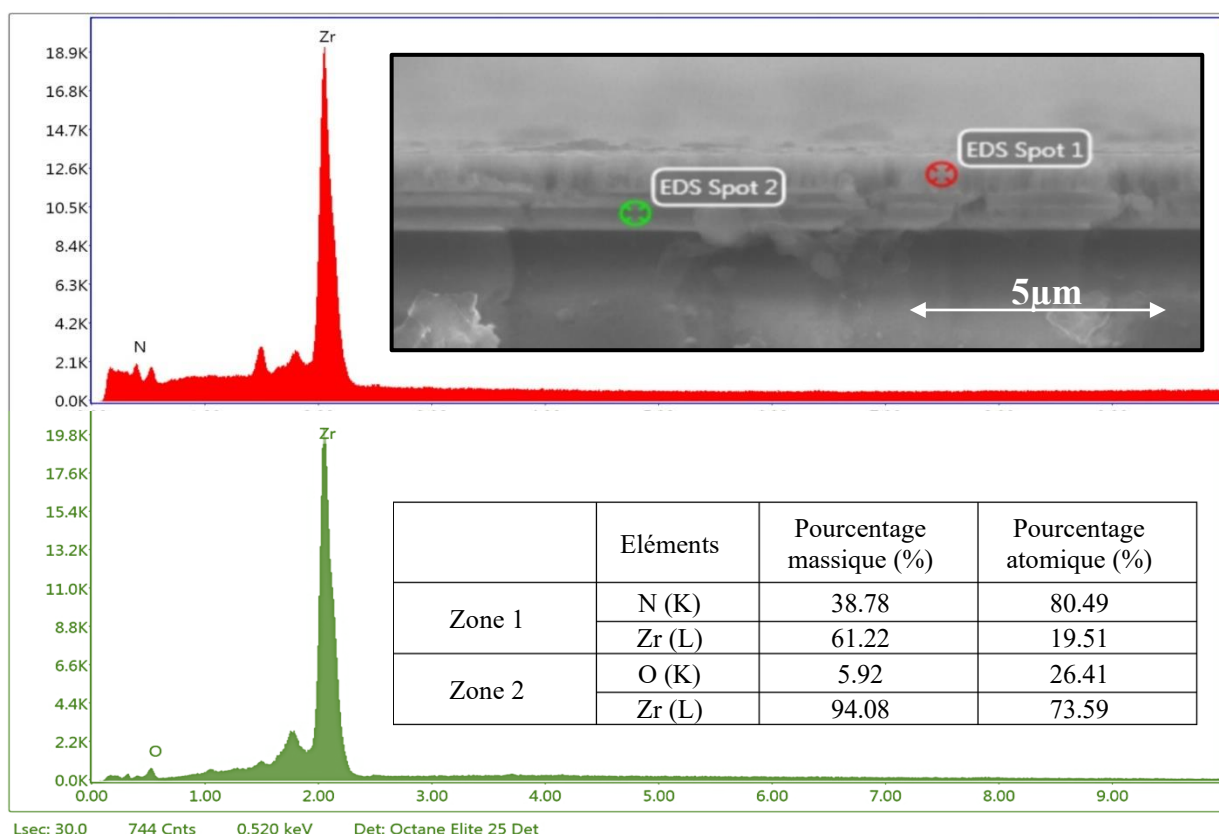


Figure III-5 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrN

Les données EDS du système Zr/ZrN montrent une zone (Zone 1) fortement enrichie en azote (80,49 % en atomique), indiquant clairement la formation de la phase nitrurée ZrN. En revanche, la seconde zone est presque exclusivement composée de zirconium (94,08 % en masse), ce qui correspond à la couche métallique pure. Cette différenciation nette des compositions confirme la structuration en bicouche Zr/ZrN.

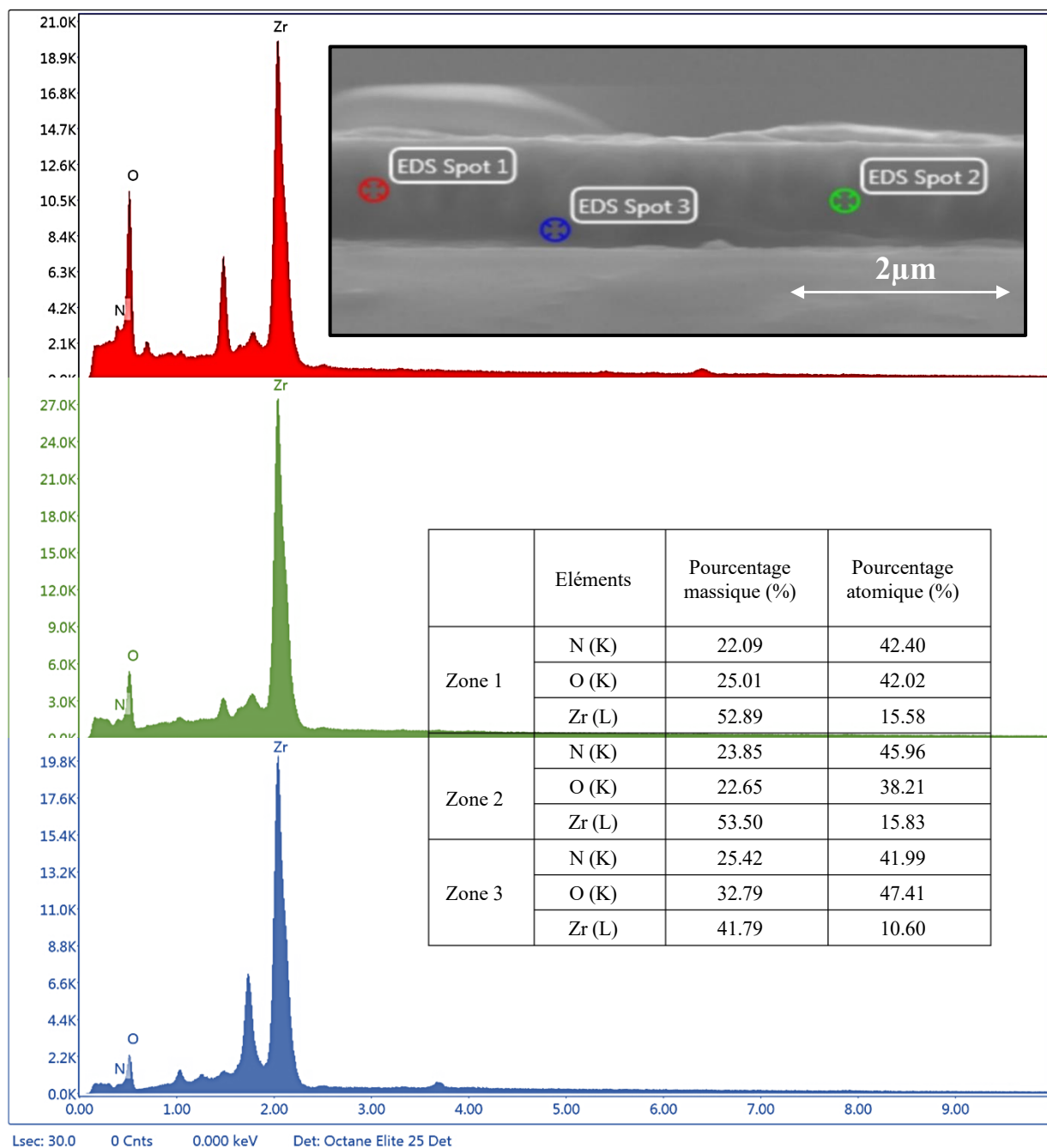


Figure III-6 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrO₂/ZrN

L'analyse EDS réalisée sur les trois zones du revêtement Zr/ZrO₂/ZrN met en évidence une variation progressive des teneurs en azote, oxygène et zirconium, traduisant une transition chimique continue à travers les différentes couches. Cette évolution suggère une architecture multicouche cohérente, dans laquelle les phases nitrurée, oxydée et métallique sont présentes de manière structurée.

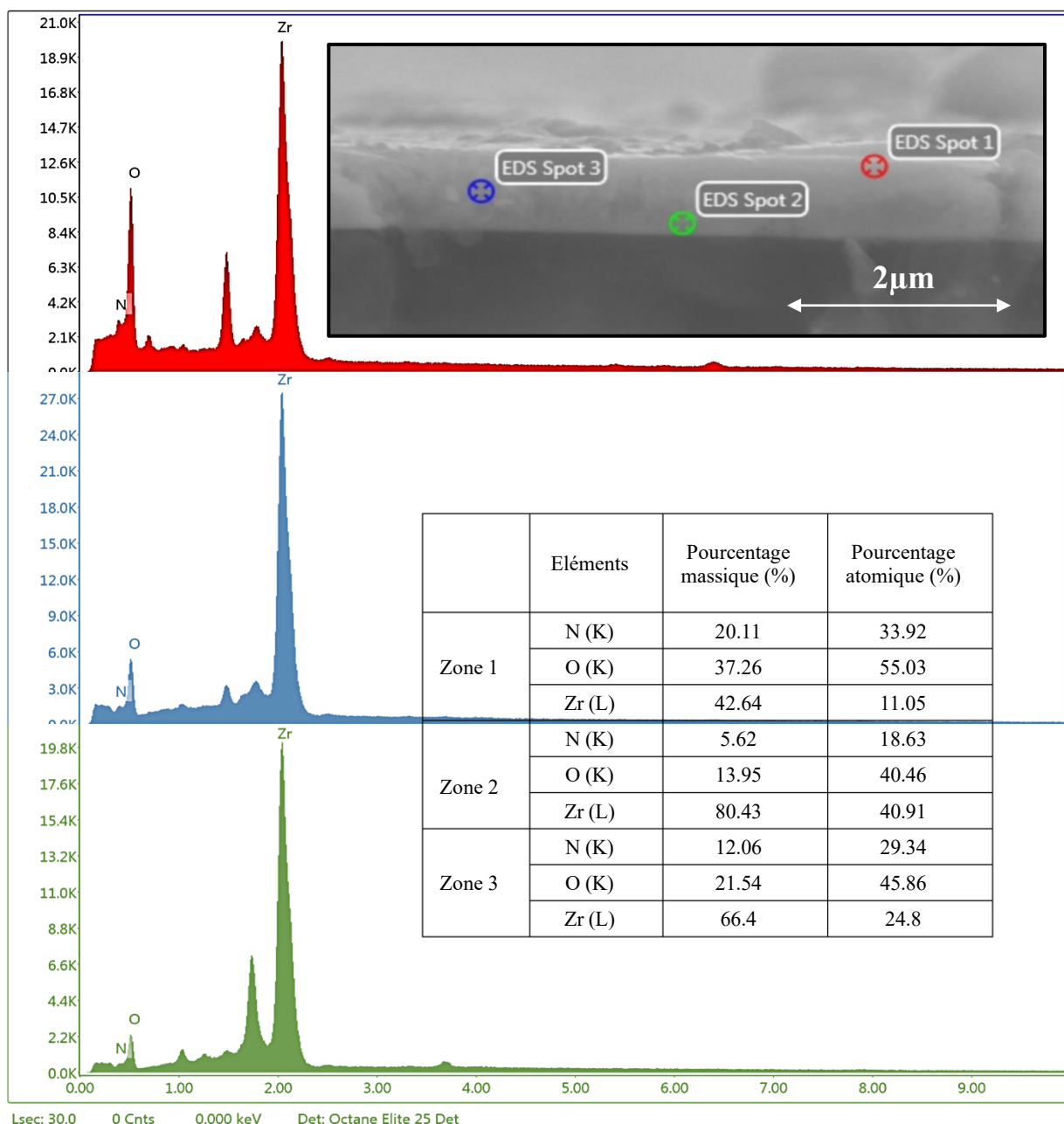


Figure III-7 Analyses EDS d'un revêtement Zr/ZrN/ZrO₂

L'analyse EDS du revêtement Zr/ZrN/ZrO₂ confirme la présence d'une structure multicouche. La zone 1 est riche en oxygène, indiquant une couche d'oxyde de zirconium (ZrO₂), tandis que la zone 2, majoritairement composée de zirconium, correspond à une couche intermédiaire métallique partiellement oxydée ou nitrurée. La zone 3 présente un mélange significatif d'azote et d'oxygène, suggérant une interface entre ZrN et ZrO₂. Ces résultats valident l'architecture en couches successives du dépôt et révèlent une certaine interdiffusion aux interfaces.

III.2 Etude structurale

La structure et la cristallinité des multicouches de ZrN et ZrO₂ obtenues ont été analysées par diffraction des rayons X.

La figure III-8 présente les diffractogrammes des différents films déposés. Nous observons clairement que l'alternance entre les couches de ZrN et de ZrO₂ dans les multicouches, influence la nature structurale des films formés.

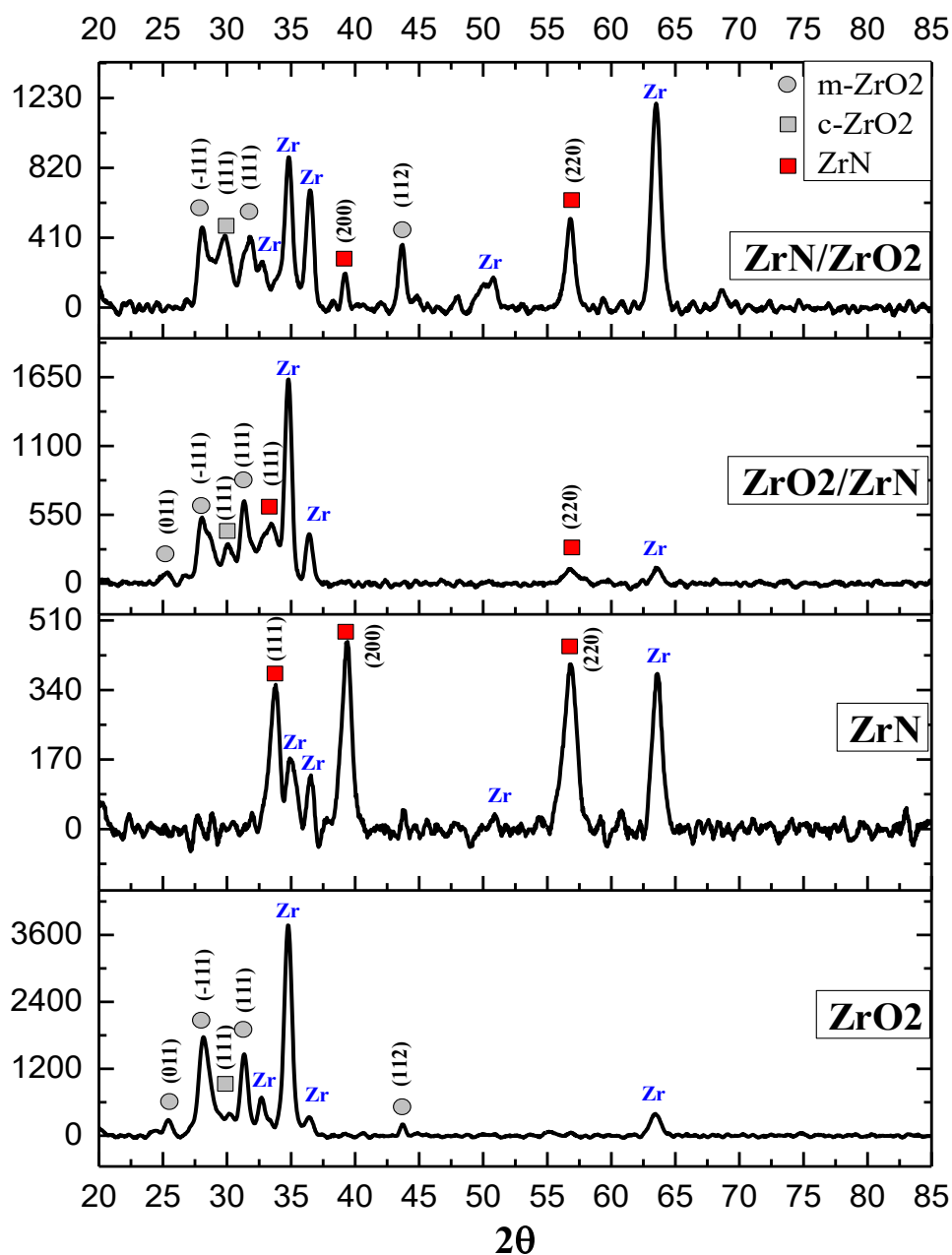


Figure III-8 Diffractogrammes des rayons X des multicouches

Les plans cristallins des différentes phases présentes dans les multicouches, identifiés sur les diffractogrammes de rayons X, sont répertoriés dans le tableau III-3 ci-dessous.

Tableau III-3 Les plans de chaque phase et leurs positions dans les diffractogrammes

	ZrO ₂ monoclinique		ZrO ₂ tétragonale		ZrN		Zr
	hkl	2θ (°)	hkl	2θ (°)	hkl	2θ (°)	2θ (°)
Zr/ZrO ₂	(011)	25.42	(111)	30.21			32.73
	(-111)	28.22					34.78
	(111)	31.39					36.45
	(112)	43.72					63.40
Zr/ZrN					(111)	33.81	34.97
					(200)	39.36	36.55
					(220)	56.81	50.91
							63.58
Zr/ZrO ₂ /ZrN	(011)	25,42	(111)	30.06	(111)	33.48	34.78
	(-111)	28.04			(220)	56.81	36.45
	(111)	31,39					63.58
Zr/ZrN/ZrO ₂	(-111)	28.14	(111)	29.82	(200)	39.25	32.73
	(111)	31.81			(220)	56.81	34.78
	(112)	43.67					36.45
							50.82
							63.52

❖ Etude structurale de Zr/ZrO₂/ZrN

Pour les multicouches Zr/ZrO₂/ZrN, l'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence simultanée des phases monoclinique et tétragonale de ZrO₂. Les pics caractéristiques de la phase monoclinique sont observés aux positions 25,42° (011), 28,04° (-111) et 31,39° (111), tandis que le pic correspondant au plan (112) à 43,72° disparaît. La phase tétragonale, quant à elle, est identifiée par un pic à 30,06° (111). Des pics typiques du nitrure de zirconium (ZrN) apparaissent également à 33,48° (111) et 56,81° (220), accompagnés de la disparition du plan (200) à 39,36°. La phase métallique α -Zr est bien représentée, avec un pic très intense à 34,8°, le plus marqué de tout le diffractogramme, ainsi que d'autres pics à 36,45° et 63,62°.

Nous observons par ailleurs un léger décalage dans certaines positions de pics, notamment pour le plan (-111) monoclinique à 28,22°, le plan (111) tétragonal à 30,21° dans le dépôt Zr/ZrO₂, et le plan (111) de ZrN à 33,81° dans le dépôt Zr/ZrN

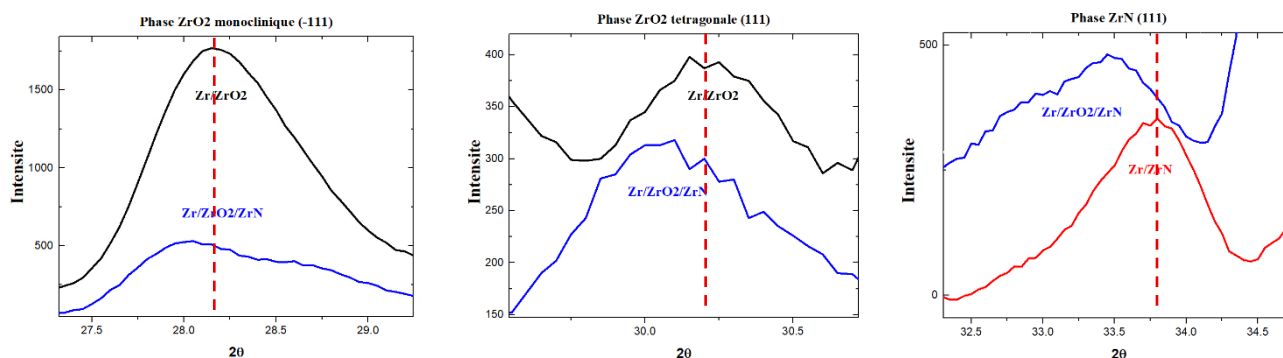


Figure III-9 La variation de la position du pic caractéristiques de ZrO₂ monoclinique et ZrN dans la multicouche Zr/ZrO₂/ZrN

Le décalage des pics dans un diffractogramme X permet de déduire l'état des contraintes résiduelles dans un film mince :

- Un décalage vers la droite (2θ plus grand) indique des contraintes de compression,
- Un décalage vers la gauche (2θ plus petit) reflète des contraintes de traction.

Cependant le tableau suivant illustre le décalage des pics dans la couche Zr/ZrO₂/ZrN

Tableau III-4 Nature des contraintes associées aux phases présentes dans la multicouche Zr/ZrO₂/ZrN, comparativement à celles observées dans les systèmes binaires Zr/ZrO₂ et Zr/ZrN

	Les phase de Zr/ZrO ₂ /ZrN décalé		
	ZrO ₂ (-111) m	ZrO ₂ (111) t	ZrN (111)
Contrainte de traction	Oui	Oui	Oui
Contrainte de compression	-	-	-

❖ Etude structurale de Zr/ZrN/ZrO₂

Dans le cas des multicouches Zr/ZrN/ZrO₂, on détecte également un mélange des phases monoclinique et tétragonale du ZrO₂. Les pics associés à la phase monoclinique apparaissent à 28,14° (-111) et 31,81° (111), tandis que le pic à 25,42° (011) disparaît et celui du plan (112) à 43,67° réapparaît. La phase tétragonale se manifeste à 29,82° (111).

Concernant ZrN, les pics sont observés à 39,25° (200) et 56,81° (220), avec la disparition du pic (111) à 33,48°. La phase α du zirconium métallique est bien présente, identifiée par des pics à 63,5° (le plus intense), 32,71°, 36,47°, 34,8° et 50,78°.

Des décalages de positions similaires sont notés pour certains plans, tels que le (-111) monoclinique à 28,22°, le (111) monoclinique à 31,39°, le (111) tétragonal à 30,21°.

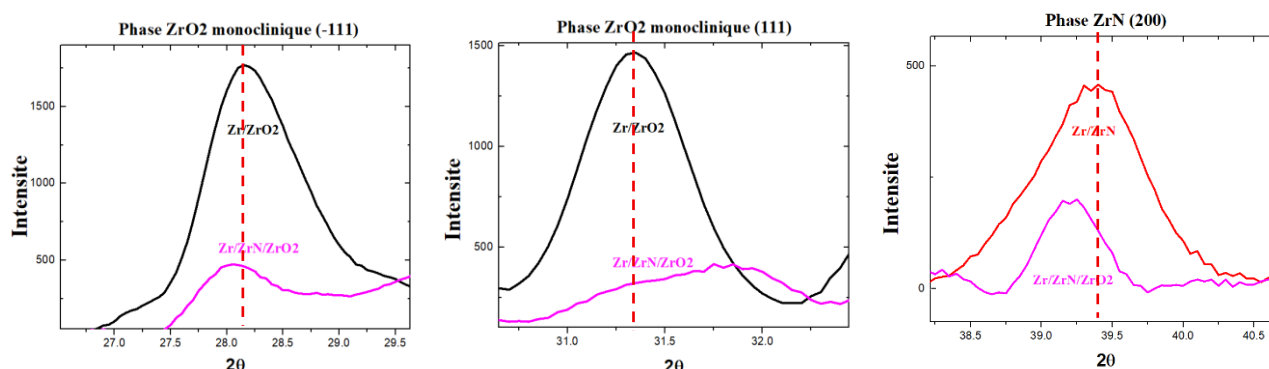


Figure III-10 La variation de la position du pic caractéristiques de ZrO₂ monoclinique et ZrN dans la multicouche Zr/ZrO₂/ZrN

Cependant le tableau suivant illustre le décalage des pics dans la couche Zr/ZrN/ZrO₂

Tableau III-5 Nature des contraintes associées aux phases présentes dans la multicouche ZrZrN//ZrO₂, comparativement à celles observées dans les systèmes binaires Zr/ZrO₂ et Zr/ZrN

	Les phase de Zr/ZrO ₂ /ZrN décalé		
	ZrO ₂ (-111) m	ZrO ₂ (111) t	ZrN (111)
Contrainte de traction	Oui	-	Oui
Contrainte de compression	-	Oui	-

Ces résultats montrent l'influence de l'architecture des multicouches sur la position et la forme des pics associés aux phases monoclinique et tétragonale du ZrO₂, ainsi qu'à la phase ZrN. Il apparaît clairement que, pour les deux configurations multicouches Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂, la valeur de 2θ du plan (-111) de la phase monoclinique du ZrO₂ est inférieure à celle observée dans le dépôt Zr/ZrO₂. En revanche, pour la phase ZrN, le plan (200) présente une position en 2θ plus élevée que celle relevée dans les deux types de multicouches.

Concernant la phase tétragonale du ZrO₂, sa position 2θ dans la multicouche Zr/ZrO₂/ZrN est inférieure à celle observée dans le dépôt Zr/ZrN. À l'inverse, la phase monoclinique du ZrO₂ correspondant au plan (111) présente dans la multicouche Zr/ZrN/ZrO₂ une position 2θ plus élevée que celle du dépôt Zr/ZrO₂. Ces décalages en 2θ peuvent être attribués aux contraintes internes présentes dans les revêtements [5].

Il est bien connu que des contraintes de compression se développent fréquemment dans les revêtements durs déposés par pulvérisation physique en phase vapeur (PVD) [9-10]. Ces

contraintes sont souvent liées à la présence de défauts ponctuels générés par le bombardement d'ions Ar^+ [5]. Ce bombardement ionique, bien que nécessaire, a pour effet d'induire ces contraintes ; cependant, il est indispensable pour obtenir une microstructure dense et non colonnaire, réduire la taille des cristallites et améliorer l'adhérence des revêtements [5].

D'après les résultats obtenus, on observe que la phase monoclinique du ZrO_2 est co-dominante, dans les deux configurations de multicouches, $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{ZrN}$ et $\text{Zr}/\text{ZrN}/\text{ZrO}_2$, avec des pics d'intensité élevée. La phase métallique du zirconium, utilisée comme couche d'accrochage, est également présente sur l'ensemble des diffractogrammes, ce résultat est conforme aux observations rapportées dans la littérature [5].

La co-dominance de ces pics intenses témoigne de la bonne cristallinité des couches riches en phase monoclinique de ZrO_2 . Cette prédominance s'explique par le fait que la phase monoclinique est la forme la plus stable du ZrO_2 à température ambiante [7].

Par ailleurs, selon H. Zeghtouf et al. [7], la variation de la tension de polarisation du substrat entre -25 V et -75 V favorise la formation d'un mélange de phases monoclinique, tétragonale et cubique du ZrO_2 . En revanche, dans notre étude, ces phases ont été obtenues sans recourir à une polarisation du substrat, ce qui montre l'efficacité de notre approche de dépôt pour le dioxyde de zirconium.

Selon Azibi et al. [5], les films obtenus sont cristallins, composés majoritairement de ZrN cubique (c- ZrN), avec une orientation préférentielle selon le plan (200) en l'absence de polarisation du substrat, ce qui est en accord avec nos résultats pour le système Zr/ZrN .

Selon Shawki et al [6], les films minces de ZrO_2 dopés au bore présentent une structure polycristalline, La taille des cristallites a été estimée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer. Tel que les faibles valeurs de microdéformation et de densité de dislocations indiquent une amélioration de la cristallinité, résultant probablement de l'effet du dopage au bore.

Les paramètres structuraux déterminés pour les quatre configurations sont présentés dans le tableau II-6

Les micro-contraintes ont été calculées après le retrait du module de Young E , obtenu à partir des essais de nanoindentation (figure III-15).

Tableau III-6 Les paramètres structuraux déterminés pour les quatre configurations

	Phase	hkl	FWHM (°)	D (nm)	d_{hkl}	$\varepsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)	σ (MPa)
Zr/ZrO₂	M – ZrO ₂	(-111)	0.84	10.2	3,17	3.54	9.6	181.74
Zr/ZrN	ZrN	(200)	0.54	16.3	2.29	2.22	3.8	146.91
Zr/ZrO₂/ZrN	M - ZrO ₂	(111)	0.49	17.5	2.85	2.06	3.3	105.76
	ZrN	(111)	0.79	11	2.68	3.29	8.3	217.72
	T - ZrO ₂	(111)	0.59	14.6	3.18	2.49	4.7	127.84
Zr/ZrN/ZrO₂	M - ZrO ₂	(-111)	0.79	10.9	2.81	3.33	8.5	170.96
	ZrN	(220)	0.64	14.8	2.997	2.45	4.6	162.13
	T - ZrO ₂	(111)	0.79	10.9	2.97	3.32	8.4	170.45

Nous constatons que les micros contraintes varient selon chaque configuration de multicouches. Ces résultats indiquent que la texture cristalline des films est fortement influencée par l'architecture de dépôt, qu'il s'agisse de Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN ou Zr/ZrN/ZrO₂. Afin de confirmer ces observations, le coefficient de texture $P(hkl)_i$ a été calculé selon la méthode de Harris, permettant de déterminer les orientations préférentielles propres à chaque structure

$$P(hkl)_i = \frac{\frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)}}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_i^n \frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)}}$$

Où :

- $I(hkl)_i$: Intensité du pic de diffraction mesurée pour le plan (hkl) dans l'échantillon.
- $I_0(hkl)$: Intensité de ce même pic dans le fichier JCPDS (ou base de données standard pour un matériau non texturé).
- n : Nombre total de plans considérés dans le calcul

Après avoir calculé les paramètres structuraux, en particulier les microcontraintes pour chaque échantillon, nous constatons que le dépôt de ZrO_2 sur ZrN favorise une croissance plus homogène. Cette homogénéité s'explique par une réduction des contraintes internes à l'interface, avec une microcontrainte mesurée à 170,96 MPa, nettement inférieure à celle observée dans le cas inverse (ZrN sur ZrO_2), où elle atteint 217,72 MPa.

Tableau III-7 Coefficients de texture des différentes phases existantes dans chaque échantillon

	Phase	Plan hkl	Coefficient de texture
Zr/ZrO₂	M – ZrO ₂	(-111)	0.95
		(111)	1.05
Zr/ZrN	ZrN	(111)	0.65
		(200)	0.96
		(220)	1.4
Zr/ZrO₂/ZrN	M - ZrO ₂	(-111)	0.75
		(111)	1.25
	ZrN	(111)	1.33
		(220)	0.67
Zr/ZrN/ZrO₂	M - ZrO ₂	(-111)	0.19
		(111)	0.23
		(112)	2.58
	ZrN	(200)	0.38
		(220)	1.62

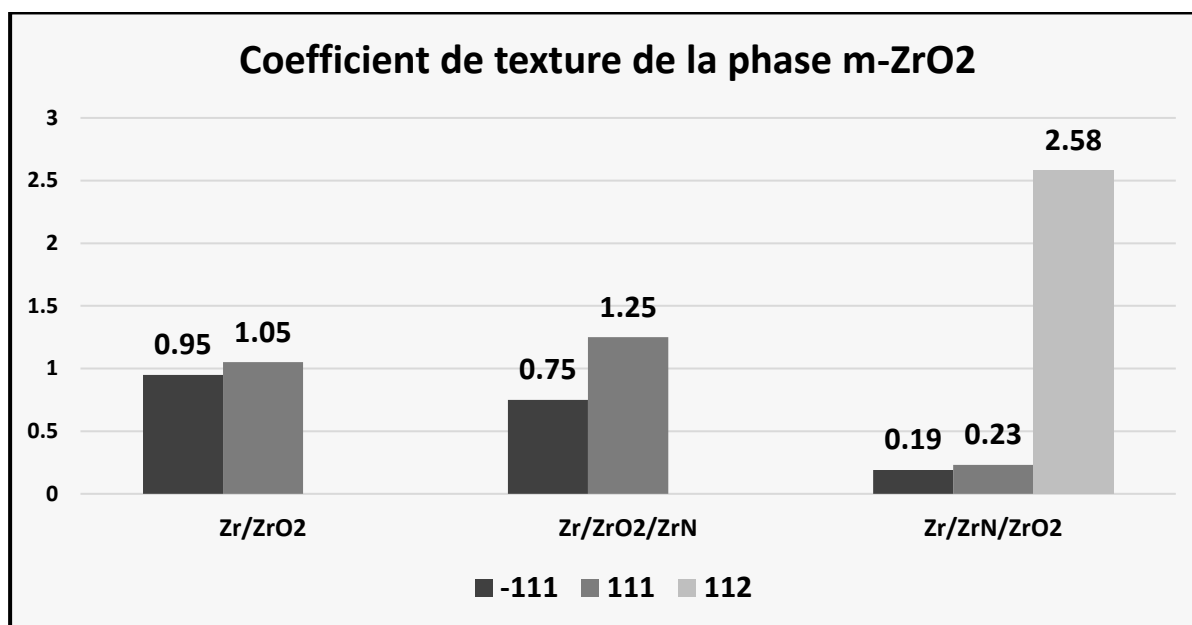


Figure III-11 Coefficient de texture de la phase monoclinique de ZrO₂ présente dans chaque modèle

On observe que le coefficient de texture $TC_{(111)}$ est supérieur à $TC_{(-111)}$ pour les films Zr/ZrO₂, Zr/ZrO₂/ZrN. En revanche, pour le film Zr/ZrN/ZrO₂, le $TC_{(112)}$ présente une valeur plus élevée et absent dans les trois autres multicouches. Cela indique que, pour la phase monoclinique de ZrO₂, la croissance cristalline privilégiée s'effectue selon le plan (111) dans les films Zr/ZrO₂ et Zr/ZrO₂/ZrN, tandis qu'elle s'oriente selon le plan (112) dans le cas de Zr/ZrN/ZrO.

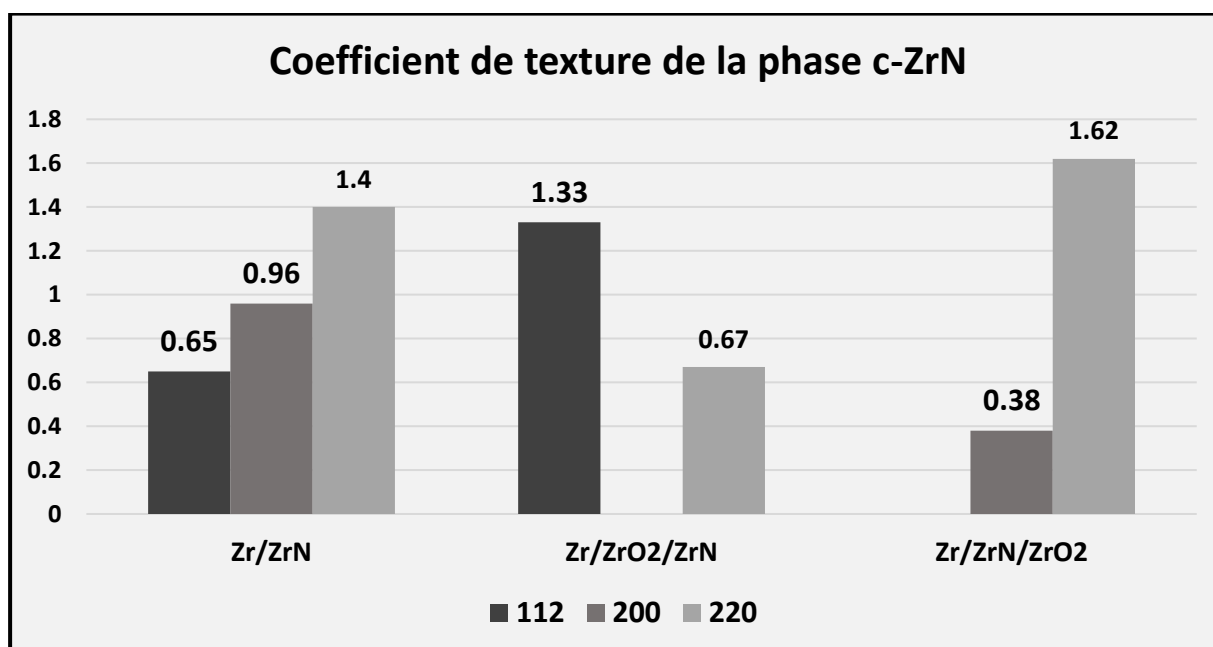


Figure III-12 Coefficient de texture de la phase ZrN présente dans chaque modèle

Il apparaît que, dans les dépôts Zr/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂, le coefficient de texture $TC_{(220)}$ est nettement supérieur à ceux des plans (200) et (112), ce dernier étant d'ailleurs absent dans le cas du dépôt Zr/ZrN/ZrO₂. Cela traduit une orientation préférentielle selon le plan (220). En revanche, pour le dépôt Zr/ZrO₂/ZrN, c'est le plan (112) qui présente le coefficient de texture le plus élevé, indiquant qu'il constitue l'orientation dominante, d'autant plus que le plan (200) n'y est pas observé

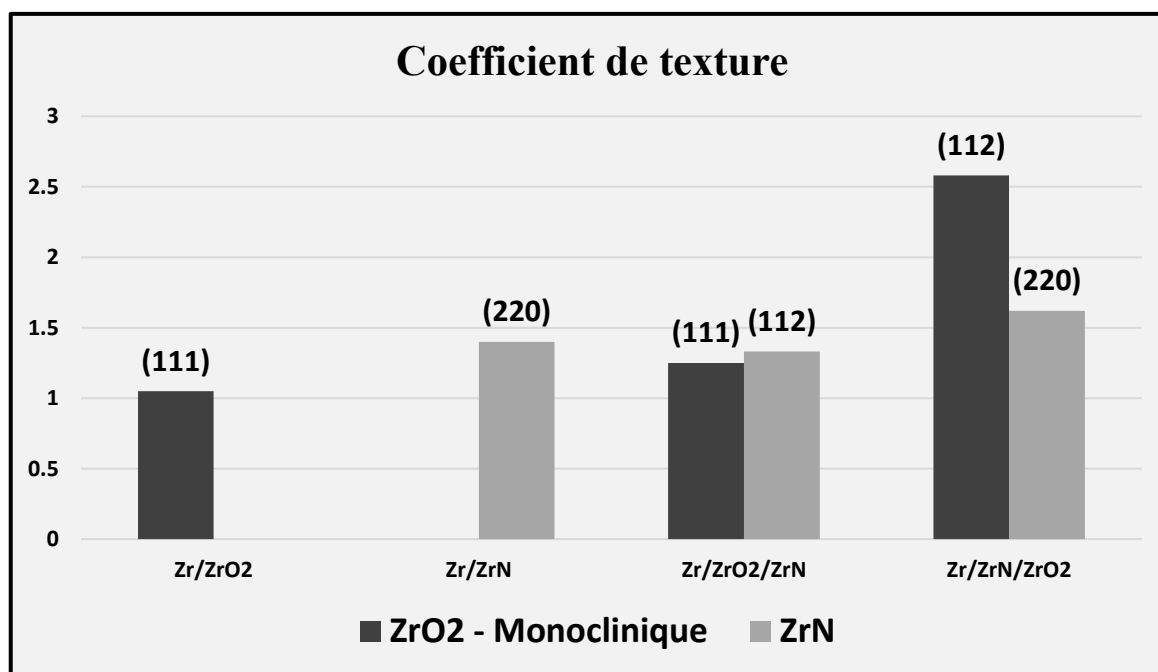


Figure III-13 Coefficient de texture de la phase monoclinique de ZrO₂ et ZrN présente dans chaque modèle

Le coefficient de texture (TC) d'un plan cristallin donné permet d'évaluer la tendance préférentielle de croissance dans cette direction. Une déviation par rapport aux intensités standards d'un échantillon aléatoire indique une orientation préférentielle. L'épaisseur du film influence directement la texture du matériau en croissance. Ainsi, la texture cristalline a un impact significatif sur les propriétés structurales et photoélectriques du matériau, et par conséquent sur la performance et la fiabilité des dispositifs réalisés [11].

La variation des coefficients de texture pour l'ensemble des films est illustrée dans la Figure III-13. Une valeur de $TC(hkl) > 1$ indique une forte orientation préférentielle le long de l'axe C ce qui est cohérent avec notre étude car tous les coefficients de texture présentent une valeur supérieure à 1, observée dans les quatre modèles étudiés. L'augmentation de la texture résulte

d'un équilibre entre les processus cinétiques et thermodynamiques, en particulier entre la minimisation de l'énergie de surface et le flux d'atomes incident lors du dépôt.

Selon Yaqing Wang et al [11], au cours du procédé de pulvérisation, l'augmentation progressive de la température du substrat fournit aux atomes déposés une énergie cinétique additionnelle. Cette énergie thermique favorise la mobilité des atomes à la surface du substrat, ce qui encourage la croissance cristalline selon certains plans spécifiques, Dans notre travail, le plan (111) est favorisé pour le système Zr/ZrO₂, tandis que le plan (220) est prédominant pour Zr/ZrN. Dans le cas du multicouche Zr/ZrO₂/ZrN, deux plans privilégiés sont observés : le plan (111) pour la phase monoclinique ZrO₂ et le plan (112) pour ZrN. Enfin, dans le système multicouche Zr/ZrN/ZrO₂, les plans (112) pour la phase ZrO₂ monoclinique et (220) pour ZrN sont également dominants.

Des résultats similaires ont été rapportés par Auger *et al* [12], qui ont observé que le plan (111) est privilégié en présence d'une forte concentration d'azote dans le mélange gazeux.

Afin de confirmer les résultats issus de la diffraction des rayons X, nous avons examiné la même série de couches par spectroscopie Raman. Cette méthode optique, fondée sur la diffusion inélastique de la lumière, apporte des informations détaillées sur la structure cristalline et la nature des liaisons chimiques. Elle consiste à détecter les photons diffusés après l'interaction d'un faisceau monochromatique, généralement laser, avec l'échantillon, révélant ainsi les états vibratoires et rotationnels transitoires des molécules.

Les couches obtenues sont composées de ZrO_2 et de ZrN , déposés sur une sous-couche d'accrochage en zirconium métallique. Le dioxyde de zirconium peut cristalliser sous trois phases principales : cubique (c- ZrO_2), tétragonale (t- ZrO_2) et monoclinique (m- ZrO_2). La théorie des groupes permet de prédire les modes vibratoires caractéristiques propres à chacune de ces structures :

- Phase cubique (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) : un seul mode actif en Raman et un seul mode actif en infrarouge sont attendus.
- Phase tétragonale (groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{nmc}$) : six modes actifs en Raman, trois en infrarouge, ainsi qu'un mode inactif en infrarouge.
- Phase monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$) : dix-huit modes actifs en Raman et quinze modes en infrarouge sont prédits.

Le nitrure de zirconium ZrN cristallise dans un système cubique, adoptant une structure de type chlorure de sodium NaCl . Dans une structure parfaite de type NaCl , chaque ion est situé sur un site de symétrie d'inversion, ce qui rend théoriquement impossible l'observation des modes Raman du premier ordre, conformément aux règles de sélection. Toutefois, la présence de défauts même dans une composition proche de la stœchiométrie ZrN notamment les lacunes d'azote (N), entraîne une rupture de la symétrie cristalline et des règles de sélection. Cela permet ainsi l'apparition de bandes Raman du premier ordre dans le spectre.

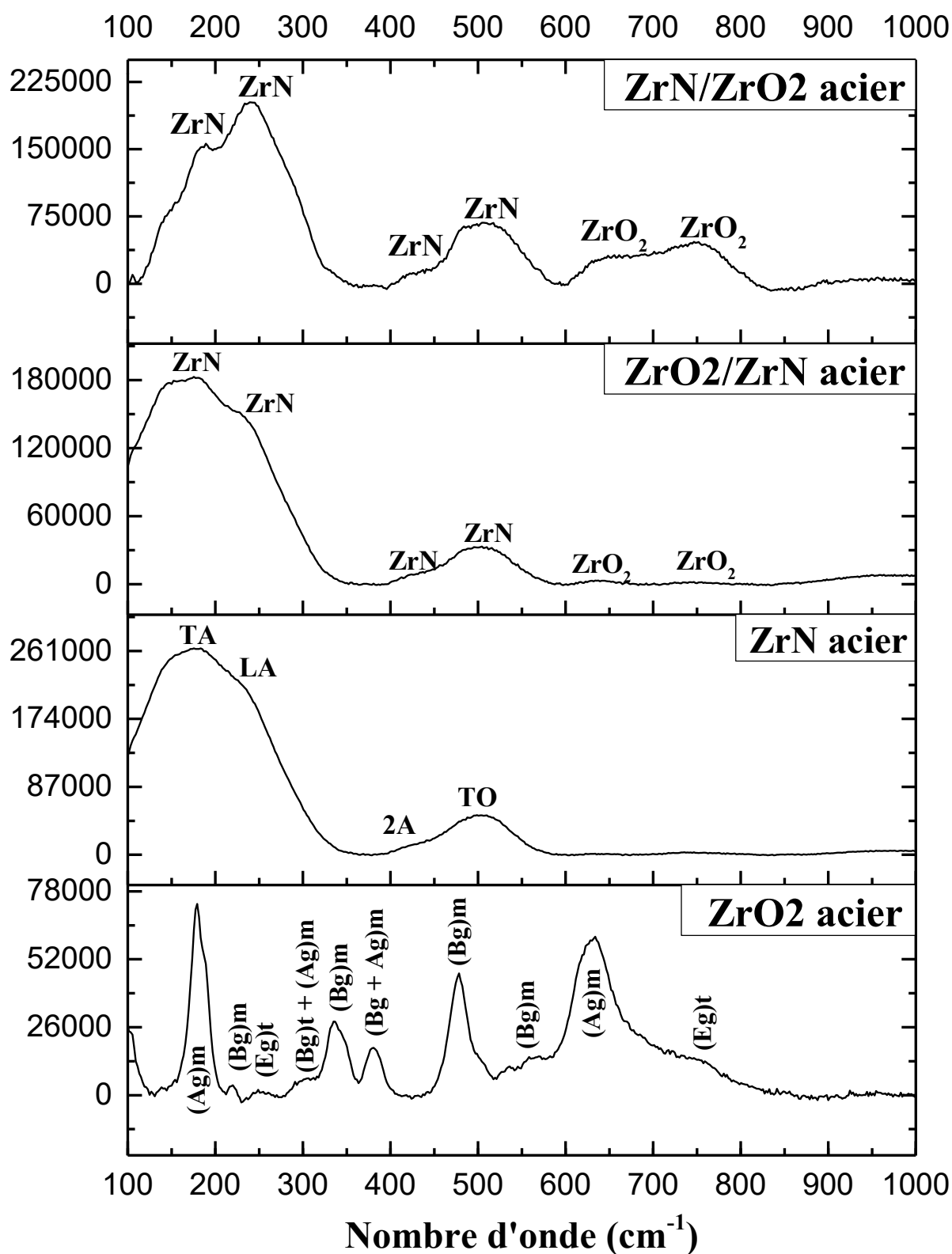


Figure III-14 Spectre Raman des multicouche

Les spectres Raman obtenus dans le cadre de travail confirment la présence de toutes les couches composant les multicouches d'oxydes et de nitrures.

Les spectres Raman des échantillons Zr/ZrO₂ ont été comparés à ceux obtenus par Le Duc Hul et al [13], qui ont étudié la structure et la composition de phase de films minces de ZrO₂ déposés par pulvérisation cathodique RF à partir d'une cible de ZrO₂. Leurs spectres ont été confrontés à ceux de poudres de ZrO₂ tétragonale (t-ZrO₂) et monoclinique (m-ZrO₂), confirmant la présence de ces phases dans les films étudiés.

D'après les spectres Raman des modèles Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂, on observe que ces trois structures présentent une forme de spectre très similaire dans les quatre premiers modes de vibration, à savoir :

- Le mode acoustique transverse TA à 176,6 cm⁻¹,
- Le mode acoustique longitudinal LA à 241,05 cm⁻¹,
- Le mode non dégénéré 2A à 443,42 cm⁻¹,
- Et le mode optique transverse TO à 505,07 cm⁻¹.

Ces modes sont caractéristiques de la phase ZrN, ce qui confirme la présence de cette phase dans les structures multicouches concernées, comme l'ont également observé Azibi et al [5].

Cependant, à partir de ces quatre premiers modes, des différences apparaissent. Nous notons dans les spectres de Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂ l'apparition de deux modes Raman supplémentaires à faibles intensités dans le premier, mais bien marqués dans le second :

- Le mode (Ag)m à 633,84 cm⁻¹,
- Le mode (Eg)t à 751,57 cm⁻¹.

Ces modes sont liés à la phase ZrO₂ et leur intensité plus élevée dans le Zr/ZrN/ZrO₂ s'explique par la présence de ZrO₂ en tant que couche externe. D'ailleurs, le spectre de Zr/ZrO₂ présente d'autres modes caractéristiques de la zircone monoclinique et tétragonale, localisés à 179,87 ; 219,09 ; 305,79 ; 336,75 ; 382 ; 479,02 ; 532,69 ; 633,84 et 751,57 cm⁻¹, en accord avec les résultats de Zegtouf *et al* [7].

Tableau III-8 Les modes de vibration identifiés dans les quatre modèles ainsi que leur position

Mode de vibration	Les dépôts des couches			
	Zr/ZrO ₂	Zr/ZrN	Zr/ZrO ₂ /ZrN	Zr/ZrN/ZrO ₂
A_g	179.87 m 188.13 m 305.79 m 382 m 633.84 m		633.84 m	633.84 m
B_g	219.09 m 305.79 t 336.75 m 382 m 479.02 m 532.69 m			
E_g	751.57 t		751.57 t	751.57 t
TA		176.6	176.6	176.6
2A		443.42	443.42	443.42
TO		505.07	505.07	505.07
LA		241.05	241.05	241.05
LO		635.75 742,06	640.96 752.78	655.79

Tableau III-9 Les fréquences, les modes de symétries et les structures cristallines correspondantes aux couches de ZrO₂ rapportées dans d'autres travaux (m: monoclinique ZrO₂, t: tetragonale ZrO₂).

Symetrie de vibration	Notre travail	H.Zegtouf et al [7]	Lê Đức Huy [13]	D.Simeone et al [15]	M.Ishigame et al [14]	T.Hirata et al
A_g		148 t	102	100	115	115
B_g	179.87	178 m	180	178	183	
A_g	188.13		192	191	193	183
						193
B_g	219.09		224	222	221	221
E_g	252.12 t		272	272	272	
A_g	305.79		307	305	297	297
B_g	336.75	334 m	335	333	323	323
A_g			348	347	334	334
A_g + B_g	382	370 m	383	387	392	392
A_g	479.02	476 m	476	476	476	476
B_g			501	503	500	500
B_g	532.12		537	536	534	534
A_g			558	559	554	554
B_g			616	615	605	605
A_g	633.84	632 m	638	637	625	625
B_g						726
E_g	735.06					
E_g		767 t				

Tableau III-10 Les modes de vibration caractéristiques du ZrN rapportés dans la littérature

	TA	LA	2A	TO	LO
Azibi et al [5]	149.4	252.1	402.0	490.7	538.3
C.Constable et al [16]	173	241	424	473	580
W. Spengler [17]	160	260	325	460	560

III.3 Applications

III.3.1 Nanoindentation

Les propriétés mécaniques des revêtements multicouches ont été analysées par nanoindentation. Les tests ont été réalisés sur les multicouches déposées en appliquant une charge maximale de 5 mN, avec une vitesse de 2 mN/min et une pause de 10 secondes avant la décharge. Pour les couches minces, il est généralement admis que la profondeur d'enfoncement ne doit pas excéder 10 % de l'épaisseur du dépôt, afin d'éviter que les propriétés mécaniques des substrats n'influencent celles des couches minces. Les résultats se présentent sous forme de courbes charge-profondeur illustrant le cycle charge-décharge, comme montré dans la figure III.15.

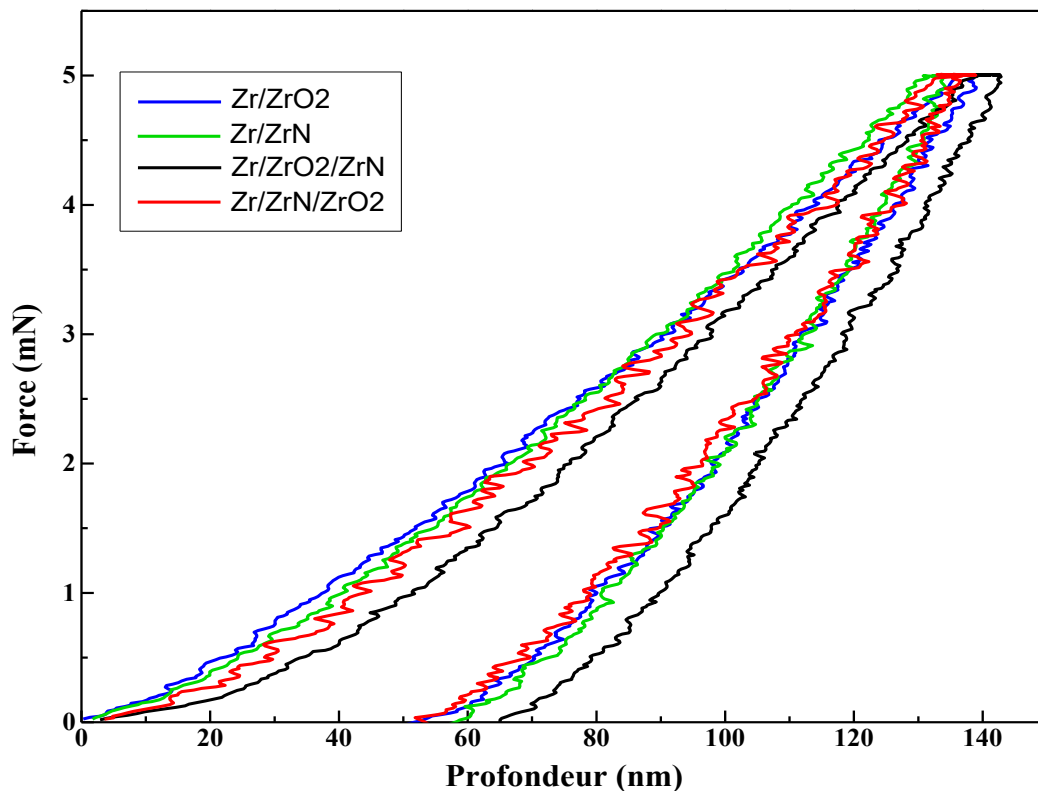


Figure III-15 Courbe charge décharge de la nano indentation pour les différents multicouches

D'après les courbes force-profondeur (Figure III-15), les multicouches présentent des comportements mécaniques très similaires, avec des allures quasi identiques pour les systèmes Zr/ZrO₂, Zr/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂. En effet, ces courbes de déplacement de charge enregistrées pendant l'indentation montrent que les réponses de tous les échantillons sont continuées et cohérentes sans discontinuité pendant le chargement ou le déchargement. Toutefois, on observe

un léger décalage vers la droite de la courbe correspondant à la multicouche Zr/ZrO₂/ZrN, suggérant une résistance légèrement plus faible par rapport aux autres.

La dureté (H), le module de Young (E) et la pénétration maximale d'indentation obtenus à partir des courbes de chargement/déchargement sont donnés sur le Tableau III-11.

Tableau III-11 dureté (H), le module de Young (E) et la pénétration maximale d'indentation des différentes multicouches

	Dureté H (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Pénétration maximale (nm)
Acier 316L	2.68	193	-
Zr/ZrO ₂	10.06	102.68	55.78
Zr/ZrN	9.97	112.86	58.86
Zr/ZrO ₂ /ZrN	9.32	102.94	66.45
Zr/ZrN/ZrO ₂	10.62	99.79	53.66

Les essais de nano-indentation réalisés sur les différents échantillons multicouches ont permis de caractériser finement leur comportement mécanique. Nous notons que la dureté des multicouches est supérieure à celle de l'acier 316L. En comparaison avec l'acier inoxydable 316L, dont la dureté est de 2,6 GPa et le module d'Young autour de 193 GPa, ces revêtements multicouches présentent une amélioration significative en termes de résistance à la déformation, tout en conservant une rigidité modérée favorable à des applications biomédicales ou tribologiques. En effet, les duretés mesurées varient entre 9,32 GPa et 10,62 GPa, avec des valeurs de module d'élasticité comprises entre 99,79 GPa et 112,86 GPa. L'échantillon Zr/ZrN/ZrO₂ présente la dureté la plus élevée (10,62 GPa) combinée à une pénétration maximale plus faible (53,66 nm), traduisant une meilleure résistance à la déformation plastique. En comparaison, l'échantillon Zr/ZrO₂/ZrN affiche la dureté la plus faible (9,32 GPa) avec une pénétration maximale plus importante (66,45 nm), traduisant une résistance mécanique plus modérée. L'échantillon Zr/ZrO₂ offre un bon compromis avec une dureté de 10,06 GPa et un module d'Young de 102,68 GPa, tandis que Zr/ZrN se distingue par son module d'élasticité élevé (112,86 GPa), bien qu'ayant une dureté légèrement inférieure.

Il est bien établi que la taille des grains influence significativement la dureté ainsi que d'autres propriétés mécaniques, tant dans les matériaux massifs que dans les revêtements. Pour les matériaux nanostructurés, cette relation est décrite par l'effet Hall–Petch, selon lequel la dureté augmente à mesure que la taille des cristallites diminue [5].

Cet effet, qui relie la limite conventionnelle d'élasticité ou la dureté à la taille des grains, s'exprime par l'équation suivante :

$$H = H_0 + k \cdot L^{-1/2}$$

Où H représente la dureté du matériau, H_0 celle du monocristal, k une constante positive propre au matériau, et L la taille moyenne des cristallites.

La dureté et le module de Young sont influencés par plusieurs facteurs, notamment la structure cristalline, la taille des grains et les contraintes résiduelles. Ces paramètres sont en accord avec les résultats obtenus concernant la taille des grains des échantillons. En effet, les systèmes Zr/ZrO₂ et Zr/ZrN/ZrO₂ présentent des tailles de grains similaires, respectivement de 10,2 nm et 10,9 nm. De même, les multicouches Zr/ZrN et Zr/ZrO₂/ZrN présentent également des tailles proches, soit 16,3 nm et 17,5 nm. Cette similitude s'explique par la nature identique de la dernière couche dans chaque couple.

Il est également observé que les multicouches Zr/ZrO₂ et Zr/ZrN/ZrO₂, qui possèdent les plus petites tailles de grains, présentent les valeurs de dureté les plus élevées, en particulier Zr/ZrN/ZrO₂ qui atteint 10,62 GPa. À l'inverse, le système Zr/ZrO₂/ZrN, ayant les grains les plus gros (17,5 nm), affiche la dureté la plus faible, soit 9,32 GPa. Ces résultats confirment la corrélation inverse entre la taille des cristallites et la dureté.

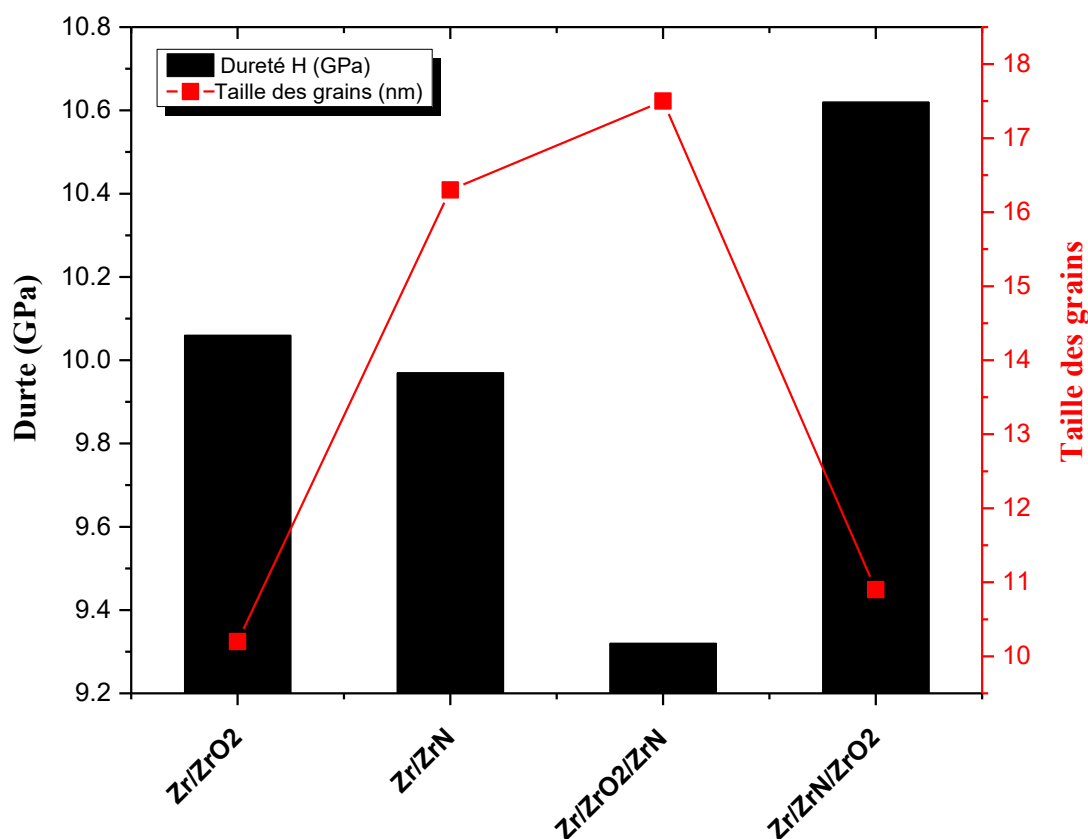


Figure III-16 Variation de la dureté et de la taille des cristallites des différents multicouches

Il est bien établi que l'usure ne dépend pas uniquement de la dureté des matériaux. Oberle [18] a proposé un paramètre clé, l'indice de plasticité (H/E^*), considéré comme un indicateur pertinent de la capacité du revêtement à résister à la déformation élastique en contact de surface. Une valeur élevée de ce rapport est généralement associée à une meilleure résistance du revêtement aux dommages dus à l'usure.

De plus, le rapport H^3/E^2 est un bon indicateur de la résistance à la déformation plastique, une caractéristique mécanique importante pour le matériau déposé. Ce rapport reflète la capacité du matériau à résister à la pénétration sous charge et à répartir cette charge dans le volume de la couche. En effet, plus ce rapport est élevé, plus le revêtement est capable de supporter des charges sans subir de déformation irréversible. Ainsi, une valeur faible de E^* peut être avantageuse car elle permet une répartition plus large des contraintes le cas de Zr/ZrN comme illustrée dans le tableau III-12, bien que cette approche entre en contradiction avec la mécanique linéaire-élastique de la rupture, qui préconise un module élevé pour limiter la propagation des fissures [5, 19-20].

Tableau III-12 les valeurs de rapports H/E^2 , H^3/E^2 et H/E^* pour les différentes multicouches

	Module d'élasticité effectif E^* (GPa)	H/E^2 (GPa)* 10^{-4}	H^3/E^2 (GPa)	H/E^*
316L	-	0.7	0.0005	-
Zr/ZrO ₂	112.84	9.54	0.097	0.089
Zr/ZrN	124.03	7.83	0.078	0.080
Zr/ZrO ₂ /ZrN	113.12	8.80	0.076	0.082
Zr/ZrN/ZrO ₂	109.66	10.66	0.120	0.097

Les échantillons de cette étude présentent des valeurs de rapports H/E^2 , H^3/E^2 et H/E^* très intéressants (figure III.17). Les rapports H/E^2 et H^3/E^2 observés sont nettement plus élevés que ceux de 316L ($H/E^2 \approx 0.7$; $H^3/E^2 \approx 0,0005$), ce qui suggère une meilleure résistance à l'usure et à l'endommagement.

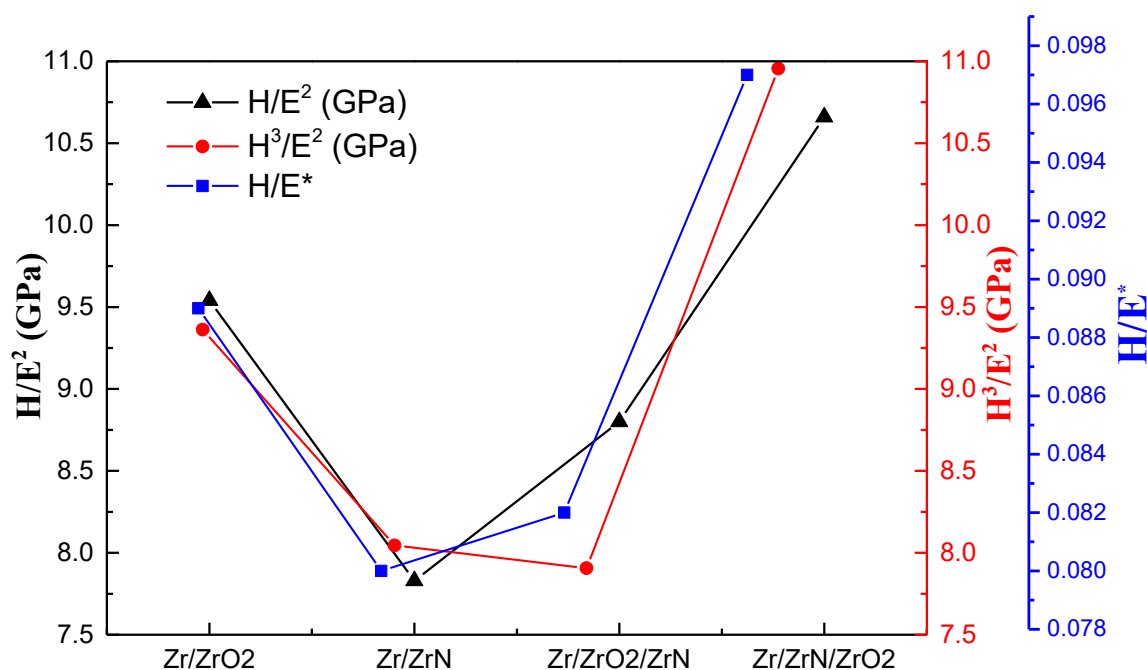


Figure III-17 Les courbes de rapports H/E^2 , H^3/E^2 et H/E^*

L'analyse des valeurs des rapports H/E^2 , H^3/E^2 et H/E^* met en évidence que l'échantillon Zr/ZrN/ZrO₂ présente les performances mécaniques les plus élevées parmi les quatre

échantillons étudiés, avec des valeurs respectives de 10,66 GPa, 0,12 GPa et 0,097. Ces résultats indiquent que son architecture multicouche contribue efficacement à renforcer la résistance à la déformation plastique et à améliorer la résistance à l'usure. En revanche, l'échantillon Zr/ZrN affiche les valeurs les plus faibles (7,83 GPa, 0,078 GPa et 0,08), ce qui en fait le matériau le moins performant en termes de résistance à l'usure dans cette étude comparative. Nous notons aussi que les valeurs obtenues pour H3/E2 dans ce travail, sont proches des valeurs habituellement obtenues pour les matériaux covalents durs comme le WC, TiC, CrN, ZrC, B4C ($0.02 \leq H3/E2 \leq 0.33$; 0.91 GPa étant la valeur la plus importante pour le diamant) [21].

III.3.2 Test électrochimique

Afin d'évaluer l'efficacité des revêtements multicouches élaborés dans cette étude, des tests de polarisation électrochimique ont été réalisés en milieu physiologique simulé, à savoir la solution de SBF, largement utilisée pour simuler le plasma extracellulaire humain en raison de sa composition ionique proche des fluides corporels [1]. L'objectif de ces essais est de caractériser le comportement à la corrosion des revêtements déposés sur le substrat en acier inoxydable 316L, matériau biomédical de référence pour les implants orthopédiques.

Les mesures de polarisation ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat et analysées avec le logiciel NOVA, qui a permis de tracer les courbes de polarisation potentiodynamique et d'extraire les paramètres de Tafel par ajustement linéaire des pentes anodique (ba) et cathodique (bc). Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.18.

L'allure de ces courbes de polarisation potentiodynamique $\text{Log } i=f(E)$ est la même pour tous les échantillons étudiés.

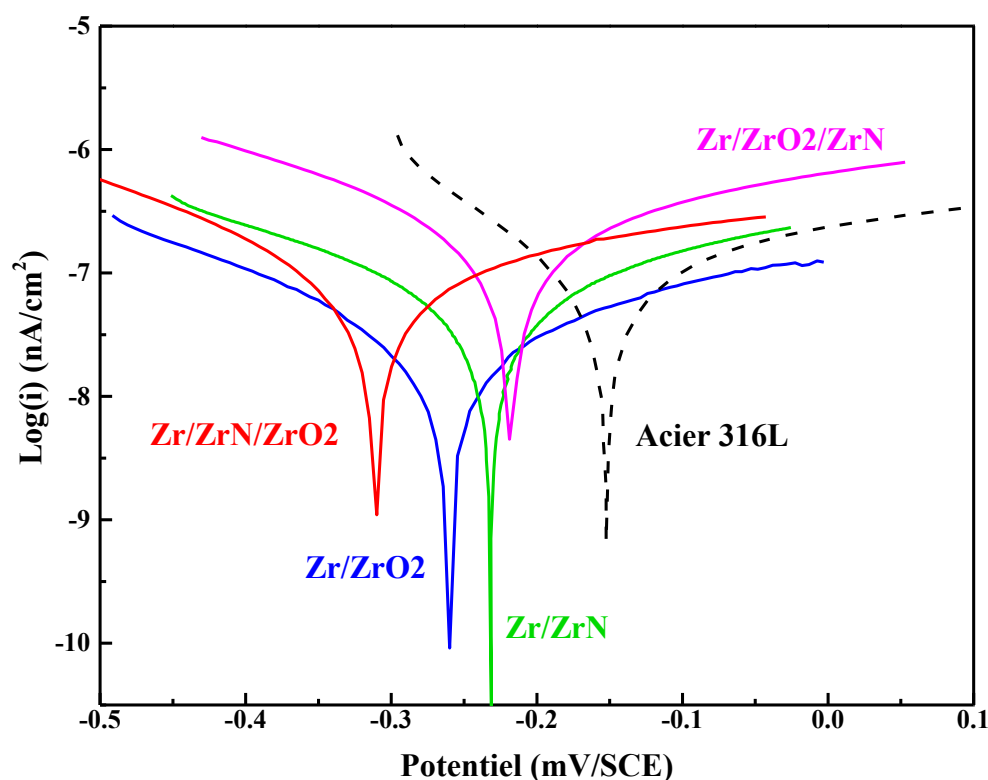


Figure III-18 les courbes de polarisation de l'acier inoxydable et les multicouches dans la solution SBF.

Cependant, nous remarquons un déplacement des courbes relatives aux multicouches vers les potentiels les plus négatifs. Ce déplacement suggère qu'il existe une formation de produits de corrosion à la surface de l'échantillon [22]. On note aussi un accroissement continu

des densités de courant au fur et à mesure que le potentiel est augmenté, jusqu'à ce qu'une rupture brusque de la couche déposée ait lieu, cela se traduit par un passage continu des cations métalliques dans la solution SBF.

Ces paramètres ont permis de calculer les courants de corrosion (I_{corr}), les potentiels de corrosion (E_{corr}), ainsi que les résistances de polarisation (R_p) et les taux de corrosion (en nm/an) à partir des équations de Stern-Geary [23]. La porosité des films a été estimée à partir de la méthode décrite par Mansfeld et al. [24], basée sur la comparaison des résistances de polarisation des échantillons revêtus et non revêtus.

La figure ci-dessus représente les courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés. Le tableau suivant résume les principaux paramètres électrochimiques :

Tableau III-13 Les principe paramètre des différents multicouches et l'acier AISI 316L référence

Les multicouches	Taux de corrosion (nm/y)	Résistance de la polarisation R_p (M Ω)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	b_a (mV)	b_c (mV)	Porosité	Efficacité de protection (%)
AISI 316L (Reference)	295.3	0.42	-0.152	25.4	49.97	50.37	--	--
Zr/ZrO ₂	121.4	0.20	-0.26	10.5	63.47	201.57	2.09	58.66
Zr/ZrN	10.2	1.00	-0.213	0.9	4.37	3.70	0.41	96.46
Zr/ZrO ₂ /ZrN	109	0.37	-0.213	9.4	13.86	19.35	1.12	62.99
Zr/ZrN/ZrO ₂	46.1	0.87	-0.311	3.97	18.68	13.72	0.47	84.37

L'analyse des résultats électrochimiques met en évidence l'impact significatif de l'architecture multicouche sur le comportement à la corrosion des revêtements appliqués sur l'acier inoxydable 316L couramment utilisé dans les implants médicaux. Le matériau de référence (316L non revêtu) présente un taux de corrosion élevé (295,3 nm/an) et une faible résistance de polarisation (0,42 M Ω), traduisant une vulnérabilité importante face à un environnement corrosif.

En revanche, le revêtement Zr/ZrN se distingue clairement avec un taux de corrosion extrêmement faible (10,2 nm/an), une résistance de polarisation élevée (1 M Ω) et un courant de corrosion minimal (0,9 nA). Ces résultats témoignent d'une barrière très efficace contre la pénétration d'électrolyte, en partie grâce à sa faible porosité (0,41) et une efficacité de protection atteignant 96,46 %. La configuration Zr/ZrN/ZrO₂ arrive en deuxième position en termes de

performance, avec une bonne stabilité électrochimique, un taux de corrosion faible (46,1 nm/an), et une efficacité protectrice de 84,37 %.

En revanche, les multicouches Zr/ZrO₂ et Zr/ZrO₂/ZrN, montrent des résultats nettement moins favorables. Leur porosité plus élevée (jusqu'à 2,09 pour Zr/ZrO₂) laisse supposer une structure plus perméable aux agents corrosifs, ce qui se traduit par des taux de corrosion plus importants (121,4 et 109 nm/an respectivement) et une efficacité de protection plus faible.

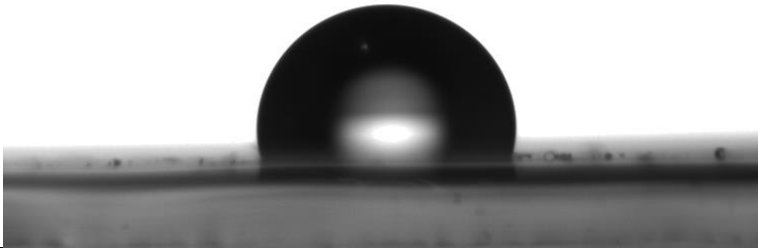
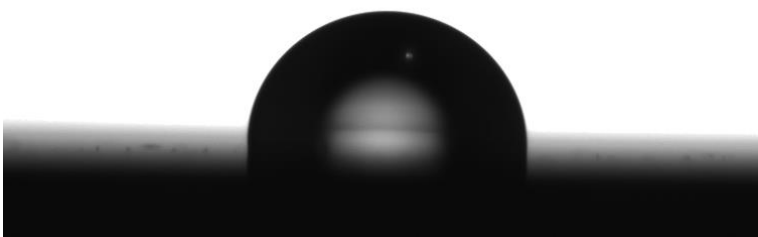
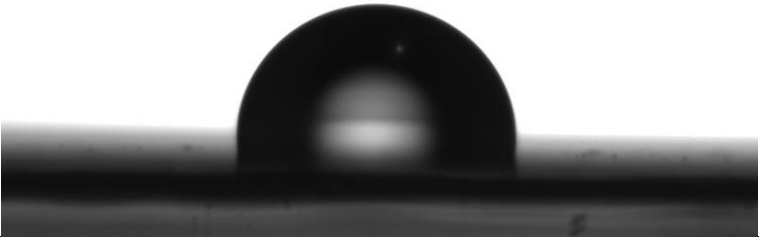
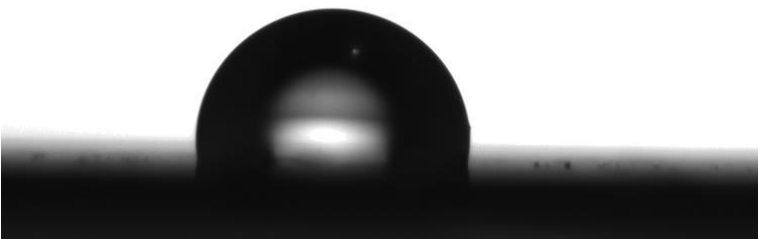
Ces résultats démontrent que la position du ZrN en couche supérieure est déterminante pour optimiser la résistance à la corrosion, grâce à sa nature dense, faiblement poreuse et chimiquement stable. L'optimisation de l'empilement des couches dans les systèmes multicouches est donc essentielle pour assurer une protection durable des implants ou dispositifs métalliques exposés à des milieux agressifs, en particulier dans le domaine biomédical.

Outre la résistance à la corrosion, un autre paramètre clé dans l'évaluation des revêtements destinés aux applications biomédicales est la mouillabilité, car elle influence fortement l'interaction avec les fluides biologiques, l'adhésion cellulaire et la bio-intégration des implants. Ainsi, une étude approfondie de l'angle de contact permet de mieux comprendre le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces, en lien direct avec la nature chimique et la topographie des couches déposées.

III.3.3 Test de mouillabilité

Les angles de contact (AC), observés sur les différents échantillons sont présentés dans les images instantanées de le tableau III-14. L'angle de contact (ou de mouillage) est une mesure de l'aptitude d'un liquide à mouiller une surface solide. Un angle de contact $AC > 90^\circ$ (angle élevé) est interprété comme un mouillage défavorable : le liquide minimise alors le contact avec la surface, formant une goutte compacte. Les surfaces ayant un $AC > 90^\circ$ sont classées comme hydrophobes, car elles présentent une faible mouillabilité, une faible adhérence et une faible énergie de surface libre. À l'inverse, lorsque l' $AC < 90^\circ$, la surface est considérée comme hydrophile.

Tableau III-14 Angle de contact de la mouillabilité

Dépôt sur verre	Angle (°)	Image
Zr/ZrO ₂	101.3	
Zr/ZrN	97.7	
Zr/ZrO ₂ /ZrN	95.5	
Zr/ZrN/ZrO ₂	96.6	

Des tests de mouillabilité ont été réalisés afin d'évaluer l'angle de contact de l'eau sur différentes structures multicouches à base de zirconium. Tous les échantillons présentent un comportement hydrophobe avec des angles supérieurs à 90°. L'échantillon Zr/ZrO₂ montre l'angle de contact le plus élevé (101,3°), correspondant à une surface plus hydrophobe. Il présente également une faible épaisseur (903 nm) et un diamètre de colonnes relativement réduit (245,7 nm), ce qui pourrait favoriser une meilleure uniformité de la surface. En comparaison, l'échantillon Zr/ZrN, plus épais (1722,1 nm) et caractérisé par de larges colonnes (509,4 nm), présente un angle de contact légèrement inférieur (97,7°), suggérant que l'augmentation du

diamètre des colonnes et de la rugosité n'améliore pas systématiquement l'hydrophobie. Les structures multicouches Zr/ZrO₂/ZrN (95,5°) et Zr/ZrN/ZrO₂ (96,6°) affichent une hydrophobie modérée. Notamment, Zr/ZrN/ZrO₂ combine une épaisseur intermédiaire (1233,4 nm) à un diamètre de colonnes plus faible (276,4 nm), tandis que Zr/ZrO₂/ZrN présente un diamètre plus grand (487,6 nm), ce qui pourrait expliquer la légère différence d'angle de contact. Ces résultats montrent que l'ordre de dépôt, l'épaisseur des couches et la morphologie de surface influencent fortement la mouillabilité.

D'après A. Mendez-Lopez et al [25], la diminution des angles de contact observée avec l'élévation de la température serait principalement attribuée à la variation de la tension superficielle de l'eau. Par ailleurs, l'augmentation de la taille des cristallites, l'accroissement des lacunes d'oxygène ainsi que la rugosité de la surface contribueraient à favoriser la transition du ZrO₂ d'un comportement faiblement hydrophile vers une hydrophilie plus marquée.

Swathi Naidu Vakamulla Raghu et Manuela Sonja Killian [26] ont mené une étude démontrant qu'il est possible de fabriquer des nanotubes de ZrO₂ par anodisation électrochimique, et de moduler leurs propriétés de mouillage. Ils ont montré que la géométrie des nanotubes influence fortement la mouillabilité des surfaces : celles-ci sont naturellement superhydrophiles après anodisation, mais deviennent superhydrophobes après modification par une monocouche auto-assemblée d'acide octadécylphosphonique (OPA). Cette capacité à ajuster les propriétés de surface ouvre des perspectives intéressantes pour des applications biomédicales, catalytiques ou en tant que revêtements fonctionnels.

III.3.4 Etude de la bio-activité des couches

Une autre caractéristique cruciale dans l'évaluation de la biocompatibilité d'un matériau est sa bioactivité. Celle-ci se définit par l'aptitude d'un matériau à créer des liaisons chimiques directes avec le tissu osseux, et parfois même avec les tissus mous d'un organisme. Pour les biomatériaux métalliques, cette interaction est généralement restreinte, car l'interface implant-os ne présente pas de connexions chimiques véritables après l'implantation. C'est pourquoi le renforcement de la bioactivité des implants métalliques constitue aujourd'hui un domaine de recherche prioritaire. Cette propriété est essentiellement liée à la capacité du matériau à favoriser la formation, à sa surface, d'une couche d'apatite comparable à celle de l'os [7].

Dans cette optique, pour évaluer le potentiel bioactif des différentes multicouches à base de ZrO_2 et ZrN , une étude a été menée sur quatre substrats en verre. Le choix du verre comme substrat a été motivé par sa surface lisse, qui pourrait favoriser les interactions avec le milieu biologique. En effet, cela permet de mieux isoler l'effet des revêtements multicouches sur les propriétés bioactives. Ces substrats en verre ont été respectivement revêtus de Zr/ZrO_2 , Zr/ZrN , $Zr/ZrO_2/ZrN$ et $Zr/ZrN/ZrO_2$. Après 15 jours d'immersion dans un plasma sanguin artificiel préparé en laboratoire, les propriétés bioactives de ces différents systèmes multicouches ont été évaluées.

La figure III.19 représente le spectre Raman de ce plasma sanguin artificiel, mis en parallèle avec celui du sang total sain tel qu'analysé par Da Silva et al [27]. Il est important de rappeler que le sang total qui contient l'ensemble de ses constituants est composé d'environ 55 % de plasma et de 45 % d'éléments, à savoir les globules rouges, les globules blancs et les plaquettes [8].

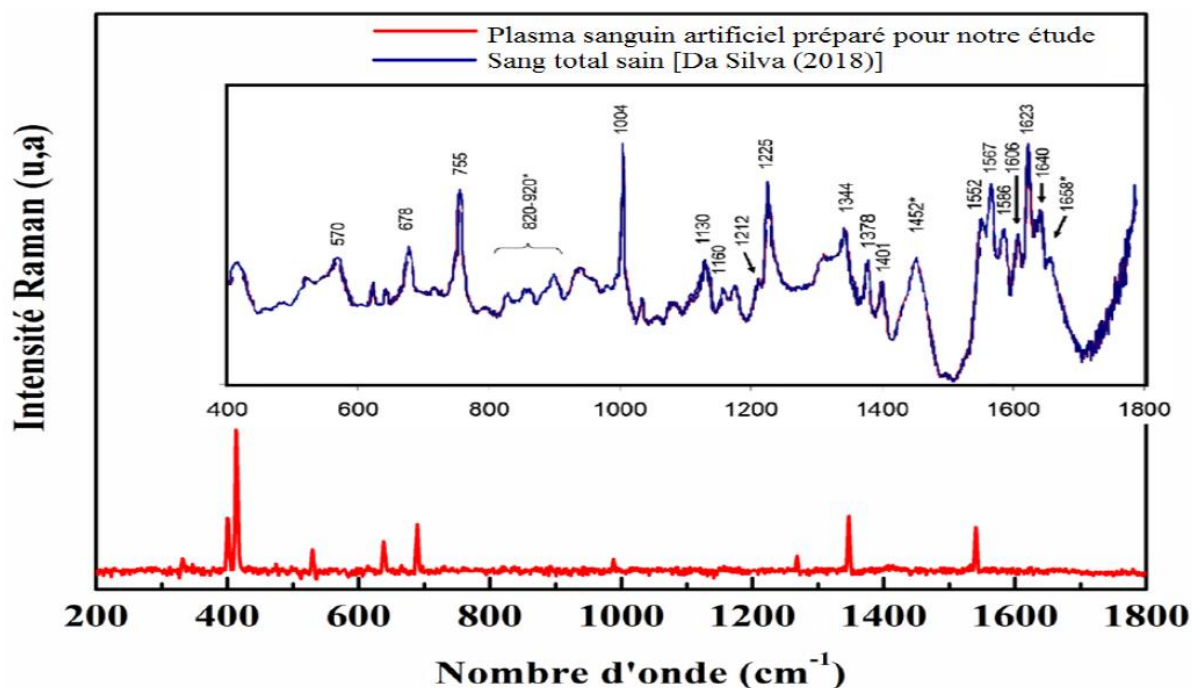


Figure III-19 Spectres Raman de sang total sain analysé par Da Silva et al], et du plasma sanguin artificiel préparé pour notre étude.

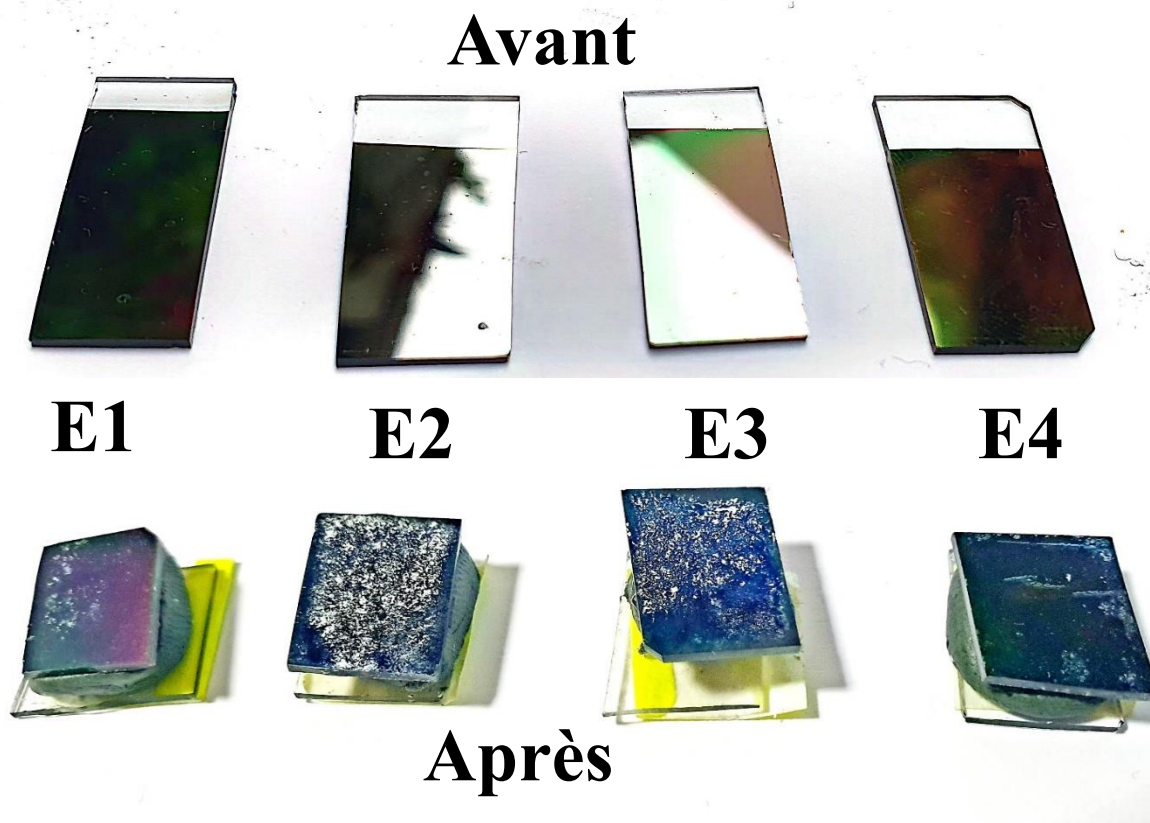


Figure III-20 Les échantillons avant et après 15 jours d'immersion dans du plasma sanguin artificiel.

Les résultats de test de bioactivité après 15 jours d'immersion dans le plasma sanguin artificiel révèlent différents niveaux de formation d'hydroxyapatite (HA) selon les configurations multicouches ce qui a été confirmé par les spectres Raman après le test qui sont présentés ci-dessous.

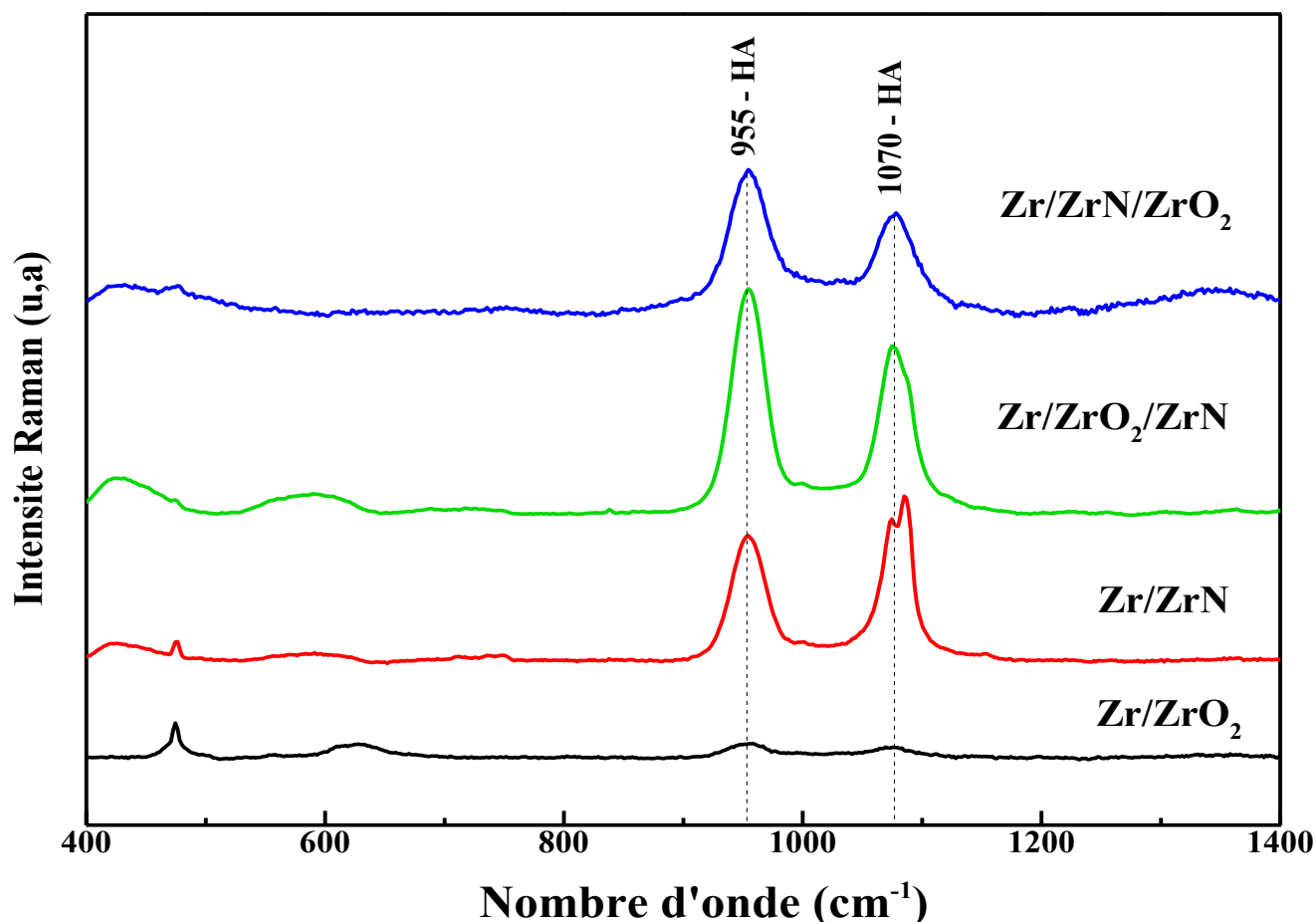


Figure III-21 Spectre Raman des échantillons après la bioactivité

Les spectres Raman des films après 15 jours d'immersion dans du plasma sanguin artificiel. Comme nous pouvons le noter, les spectres de tous les films montrent la présence de l'hydroxyapatite (HA) avec ses 2 pics caractéristiques : 955 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} . Ces résultats indiquent que tous les films déposés présentent une capacité à induire de l'hydroxyapatite. La largeur à mi-hauteur des pics de Zr/ZrN et Zr/ZrO₂/ZrN (955 cm^{-1} et 1070 cm^{-1}) sont inférieure à celle des pics des autres. Cela peut être traduit comme une meilleure cristallisation de l'hydroxyapatite dans ses deux échantillons et donc une meilleure bioactivité relativement. Ce qui peut s'expliquer par les valeurs de rugosité mentionnées dans la partie morphologie.

L'échantillon E1 (Zr/ZrO₂) montre une formation modérée d'hydroxyapatite, visible par la coloration multicolore (violet/vert) qui correspond à la précipitation de phosphates de calcium

à la surface. Cette formation d'HA indique une bioactivité modérée mais suffisante pour induire la minéralisation, conformément aux observations de Bohner et Lemaitre [28] qui établissent que la formation d'apatite dans le SBF est un indicateur direct de bioactivité.

L'échantillon E2 (Zr/ZrN) présente la formation la plus importante d'hydroxyapatite, caractérisée par une surface fortement texturée et rugueuse correspondant à d'épais dépôts de phosphates de calcium. Cette forte capacité de formation d'apatite du nitrure de zirconium démontre une bioactivité élevée, en accord avec les travaux de Durdu et al.[29] qui confirment que les surfaces nitrurées favorisent la nucléation et la croissance des cristaux d'hydroxyapatite par leur capacité à attirer les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} du plasma sanguin.

L'échantillon E3 (Zr/ZrO₂/ZrN) exhibe la formation d'hydroxyapatite la plus prononcée, visualisée par la coloration bleue intense et la rugosité marquée de la surface. Cette configuration multicouche semble créer des conditions optimales pour la précipitation massive de phosphates de calcium, résultant en une bioactivité maximale. Les travaux de Pan et al.[30] expliquent que cette formation importante d'apatite traduit une forte capacité du matériau à induire la minéralisation osseuse, bien que cela puisse également signaler une réactivité excessive pouvant poser des problèmes de biocompatibilité.

L'échantillon E4 (Zr/ZrN/ZrO₂) montre une formation d'hydroxyapatite contrôlée, avec une coloration bleu-vert modérée indiquant une précipitation de phosphates de calcium intermédiaire. La couche externe de ZrO₂ semble moduler la formation d'HA en contrôlant la cinétique de nucléation des cristaux d'apatite, créant un équilibre favorable entre bioactivité et stabilité du revêtement [31].

Différents revêtements appliqués sur les surfaces en zircone ont été utilisés pour améliorer leurs propriétés de surface. Parmi eux, l'hydroxyapatite (HA), dont la composition est proche de celle de l'os, présente des propriétés bioactives favorisant l'ostéointégration. Des structures poreuses en zircone revêtues d'HA ont été utilisées comme systèmes de libération de médicaments pour améliorer la réponse osseuse. En résumé, les revêtements bioactifs peuvent renforcer la biocompatibilité et la réponse ostéogénique de la zircone, bien que la majorité des études restent précliniques et que des essais cliniques soient encore nécessaires [32].

Le diagramme d'Ashby présenté en Figure III-22 permet de comparer les matériaux selon deux propriétés mécaniques fondamentales : le module de Young (E) et la résistance à la rupture (σ). Ces propriétés traduisent respectivement la rigidité d'un matériau et sa capacité à résister à une contrainte mécanique avant de se rompre. Dans le contexte des matériaux biomédicaux, il est essentiel de sélectionner des matériaux dont les propriétés mécaniques sont compatibles avec celles des tissus biologiques, notamment l'os, afin d'assurer une bonne intégration mécanique et biologique.

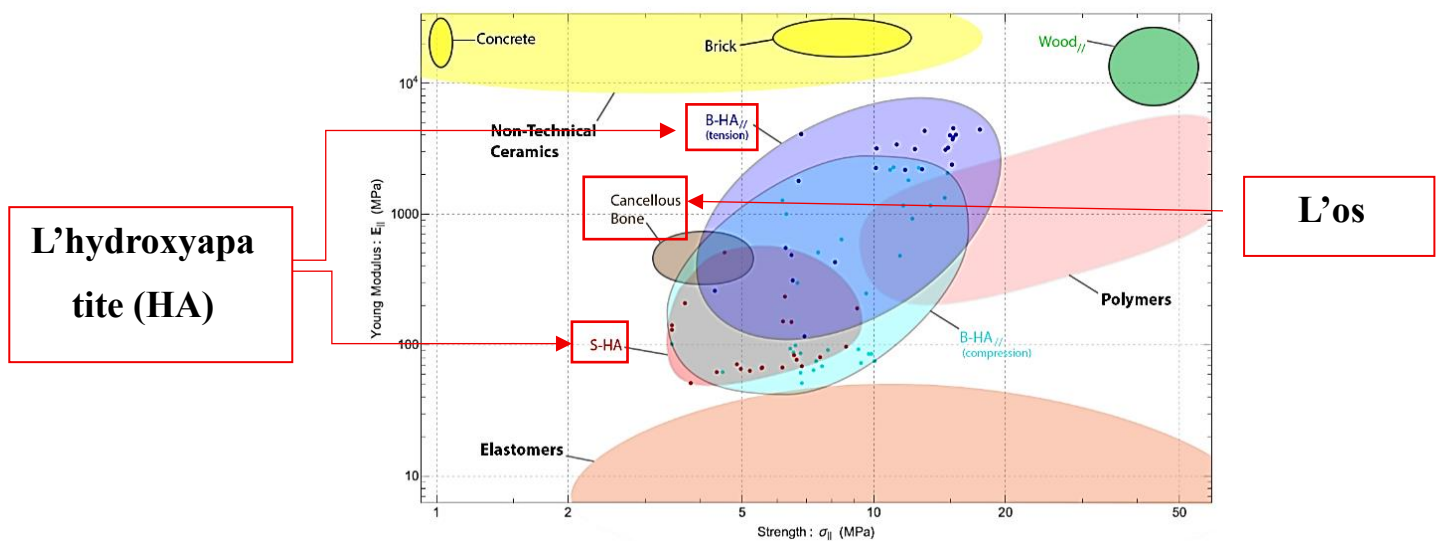


Figure III-22 Diagramme d'Ashby [31]

L'hydroxyapatite (HA), en tant que composant principal de la phase minérale de l'os naturel, possède des propriétés mécaniques proches de celles de l'os, ce qui en fait un matériau de choix pour les revêtements d'implants orthopédiques et dentaires. Sur le diagramme d'Ashby, différentes formes d'HA (synthétique - S-HA, ou biologique - B-HA en compression ou tension) se trouvent dans une zone qui recouvre ou avoisine celle de l'os spongieux (cancellous bone). Cela témoigne de leur compatibilité biomécanique.

Plus précisément :

- Le module de Young de l'os spongieux varie entre 0,1 et 2 GPa, tandis que celui de l'os compact peut atteindre 10 à 20 GPa [53]. L'HA dense, quant à elle, présente un module de Young compris entre 80 et 120 GPa [54], ce qui la rend plus rigide, mais les formes poreuses ou composites permettent d'ajuster cette valeur pour mieux mimer celle de l'os naturel.

- La résistance à la compression de l'os spongieux se situe entre 2 et 12 MPa, et celle de l'HA varie selon sa densité et sa porosité de 1 à 100 MPa (Suchanek & Yoshimura, 1998). Cette similarité explique son utilisation en substituts osseux, bien qu'elle soit intrinsèquement plus fragile en tension, d'où l'intérêt des composites HA-polymères.

Selon Dorozhkin, 2010, les propriétés mécaniques de l'HA peuvent être ajustées en jouant sur la porosité, la cristallinité ou le renforcement par des matériaux composites, afin de les rapprocher davantage de celles de l'os. Ces travaux soulignent la biomimétisme mécanique entre les deux matériaux, qui est un critère crucial dans le domaine de la bioingénierie des implants.

Enfin, comme illustré dans le diagramme d'Ashby, l'HA poreuse (S-HA) et l'os spongieux partagent une plage de propriétés mécaniques similaire, notamment en termes de déformabilité et de résistance, ce qui conforte le choix de l'HA dans les revêtements bioactifs favorisant l'ostéointégration.

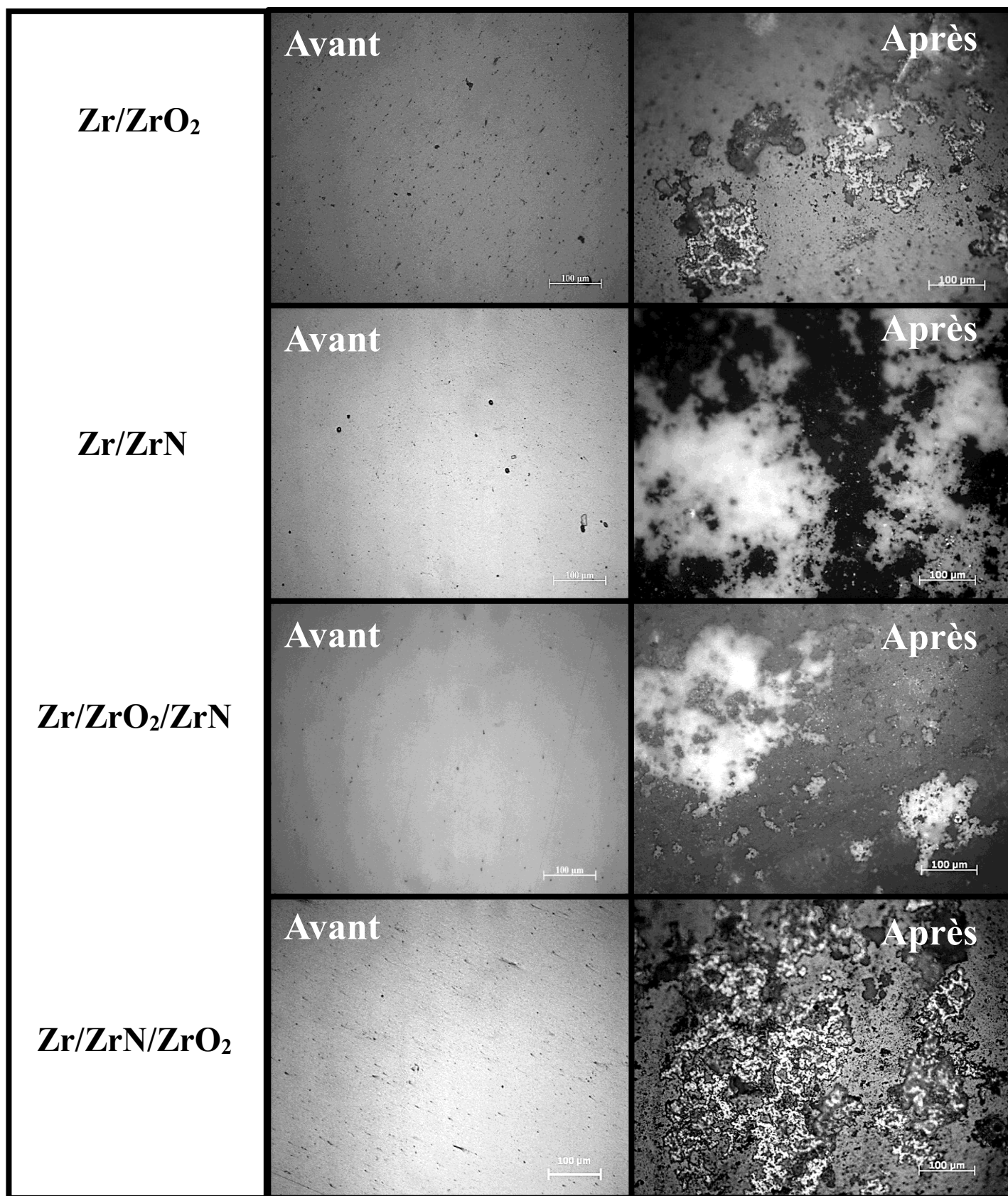


Figure III-23 Images par microscope optique GX 20 des échantillons Avant et après 15 jours d'immersion dans du plasma sanguin artificiel.

Ses résultats sont conformes à ceux de Liu et *al.* [33] qui montrent que les films minces de ZrO₂ déposés à l'aide d'un système d'arc cathodique sous un plasma d'oxygène présentaient une bonne bioactivité. Ils ont pu former une apatite osseuse à la surface du film mince de ZrO₂ dans des expériences d'immersion dans un fluide corporel simulé pendant 28 jours. Ils ont rapporté que la surface nanostructurée était le facteur clé qui permet la précipitation de l'apatite sur la surface. Cette explication a été confirmée par les travaux de Wang et *al.*[34]. Ils ont comparé la bio-activité des films minces de zircone déposés en utilisant un système de pulvérisation et celle des disques en céramique de zircone qui ont été fabriqués avec les mêmes poudres que celles utilisées comme cible dans le dépôt des films. Bien qu'ils aient une phase et des compositions chimiques similaires à celles des revêtements, aucune apatite ne s'est formée sur les surfaces des disques en céramique ZrO₂ même après 28 jours d'immersion, indiquant en outre l'effet de la topographie de surface sur leur bioactivité.

Aussi de nombreuses recherches ont été rapportées selon lesquelles les revêtements poreux de ZrO₂ présentaient une meilleure biocompatibilité et bioactivité que les revêtements de TiO₂, et de plus, les ions Zircone et Zr peuvent inhiber dans une certaine mesure la colonisation bactérienne [7].

Bien que les couches déposées présentent une nature hydrophobe, elles ont néanmoins montré une bonne bioactivité. En effet, la bioactivité d'un implant ne dépend pas uniquement de sa mouillabilité, mais résulte d'une interaction complexe entre la chimie de surface, la topographie et la microstructure du matériau. Selon Kumar et *al.* [50], une surface hydrophile favorise généralement l'adhésion cellulaire et l'ostéointégration, mais plusieurs études ont démontré que des surfaces hydrophobes nanostructurées ou chimiquement actives peuvent également induire une bonne réponse cellulaire. Par exemple, Souza et *al.* [51] ont montré que des implants titane hydrophobes présentaient des niveaux d'ostéointégration comparables à ceux de surfaces hydrophiles, en raison d'une topographie de surface adaptée. De même, Rahmati et *al.* [52] ont rapporté que des composites à base de ZrO₂, bien que modérément hydrophobes, pouvaient présenter une bioactivité élevée lorsqu'ils étaient enrichis en agents bioactifs comme l'hydroxyapatite ou le bioglass. Ainsi, la composition chimique de la surface et la nanostructuration semblent compenser l'effet hydrophobe, ce qui explique les résultats observés dans notre étude.

Au niveau moléculaire, la formation d'apatite à la surface des matériaux immergés dans un fluide corporel simulé tel que le plasma sanguin artificiel pourrait s'expliquer par la formation de groupes Zr-OH à la surface par échange avec les ions H₃O⁺ dans le fluide. Ensuite,

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 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ [26].

Ce processus peut s'expliquer par la réaction suivante [16] :



Par rapport aux revêtements traditionnels, la surface nanostructurée peut fournir plus de groupes Zr-OH par unité de surface et donc conduire à une surface plus chargée négativement [33].

Chen et *al.* [35] Ont montré que l'observation de l'interface du matériau bioactif avec l'os vivant, révèle qu'une couche d'apatite biologiquement active doit être présente sur la surface du matériau pour agir comme interface de liaison. En effet, les cellules osseuses peuvent préférentiellement proliférer et se différencier pour produire de l'apatite osseuse et du collagène sur cette couche d'apatite. Après cela, les os environnants peuvent alors entrer en contact direct avec l'apatite de surface et former des liaisons chimiques étroites. Les matériaux métalliques revêtus d'apatite peuvent être prévus pour être des substituts artificiels prometteurs d'os ou d'autres matériaux de remplacement des tissus durs pour les applications de charge-lourdes en raison de leur merveilleuse combinaison de bioactivité, d'excellentes propriétés mécaniques et de faibles coûts de traitement.

Les travaux de Blanchi et al. [49] ont démontré une amélioration de la biocompatibilité de la zircone sur la base d'une étude réalisée à l'échelle humaine (*in vivo*). Ils ont montré les avantages d'un implant transmuqueux en titane avec un collier en zircone bioactive sur des tissus mous et durs dans une approche non immergée (chirurgie ponctuelle) pendant une période de deux ans. Les auteurs ont déclaré que l'implant de type collier en zircone offre une meilleure stabilisation tissulaire que le titane seul. Leur observation a également été confirmée par adhérence *in vitro*, la propagation et la prolifération des fibroblastes, ostéoblastes, montrant que le titane revêtu de zircone améliore les trois paramètres cellulaires pour ces deux types de cellules : fibroblastes et ostéoblastes.

En conclusion, ces résultats démontrent que la capacité de formation d'hydroxyapatite suit l'ordre : $E3 > E2 > E4 > E1$, indiquant que les configurations contenant du ZrN favorisent significativement la précipitation de phosphates de calcium. Cette formation d'HA constitue un marqueur essentiel de bioactivité car elle prédit la capacité du matériau à favoriser l'ostéointégration et la formation osseuse *in vivo*, comme le confirment les études sur l'utilisation du SBF pour l'évaluation de la bioactivité des matériaux [37].

❖ Test de biocompatibilité

L'étude des interactions bactéries-biomatériaux représente un enjeu fondamental en recherche biomédicale, particulièrement critique pour le développement et la fiabilité des implants. Ce travail constitue la phase conclusive de nos investigations, ciblant l'évaluation approfondie de multicouches innovantes en vue de leur intégration potentielle dans les dispositifs médicaux implantables. Une compréhension fine de ces surfaces est indispensable pour optimiser l'efficacité fonctionnelle des implants et la prévention des infections associées.

Dans cette étude, nous avons évalué la biocompatibilité de nos multicouches déposées sur silicium selon un protocole rigoureux, les comparant systématiquement au titane médical (Ti-6Al-4V), matériau de référence en biomédecine. Cette approche comparative vise à explorer le potentiel applicatif de ces nanostructures pour les implants et dispositifs médicaux. Cette étude est essentielle pour mieux comprendre les mécanismes microbiologiques impliqués dans les processus d'implantation et de biointégration.

L'évaluation de la viabilité bactérienne se fait généralement en exprimant les résultats en unités formant colonies par millilitre (UFC/mL). Cette valeur est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{UFC/ml} = \frac{\text{Nombre de colonies}}{\text{volume}} \times F$$

L'évaluation de la viabilité bactérienne, quantifiée en unités formant colonies par millilitre (UFC/mL), repose sur deux tests microbiologiques distincts :

- **Le test de survie bactérienne** qui a pour objectif d'analyser l'effet des revêtements (déposés sur silicium) sur *Staphylococcus aureus* (souche ATCC 25923), bactérie couramment impliquée dans les infections nosocomiales et implantaires. Ce test distingue un effet *bactéricide* (lyse cellulaire) d'un effet *bactériostatique* (inhibition de la croissance).

- **Le test d'adhésion bactérienne** qui a pour objectif de mesurer directement de la capacité d'ancrage de *Staphylococcus aureus* sur les surfaces des biomatériaux après incubation, paramètre déterminant dans l'amorçage des biofilms et le risque infectieux.

Ces expérimentations ont été menées au sein de l'Institut Pasteur d'Alger, dans des conditions strictement contrôlées (température, humidité, asepsie), avec un suivi longitudinal de 15 jours pour capter les dynamiques d'interaction à moyen terme. Notons que cette méthodologie robuste permet d'appréhender la performance des multicouches dans des conditions mimant les contraintes physiologiques réelles.

❖ Test de survie bactérienne (analyse du surnageant)

Pour évaluer l'efficacité des multicouches contre *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), le surnageant est prélevé après une incubation de 24 heures dans un milieu bactérien standardisé à une concentration de 10^6 CFU/mL, dilué et ensemencé sur une gélose Chapman, puis incubé à 37°C pendant 24 heures.

Pour tous les échantillons testés (revêtus ou non), les milieux de culture incubés pendant 24 heures présentent une forte croissance bactérienne exactement comme l'échantillon E1 présenté dans la figure III-25. Celle-ci se traduit par des colonies trop nombreuses pour être dénombrées et par la formation d'un tapis bactérien, observé dans les dilutions pures jusqu'à 10^{-3}

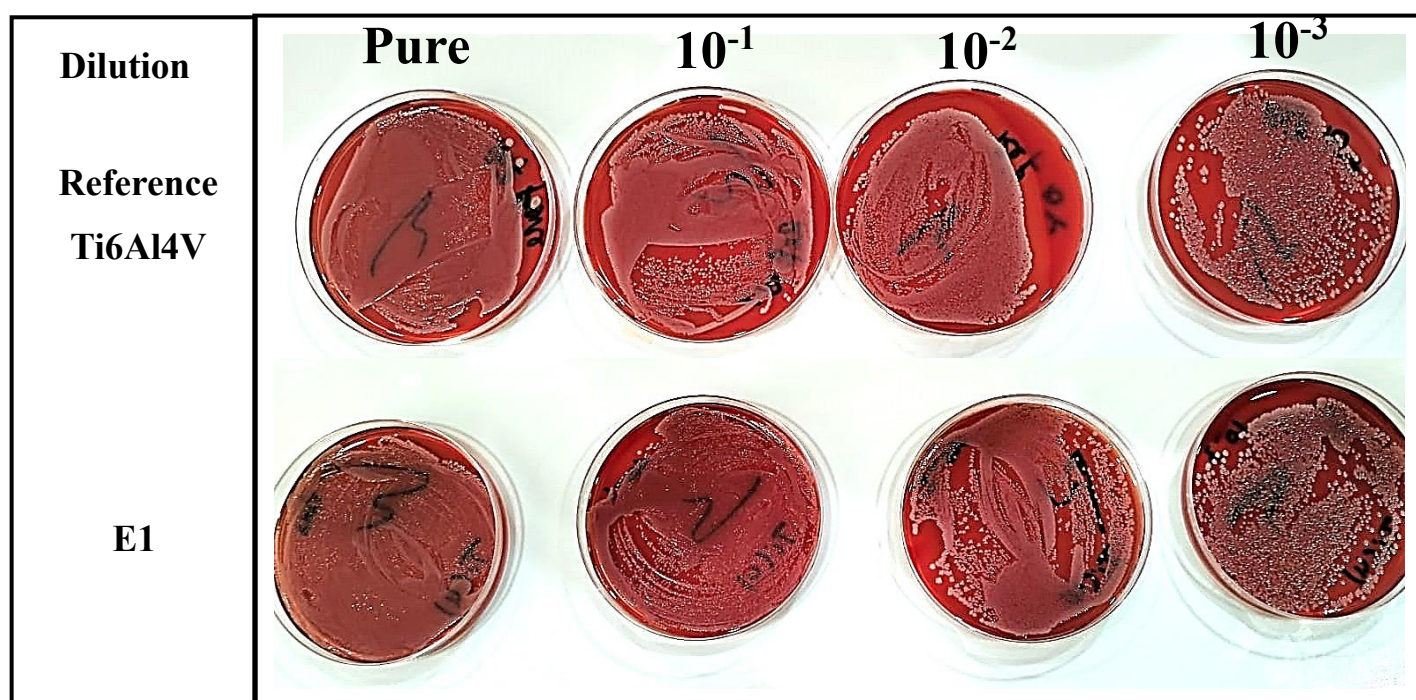


Figure III-24 Évaluation du Surnageant en Milieu de Culture de Gélose au Sang Frais après Incubation avec Dilutions PBS

Le nombre de colonies formées (UFC/mL) est ensuite comparé à celui du témoin qui est rappelons-le un échantillon de Ti6Al4V non revêtu. Nous notons que trois scénarios peuvent être observés dans les résultats :

Nous avons ensuite calculé le nombre de colonies formées, exprimé en unités formant des colonies (UFC), qui constitue un indicateur clé de la charge microbienne viable. Ce paramètre est essentiel pour évaluer l'efficacité antibactérienne dans le cadre de cette étude. Les valeurs d'UFC/mL calculées (voir Tableau III-15) pour chaque échantillon ont été comparées à celles du témoin, qui, rappelons-le, est un échantillon de Ti6Al4V non revêtu.

Dans l'analyse des résultats, trois scénarios distincts peuvent être identifiés :

- 1) **Colonies UFC significativement inférieures au témoin** : Cela indique un effet bactéricide, suggérant que le traitement appliqué a entraîné une réduction substantielle de la viabilité bactérienne.
- 2) **Colonies UFC réduites mais toujours présentes** : Cela révèle un effet bactériostatique, indiquant que la croissance bactérienne est inhibée sans être complètement éliminée.
- 3) **Colonies UFC comparables ou supérieures au témoin** : Cela signifie qu'il n'y a aucun effet antibactérien, suggérant que le traitement n'a pas eu d'impact significatif sur la viabilité bactérienne.

Tableau III-15 Évaluation de l'Effet Antibactérien des Multicouches sur la Viabilité de *Staphylococcus aureus*

	Pure	Dilution 10 ⁻¹	Dilution 10 ⁻²	UFC/ml
Ti6Al4V ref	Bactérie Incomptable	Bactérie Incomptable	Bactérie Incomptable	Bactérie Incomptable
Zr/ZrO₂	- Le nombre de colonies de bactéries est trop élevé et comparable à la référence - Colonies incomptables dans : la pure et les 3 dilutions - Identique à la référence			
Zr/ZrN				
Zr/ZrO₂/ZrN				
Zr/ZrN/ZrO₂				
Etude sur ZrO₂ seul				

Les résultats obtenus montrent une forte croissance bactérienne pour tous les échantillons testés, qu'ils soient revêtus ou non, ce qui a conduit à la formation d'un tapis bactérien observable. Dans ces conditions, les revêtements multicouches n'ont pas manifesté d'effet bactéricide ni bactériostatique sur *Staphylococcus aureus*.

Les multicouches testées n'ont pas exercé d'effet bactéricide ni bactériostatique détectable sur *Staphylococcus aureus* dans les conditions de ce test. Cela indique que ces revêtements n'ont pas libéré suffisamment d'espèces réactives ou d'ions toxiques, tels que Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ou Zr^{4+} , pour altérer la croissance bactérienne dans le milieu liquide [38]. En effet, contrairement à des matériaux comme l'argent ou l'oxyde de cuivre, le zirconium et ses composés sont généralement considérés comme chimiquement stables et peu solubles, ce qui limite leur diffusion bactéricide dans le surnageant [39]. Plusieurs études ont également observé peu ou pas d'effet antibactérien en milieu liquide pour des revêtements à base de Zr ou ZrN sans ajout d'agents actifs [40-41].

Ainsi, aucun des revêtements examinés (Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂) n'a montré de pouvoir antibactérien sur *Staphylococcus aureus*, suggérant qu'ils sont bio-inertes dans un environnement liquide riche sans toxicité pour les bactéries. Néanmoins, leur potentiel pour prévenir l'adhésion bactérienne ne doit pas être négligé, un aspect qui sera discuté plus en détail dans la deuxième partie de cette étude.

❖ Test d'adhésion bactérienne (analyse de surface)

Cette étape vise à évaluer l'adhésion de *Staphylococcus aureus* sur les surfaces des biomatériaux après 24 heures d'incubation. Cette phase est cruciale car l'adhésion constitue le stade initial de la formation d'un biofilm, un facteur clé dans le développement d'infections chroniques sur implants [42]. Après incubation avec la suspension bactérienne, les échantillons sont méticuleusement rincés au PBS stérile afin d'éliminer les bactéries non fixées, pour ne conserver que les microorganismes adhérents. Les bactéries adhérentes sont ensuite détachées à l'aide d'un léger bain à ultrasons ou d'un grattage doux, méthodes reconnues pour préserver leur viabilité [43]. Les bactéries récupérées sont ensuiteensemencées sur gélose Chapman afin de déterminer leur concentration en unités formant colonies (UFC/mL). Cette analyse permet de quantifier la résistance du matériau à l'adhésion bactérienne, un critère crucial pour les dispositifs médicaux implantables. Un faible nombre de colonies indique une bonne résistance à l'adhésion, une caractéristique particulièrement recherchée pour prévenir les infections associées aux implants médicaux. Ainsi, cette évaluation est fondamentale dans la conception de biomatériaux optimaux pour une utilisation clinique sûre et efficace.

Les résultats montrent que les multicouches montrent une réduction significative de l'adhésion bactérienne par rapport à Ti6Al4V comme illustre dans la figure III-27. Rappelons que l'alliage Ti6Al4V, bien qu'étant le matériau de référence en implantologie, il est bien connu pour ses applications orthopédiques comme les prothèses [44]. D'après les images obtenues après

incubation sur un milieu Chapman, on observe la présence de colonies sur les différents échantillons. Il convient de rappeler que ces colonies correspondent à des groupes de bactéries de la même espèce, issues d'une seule cellule, qui se sont développées sur le milieu de culture.

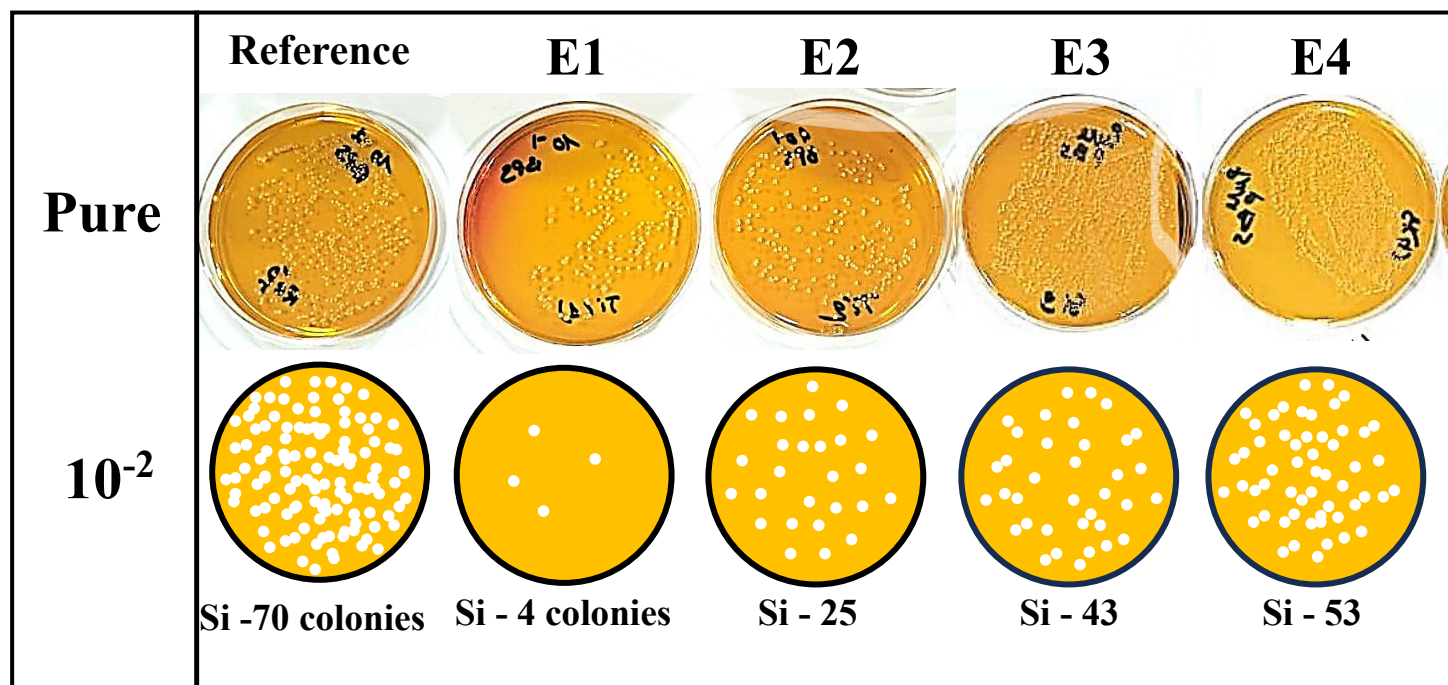


Figure III-26 Visualisation du Surnageant Bactérien Adhérent : Incubation en Milieu Chapman avec et sans Dilution

Les données présentées dans le tableau III-14, illustrent les performances des différents revêtements en matière d'adhésion bactérienne. Le revêtement binaire Zr/ZrO₂ se distingue comme le meilleur inhibiteur de l'adhésion bactérienne, avec, affichant une concentration de 2.0×10^4 UFC/mL. Cela représente une réduction impressionnante de plus de 94 % par rapport à l'alliage Ti6Al4V, ainsi qu'une diminution de près de 85 % par rapport à la monocouche de ZrO₂ seul sans couche d'accrochage. Cette performance remarquable peut être attribuée à la stabilité chimique et à la nature oxydée du ZrO₂, qui limite les interactions directes avec les protéines d'adhésion bactérienne [55]. De plus, la présence de la couche de zirconium métallique renforce la barrière de surface en formant une couche passive dense, peu propice à la colonisation bactérienne [45].

Tableau III-16 Evaluation de l'adhésion bactérienne sur la surface des différents échantillons

		Pure	Dilution 10^{-1}	Dilution 10^{-2}	UFC/ml	Reduction par rapport à Ti4Al6V
Ti6Al4V	Reference	Incomptable	Incomptable	70 colonies	3.5×10^5	--
Silicium	Zr/ZrO ₂	Incomptable mais inférieur à la référence	60 colonies	04 colonies	2×10^4	94.3%
	Zr/ZrN		70 colonies	25 colonies	1.25×10^5	64.3%
	Zr/ZrO ₂ /ZrN		100 colonies	43 colonies	2.15×10^5	38.6%
	Zr/ZrN/ZrO ₂		>100 colonies	53 colonies	2.65×10^5	24.3%
	ZrO ₂		100 colonies	27 colonies	1.35×10^5	61.4%

En revanche, la surface Zr/ZrN présente des résultats de $1,25 \times 10^5$ UFC/mL, indiquant une réduction de l'adhésion de 64 % par rapport au Ti6Al4V, mais demeure moins efficace que Zr/ZrO₂. Bien que ZrN soit un nitrure biocompatible avec d'excellentes propriétés mécaniques, il s'avère moins performant pour inhiber l'adhésion initiale des bactéries, en raison de l'absence de propriétés oxydantes ou antibactériennes directes [46].

Les résultats obtenus révèlent que les revêtements multicouches, tels que Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂, n'ont pas systématiquement réduit l'adhésion bactérienne par rapport aux revêtements bicouches. Par exemple, le revêtement Zr/ZrO₂/ZrN a enregistré $2,15 \times 10^5$ UFC/mL, tandis que Zr/ZrN/ZrO₂ a atteint $2,65 \times 10^5$ UFC/mL, des valeurs légèrement supérieures à celles de l'alliage de titane biomédical Ti6Al4V, qui sert de référence avec $3,5 \times 10^5$ UFC/mL. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'augmentation du nombre de couches peut engendrer davantage de défauts ou d'irrégularités à la surface finale, facilitant ainsi l'adhésion des bactéries. Par conséquent, une optimisation des revêtements multicouches est nécessaire pour maximiser leur efficacité dans la réduction de l'adhésion bactérienne. En effet, l'ordre de dépôt des couches influence la nature chimique et physique de la surface, ce qui joue un rôle direct sur la fixation bactérienne [47].

Une étude antérieure a démontré que le dépôt de zircone sur des implants en titane par la technique ALD (Atomic Layer Deposition) réduit significativement l'adhésion de *Streptococcus mutans* et *Porphyromonas gingivalis*, indépendamment de l'état cristallin de la zircone déposée [48]. Ce résultat corrobore nos propres observations, où le dépôt de revêtements à base de ZrO₂, notamment dans les configurations multicouches (Zr/ZrO₂), a entraîné une

réduction notable de l'adhésion de *Staphylococcus aureus* sur substrat silicium, jusqu'à 90 % de réduction par rapport au Ti6Al4V (référence biomédicale). Ces résultats confirment l'intérêt croissant pour l'utilisation de la zircone dans les dispositifs implantables pour ses propriétés antibactériennes.

Références

- [1] B. Tlili, M. A. Ben Cheikh Larbi, M. Nezzari, et M. M. M'nif, *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, Thèse de doctorat, 2010.
- [2] W. Q. Bai, L. Liu, R. Liu, C. Gu, X. Wang, G. Ji, D. Li et J. Tang, « Deposition and characterization of a ZrN/Zr/a-C multilayer: Implication on bio-tribological and corrosion behaviors », *Surface and Coatings Technology*, vol. 326, p. 50-58, 22 mai 2017.
- [3] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, C. N. Zoita, A. Kiss, A. Vlădescu, A. Popescu et R. Ripeanu, "Structure and properties of Zr/ZrCN coatings deposited by cathodic arc method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 126, no. 3, pp. 818–825, août 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.050.
- [4] F. Falez, F. La Cava, et G. Panegrossi, "Femoral prosthetic heads and their significance in polyethylene wear," *International Orthopaedics*, vol. 24, no. 3, pp. 126–129, July 2000, doi: 10.1007/s002640000129.
- [5] A. Mourad, *Étude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, spécialité Science et Génie des Matériaux – Physique et mécanique des matériaux, Université M'hamed Bougara – Boumerdès, Algérie, 2021–2022.
- [6] S. K. Muhammad, M. O. Dawood, N. Y. Ahmed, E. S. Hassan, N. F. Habubi et S. S. Chiad, "Optical and structural characterization of spraying ZrO₂ and doped B:ZrO₂ thin films," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1664, no. 1, p. 012106, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1664/1/012106.
- [7] H. Zeghtouf, N. Saoula, et M. Kechouane, *Synthèse et étude de multicouches à base d'oxydes de zirconium par pulvérisation magnétron : Application biomédicale*, Thèse de doctorat, Laboratoire Physique des Matériaux, Faculté de Physique, Université Ferhat Abbas – Sétif, Algérie, 2021.
- [8] A. Zairi, *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques*, Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers (ENSAM) – Paris en cotutelle avec École supérieure des sciences et techniques – Tunis, laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés, 12 décembre 2013.

- [9] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, et J.-E. Sundgren, "Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition," *Thin Solid Films*, vol. 169, no. 2, pp. 299–314, Feb. 1989, doi: 10.1016/0040-6090(89)90713-X
- [10] L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, et J. E. Greene, "Low-energy ion irradiation during film growth for reducing defect densities in epitaxial TiN(100) films deposited by reactive-magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, no. 4, pp. 2162–2164, juil. 1987, doi: 10.1116/1.574946.
- [11] Y. Q. Wang, W. Tang et L. Zhang, "Crystalline size effects on texture coefficient, electrical and optical properties of sputter-deposited Ga-doped ZnO thin films," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 175–181, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jmst.2014.11.009.
- [12] M. A. Auger, J. J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez et J. M. Albella, "Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique," *Vacuum*, vol. 80, no. 11–12, pp. 1462–1465, août 2007, doi: 10.1016/j.vacuum.2007.02.068.
- [13] L. D. Huy, P. Laffez, Ph. Daniel, A. Jouanneaux, N. T. Khoi, et D. Siméone, "Structure and phase component of ZrO₂ thin films studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 104, no. 3, pp. 163–168, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00190-9.
- [14] D. Siméone, J. L. Béchade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire, et G. Baldinozzi, "Investigation on the zirconia phase transition under irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 281, no. 2–3, pp. 171–181, oct. 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00183-5.
- [15] M. Ishigame et T. Sakurai, "Temperature dependence of the Raman spectra of ZrO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, no. 7–8, pp. 367–369, juil. 1977, doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15561.
- [16] C. P. Constable, J. Yarwood, et W.-D. Münz, "Raman microscopic studies of PVD deposited hard ceramic coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 116–119, no. C, pp. 155–159, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00072-9.
- [17] W. Spengler et R. Kaiser, "First and second order Raman scattering in transition metal compounds," *Solid State Communications*, vol. 18, no. 7, pp. 881–884, 1976, doi: 10.1016/0038-1098(76)90228-3.

- [18] T. L. Oberle, "Hardness, Elastic Modulus, Wear of Metals," *SAE Technical Paper* 520251, Jan. 1952, doi: 10.4271/520251.
- [19] Puchala B, Ven AVd. Thermodynamics of the Zr-O system from first-principles calculations. *PHYSICAL REVIEW B* 88 2013.
- [20] Hsu S-K, Hsu H-C, Ho W-F, Yao C-H, Chang P-L, Wu S-C. Biomolecular modification of zirconia surfaces for enhanced biocompatibility. *Thin Solid Films* 2014;572:91-8.
- [21] I. Rahil, *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, France, 2013.
- [22] Kotoka R, Yarmolenko S, Pai D, Sankar J. Corrosion behavior of reactive sputtered Al₂O₃ and ZrO₂ thin films on Mg disk immersed in saline solution. *Journal of Materials Science & Technology* 2015;31:873-80.
- [23] Raghavendra GM, Varaprasad K, Jayaramudu T. Biomaterials: design, development and biomedical applications. *Nanotechnology applications for tissue engineering*: Elsevier; 2015 p. 21-44
- [24] Hildebrand HF. Biomaterials—a history of 7000 years. *BioNanoMaterials* 2013;14:119-33.
- [25] A. Méndez-López, O. Zelaya-Ángel, M. Toledano-Ayala, I. Torres-Pacheco, J. F. Pérez-Robles, et Y. J. Acosta-Silva, "The influence of annealing temperature on the structural and optical properties of ZrO₂ thin films and how affects the hydrophilicity," *Crystals*, vol. 10, no. 6, p. 454, 31 mai 2020, doi: 10.3390/cryst10060454.
- [26] S. N. V. Raghu et M. S. Killian, "Wetting behavior of zirconia nanotubes," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 47, pp. 29585–29589, Sept. 2021, doi: 10.1039/D1RA04751E.
- [27] A. Leyland et A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [28] Kim L-G, Yang S, Kang Y-G, Park H-G, Lee J-W, Seo D-S. Homogeneously aligned liquid crystals on a ZrO₂ alignment film using ion-beam irradiation. *Ferroelectrics* 2012;431:176-82.
- [29] J. Musil, "Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness," *Surface and Coatings Technology*, vol. 207, pp. 50–65, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073

- [30] A. Anders, “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, May 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [31] J. Musil et J. Vlček, “Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, pp. 557–566, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01139-2.
- [32] T. L. Oberle, “Wear of metals,” *Journal of Metals*, vol. 3, no. 6, pp. 561–566, Jun. 1951.
- [33] A. Moraes da Silva, F. Sant Ana de Siqueira e Oliveira, P. L. de Brito et L. Silveira Jr., “Spectral model for diagnosis of acute leukemias in whole blood and plasma through Raman spectroscopy,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 23, no. 10, 2018, Art. no. 107002, doi: 10.1117/1.JBO.23.10.107002.
- [34] M. Bohner et J. Lemaître, “Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?” *Biomaterials*, vol. 30, no. 12, pp. 2175–2179, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.01.008.
- [35] S. Durdu, S. L. Aktuğ, S. Aktas, E. Yalçın et M. Usta, “Fabrication and in vitro properties of zinc-based superhydrophilic bioceramic coatings on zirconium,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 344, pp. 467–478, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.062.
- [36] L. Müller et F. A. Müller, “Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites,” *Acta Biomaterialia*, vol. 2, no. 2, pp. 181–189, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.actbio.2005.11.001.
- [37] Y. Qu et L. Liu, “Zirconia Materials for Dental Implants: A Literature Review,” *Frontiers in Dental Medicine*, vol. 2, 687983, 13 août 2021, doi: 10.3389/fdmed.2021.687983.
- [38] A. M. Kumar et N. Rajendran, “Influence of zirconia nanoparticles on the surface and electrochemical behaviour of polypyrrole nanocomposite coated 316L SS in simulated body fluid,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 213, pp. 155–166, déc. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.039.
- [39] L. Le Guehennec, M.-A. Lopez-Heredia, B. Enkel, P. Weiss, Y. Amouriq et P. Layrolle, “Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces,” *Clinical Oral Implants Research*, vol. 19, no. 11, pp. 1103–1110, nov. 2008, doi: 10.1111/j.1600-0501.2008.01547.x.
- [40] Z. Chen, *Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD*, Thèse de doctorat, Université Paris Sud (Paris XI), Orsay, France, soutenue le 28 sept 2011.

- [41] A. E. Bianchi, M. Bosetti, G. Dolci Jr, M. T. Sberna, F. Sanfilippo et M. Cannas, “In vitro and in vivo follow-up of titanium transmucosal implants with a zirconia collar,” *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, vol. 2, no. 3, pp. 143–150, 2004.
- [42] *Surface Characteristics and Bioactivity of Zirconia (Y-TZP) with Different Surface Treatments*. Gayathree Alagiriswamy, Chitra Shankar Krishnan, Hariharan Ramakrishnan, Sampath Kumar Jayakrishnakumar, Vallabh Mahadevan, Nagarasampatti Sivaprakasam Azhagarasan. 2020, Pharmacy and Bioallied Sciences.
- [43] Y. Qu et L. Liu, “Zirconia materials for dental implants: A literature review,” *Frontiers in Dental Medicine*, vol. 2, art. no. 687983, 13 août 2021, doi: 10.3389/fdmed.2021.687983.
- [44] I. Georgakopoulos-Soares, E. L. Papazoglou, P. Karmiris-Obratański, N. E. Karkalos, et A. P. Markopoulos, “Surface antibacterial properties enhanced through engineered textures and surface roughness: A review,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 231, p. 113584, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.colsurfb.2023.113584.
- [45] H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, J.-C. Weng, Y.-C. Chen, C.-H. Lai, et T.-M. Shieh, “Anti-bacterial performance of zirconia coatings on titanium implants,” *Thin Solid Films*, vol. 528, pp. 151–156, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.143.
- [46] T. Hanawa, “Research and development of metals for medical devices based on clinical needs,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 13, no. 6, p. 064102, Déc. 2012, doi: 10.1088/1468-6996/13/6/064102.
- [47] M. Niinomi, “Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys,” *Materials Transactions*, vol. 49, no. 10, pp. 2170–2178, oct. 2008, doi: 10.2320/matertrans.L-MRA2008828.
- [48] R. M. Donlan et J. W. Costerton, “Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms,” *Clinical Microbiology Reviews*, vol. 15, no. 2, pp. 167–193, avr. 2002, doi: 10.1128/CMR.15.2.167-193.2002.
- [49] Bianchi A, Bosetti M, Dolci Jr G, Sberna M, Sanfilippo F, Cannas M. In vitro and in vivo follow-up of titanium transmucosal implants with a zirconia collar. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics* 2004;2:143-50.
- [50] V. V. Divya Rani, L. Vinoth-Kumar, V. C. Anitha, K. Manzoor, M. Deepthy et V. N. Shantikumar, “Osteointegration of titanium implant is sensitive to specific nanostructure

morphology,” *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 5, pp. 1976–1989, mai 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.021.

[51] D. Souza *et al.*, “Proper nano-texturing leads to faster osseointegration process and reduces bacterial contamination,” disponible via *Implant-bone-interface: Reviewing the impact of titanium surface modifications on osteogenic processes in vitro and in vivo*, PMC, 2021.

[52] F. Rahmati *et al.*, “Biological evaluation of ZrO₂ composites modified with bioactive hydroxyapatite and bioglass: early adhesion and apatite layer formation,” *Biological evaluation of ZrO₂ composites modified with different ceramics additives*, vol. ?. [Online] 2024.

[53] J. Y. Rho, L. Kuhn-Spearing and P. Zioupos, "Mechanical properties and the hierarchical structure of bone," *Med. Eng. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. 92–102, 1998.

[54] L. L. Hench and J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics*. Singapore: World Scientific, 1993.

[55] X. Wang, G. He, Y. Li, Y. Zhang and H. Wang, "Enhanced antibacterial activity of Zr/Zr

CONCLUSION GENERALE

IV. Conclusion generale

Dans le cadre de ce travail, mené au sein du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), nous avons étudié des revêtements multicouches innovants à base de ZrO_2 et ZrN , déposés sur un substrat en acier inoxydable 316L. Ce projet s'inscrit dans une démarche de recherche appliquée visant à améliorer les performances des matériaux utilisés pour les implants biomédicaux. À travers une approche méthodique, nous avons combiné des couches binaires et ternaires sous différentes architectures, dans le but d'optimiser les propriétés structurales, électrochimiques, morphologiques et biologiques des revêtements. L'objectif était de concevoir des systèmes multicouches capables de surpasser les matériaux implantables classiques, tels que le Ti6Al4V et l'acier 316L, en matière de résistance à la corrosion, bioactivité, compatibilité cellulaire et limitation de l'adhésion bactérienne.

Ce travail met en évidence l'effet de la superposition des couches de dioxyde de zirconium, de nitrure de zirconium, et de zirconium pur, en comparant les performances des architectures multicouches binaires et ternaires entre elles, ainsi qu'avec celles de l'acier inoxydable non revêtu, reconnu pour ses bonnes propriétés biomédicales. Cette comparaison a permis de mieux comprendre l'impact de l'architecture multicouche sur les propriétés globales du système, ouvrant ainsi des perspectives d'amélioration pour des applications biomédicales avancées.

Après avoir élaboré quatre architectures multicouches distinctes, composées de combinaisons binaires et ternaires à savoir : Zr/ZrO_2 , Zr/ZrN , $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{ZrN}$ et $\text{Zr}/\text{ZrN}/\text{ZrO}_2$ dans des conditions de dépôt soigneusement définies, nous avons sélectionné les paramètres optimaux sur la base des travaux antérieurs menés au sein du CDTA sur les monocouches de ZrO_2 et ZrN , qui ont donné d'excellents résultats. Cette démarche nous a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

L'analyse AFM a révélé que l'architecture multicouche influence fortement la rugosité et la topographie. La configuration $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{ZrN}$ présente la plus forte rugosité ($R_a = 16,4 \text{ nm}$), favorable à l'adhésion cellulaire et à l'ostéointégration. À l'inverse, $\text{Zr}/\text{ZrN}/\text{ZrO}_2$ affiche une rugosité plus modérée ($R_a = 9 \text{ nm}$) avec une surface plus symétrique ($S_{sk} \approx 0.32$), limitant les risques d'usure un atout en implantologie.

Les analyses MEB ont confirmé la formation de structures multicouches bien distinctes par leur discontinuité, avec une croissance colonnaire typique des dépôts PVD.

Il a été observé que plus l'épaisseur des couches augmente, plus les colonnes s'élargissent, entraînant une microstructure plus dense. Cette évolution, conforme au modèle de Thornton,

permet de réduire la rugosité de surface, ce qui est bénéfique pour les implants biomédicaux, car une surface plus lisse limite l'usure, l'inflammation et favorise une meilleure intégration tissulaire.

Les décalages de pics 2θ observés indiquent l'existence de contraintes internes, principalement de traction, influencées par l'ordre de dépôt des couches. Ces contraintes sont typiquement induites par le bombardement ionique lors du procédé PVD

Les revêtements multicouches Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN et Zr/ZrN/ZrO₂ présentent des duretés élevées ($\approx 9,3\text{--}10,6$ GPa) et des modules d'élasticité modérés, bien supérieurs à ceux de l'acier 316L. La meilleure performance est observée pour la structure Zr/ZrN/ZrO₂, qui combine une dureté maximale avec une faible pénétration, confirmant une excellente résistance à la déformation plastique. Les indices H/E^* , H^3/E^2 et H/E^2 indiquent également une très bonne résistance à l'usure, essentielle pour les applications biomédicales comme les prothèses, où les contraintes mécaniques et la durabilité sont primordiales

Les tests de polarisation réalisés en solution SBF ont montré que les revêtements multicouches élaborés améliorent considérablement la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L. Le système Zr/ZrN offre les meilleures performances, avec une réduction du taux de corrosion de plus de 96 % par rapport au substrat non revêtu. Sa faible porosité et sa stabilité chimique assurent une excellente protection. Ces résultats confirment l'efficacité de l'architecture multicouche, en particulier avec le ZrN en surface, pour renforcer la durabilité des implants biomédicaux exposés à des milieux physiologiques agressifs.

Les structures multicouches à base de zirconium présentent une hydrophobie modérée à marquer (angles $> 90^\circ$), influencée par l'ordre de dépôt, l'épaisseur et la morphologie des couches. La structure Zr/ZrO₂ montre l'hydrophobie la plus élevée ($101,3^\circ$), liée à sa faible rugosité et à des colonnes fines. Ces propriétés de surface, modulables, sont cruciales pour les applications biomédicales, notamment pour limiter l'adhésion bactérienne et contrôler les interactions biologiques.

L'étude de la bioactivité a montré que tous les revêtements multicouches testés favorisent la formation d'hydroxyapatite « marqueur essentiel de l'ostéointégration » après 15 jours d'immersion en plasma simulé, preuve de leur bioactivité. Le système Zr/ZrO₂/ZrN s'est révélé le plus performant, grâce à la présence de ZrN en surface, qui facilite la fixation des ions Ca²⁺ et

PO_4^{3-} , essentiels à la nucléation de l'HA. Cela souligne son fort potentiel pour améliorer l'ostéointégration des implants biomédicaux.

Les revêtements multicouches à base de Zr, ZrO_2 et ZrN, bien que bio-inertes, ont montré une forte capacité à réduire l'adhésion bactérienne, en particulier le système Zr/ ZrO_2 , qui diminue de 94 % l'adhésion de *Staphylococcus aureus* par rapport au Ti6Al4V. Ces résultats démontrent leur potentiel élevé pour améliorer la sécurité des implants médicaux en limitant les risques d'infection, sans nuire à leur biocompatibilité.

Ces résultats ouvrent la voie à une nouvelle génération de surfaces implantables, à la fois durables, biocompatibles et résistantes aux infections, répondant aux exigences cliniques les plus strictes. L'optimisation de ces revêtements pourrait ainsi représenter une avancée majeure pour les dispositifs médicaux, en réduisant les complications post-opératoires et en augmentant la durée de vie des implants.