

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Elaboration et étude des couches minces dures
en Zircon ZrO_2 déposées par pulvérisation
magnétron**

Proposé et dirigé par :

Pr. M. E. DJEGHLAL

Dr. N. SAOULA

Etudié par :

Aflah ABDERRAHMANE

Soutenu publiquement le 12 Juin 2018, devant le jury composé de :

Président	M. N. MESRATI	Professeur	ENP
Encadreur	M. M. E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Encadreur	Mme. N. SAOULA	Maître de Recherche A	CDTA
Examineur	M. M. KASSER	Professeur	ENP
Examineur	M. H. YOUSFI	Docteur	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Elaboration et étude des couches minces dures
en Zircone ZrO_2 déposées par pulvérisation
magnétron

Proposé et dirigé par :

Pr. M. E. DJEGHLAL

Dr. N. SAOULA

Etudié par :

Aflah ABDERRAHMANE

Soutenu publiquement le 12 Juin 2018, devant le jury composé de :

Président	M. N. MESRATI	Professeur	ENP
Encadreur	M. M. E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Encadreur	Mme. N. SAOULA	Maître de Recherche A	CDTA
Examineur	M. M. KASSER	Professeur	ENP
Examineur	M. H. YOUSFI	Docteur	ENP

Dédicace

À mes très chers parents ;

À ma sœur et mon frère ;

À toute ma famille ;

À tous mes amis et collègues ;

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail.

Aflah

REMERCIEMENTS

Louange, au seul et unique dieu, en premier et en dernier lieu; pour tout ce dont je suis conscient et tout ce que j'acquis.

Je remercie mes parents pour leur patience, leurs innombrables sacrifices et pour leur incessant soutien depuis ma naissance.

Je remercie mon promoteur, le professeur M. E. DJEGHLAL de m'avoir donné la chance et l'honneur de travailler à ses côtés, mais aussi pour sa disponibilité et ses précieuses explications lors de nombreuses discussions constructives qui m'ont permis de progresser dans mon projet.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de Mme N.SAOULA pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein de la division « milieux ionisés et laser » du centre de développement des technologies avancée (CDTA) et pour avoir accepté de m'encadrer et de nous guider tout au long de mon PFE.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance au personnel des laboratoires du CDTA surtout Mr. M. AZIBI pour son aide, patience et disponibilité

Je remercie vivement Mr. H. YOUSFI, Mr. M. KASSER et Mr. N. MESRATI professeurs à l'ENP d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Il est agréable de remercier infiniment mes enseignants du département de métallurgie de l'ENP dont les enseignements sont la base de l'accomplissement de mon projet de fin d'études.

Je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à tous ceux qui m'ont accompagné, conseillés, soutenus ou aidés de près ou de loin durant ce travail.

ملخص :

تركز هذه الدراسة علي تطوير وتمييز الطبقات الرقيقة من أكسيد الزركونيوم على الفولاذ المقاوم للصدأ 316L للتطبيقات الميكانيكية والطبية الحيوية. طبقات ثنائي أكسيد الزركونيوم ترسبت بتقنية الرش مانيترون من عينة للزركونيوم مع تغيير نسبة الأكسجين.

تم استخدام توصيفات مختلفة للسماح لنا بفهم أفضل لتأثير الأكسجين على الخصائص المعنية ؛ صلابة أفضل وسلوك كهروكيميائي جيد. التوصيفات المختلفة المستخدمة هي: فحص المجهر الإلكتروني لتحديد مورفولوجية طبقات ZrO_2 ؛ تم استخدام حيود الأشعة السينية وطيف رامان لتحديد وتوصيف البنيات التي تم الحصول عليها ؛ تم استخدام النانو صلابة لتقييم الصلابة ومعامل يونغ للعينات. أجريت دراسة كهروكيميائية للسماح لنا بمعرفة السلوك المضاد للتآكل من عيناتنا في الحمام الفسيولوجي (محلول هانكس).
الكلمات الدالة : الرش مانيترون ، الطبقات الرقيقة، 316L، ZrO_2 .

ABSTRACT :

This study focuses on the deposition and characterization of zirconium oxide thin films on 316L stainless steel for mechanical and biomedical applications. The ZrO_2 layers were deposited by magnetron sputtering of a zirconium target by varying the oxygen level in the enclosure from 10 % to 40 %.

Various characterizations have been used to allow us to better understand the effect of oxygen on the affected properties; better hardness and good electrochemical behavior. The different characterizations used are: scanning electron microscopy to characterize the morphology of ZrO_2 layers; X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to identify and characterize the phases obtained; the nano-indentation was used to evaluate the hardness and Young's modulus of the samples. An electrochemical study was conducted to allow us to know the anticorrosion behaviour of our samples in a physiological bath (HANKS solution).

Key Words : magnetron sputtering, thin films, ZrO_2 , 316L.

Résumé :

Ce travail a eu pour objectif l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zirconium sur de l'acier inoxydable 316L pour des applications mécaniques et biomédicales. Les couches de ZrO_2 ont été déposées par pulvérisation magnétron d'une cible de zirconium en faisant varier le taux d'oxygène dans l'enceinte de 10 % à 40 %.

Diverses caractérisations ont été utilisées pour nous permettre de mieux comprendre l'effet de l'oxygène sur les propriétés visées ; une meilleure dureté et un bon comportement électrochimique. Les différentes caractérisations utilisées sont : la microscopie électronique à balayage pour caractériser la morphologie des couches ZrO_2 ; La diffraction des Rayon X et la spectroscopie Raman ont été utilisées pour identifier et caractériser les phases obtenues ; la nano-indentation a été utilisée pour évaluer la dureté et le module d'Young des échantillons. Une étude électrochimique a été menée pour nous permettre de connaître le comportement anticorrosion de nos échantillons dans un bain physiologique (solution HANKS).

Mots clés : pulvérisation magnétron, couches minces, ZrO_2 , 316L.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	11
I Chapitre I : Synthèse Bibliographique	14
I.1 Biomatériaux.....	15
I.1.1 Définition.....	15
I.1.2 Les classes du biomatériau	15
I.2 Couches minces	17
I.2.1 Définition.....	17
I.2.2 Domaines d'applications des couches minces.....	18
I.2.3 Principe de formation des couches minces.....	18
I.2.4 Revêtements durs en couches minces.....	19
I.2.5 Zirconium Zr	19
I.2.6 Cristallographie de la zircone pure	19
I.2.7 Diagramme des phases Zr-O	22
I.2.8 Propriétés de la zircone.....	23
I.2.9 Applications industrielles	24
I.3 Techniques de dépôt en couches minces	25
I.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	25
I.3.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	27
I.4 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	28
I.4.1 Introduction	28
I.4.2 Notions de vide et de plasma.....	28
I.4.3 Etape du dépôt PVD	29
I.4.4 Classification des dépôts par PVD	30
I.4.5 Rendement de pulvérisation	35
I.4.6 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince déposée par PVD	36
I.4.7 Structure des dépôts PVD.....	37
I.4.8 Défauts des dépôts PVD.....	38

I.4.9	Avantages et inconvénients	38
I.5	Conclusion	39
II	Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	40
II.1	Elaboration des couches minces ZrO ₂	41
II.1.1	Dispositif expérimental	41
II.1.2	Choix du substrat	43
II.1.3	Préparation des substrats	44
II.1.4	Procédure du dépôt	46
II.2	Caractérisation des couches minces de ZrO ₂	47
II.2.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	47
II.2.2	Diffraction des rayons X	49
II.2.3	Spectroscopie Raman	50
II.2.4	La nano indentation	51
II.2.5	Caractérisation électrochimique	53
III	Chapitre III : Résultats et discussions	55
III.1	Etude morphologie des couches minces ZrO ₂	56
III.2	Etude structurale des couches de ZrO ₂	59
III.2.1	Par diffraction des rayons X (DRX)	59
III.2.2	Par spectroscopie Raman	60
III.3	Propriétés mécaniques	62
III.4	Etude électrochimique	64
	Conclusion finale	67
	Bibliographie	70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Températures de transition pour les transformations entre zircon monoclinique et quadratique [10].....	21
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de la zircon ZrO_2 [11].....	24
Tableau 3 : Comparaison des principales caractéristiques typiques des décharges diode et magnétron [16].	35
Tableau 4 : Etapes de formation d'une couche mince [19].....	37
Tableau 5 : Avantages - Inconvénients des différents dépôts par PVD [7].....	39
Tableau 6 : Montage expérimental de pulvérisation.	42
Tableau 7 : Composition chimique de l'acier inox 316L.....	43
Tableau 8: Condition de dépôt.....	47
Tableau 9 : Composition chimique de la solution de HANKS [11].....	54
Tableau 10 : Epaisseurs des couches ZrO_2 pour chaque taux d'oxygène.	57
Tableau 11 : Paramètres cristallographiques de la couche ZrO_2 déposée.	60
Tableau 12 : Dureté et module d' Young Module de ZrO_2	64
Tableau 13 : H3/E2 et H/E en fonction du taux d'oxygène.....	64
Tableau 14 : Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons étudiés dans la solution HANKS.	66

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Biomatériaux métalliques (prothèses de hanche et de genou) [1].	15
Figure 2 : Illustrations des mailles cristallines du zirconium [9].	19
Figure 3 : Illustrations des mailles cristallines de la zircone [9].	20
Figure 4: Structures cristallines des phases de la zircone [11].	21
Figure 5: Branche du diagramme P-T de la zircone délimitant les phases monoclinique et quadratique en fonction de la taille des grains [10].	22
Figure 6 : Diagramme de phase Zr-O [12].	22
Figure 7: Classification des procédés de dépôts en couches minces [7].	25
Figure 8 : Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [7].	26
Figure 9 : Principe du procédé PVD [14].	27
Figure 10 : Les domaines du vide.	28
Figure 11 : Classification des dépôts par PVD [7].	30
Figure 12 : Principe de l'évaporation sous vide (Sources d'évaporation à arc) [14].	31
Figure 13 : Principe du dépôt ionique [7].	32
Figure 14 : Principe de la pulvérisation cathodique [15].	33
Figure 15 : Procédé diode RF [11].	34
Figure 16 : Principe de la pulvérisation magnétron [14].	34
Figure 17 : Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles [14].	36
Figure 18: Modèle de Movchan et Denshishin modifié par Thomton [14].	37
Figure 19 : Montage expérimental de pulvérisation magnétron.	42
Figure 20 : Bâti de pulvérisation magnétron (CDTA).	43
Figure 21 : Polisseuse MECAPOL P230 semi automatique.	44
Figure 22 : Les échantillons après le polissage et le nettoyage chimique.	45
Figure 23 : Bain à ultrasons.	46
Figure 24 : Chambre de dépôt.	46
Figure 25 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM 6360LV (CDTA).	47
Figure 26 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [7].	48
Figure 27 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB[7].	48
Figure 28 : Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 – CDTA.	49
Figure 29 : Principe de la diffraction des rayons X.	50

Figure 30 : Spectromètre Raman (HORIBA LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific) du CDTA.	51
Figure 31 : a) Schéma du système de nano indentation, b) Empreinte d'indenteur Berkovich.	51
Figure 32 : Equipement de nano indentation (CSM) au CDTA.	52
Figure 33 : Montage électrochimique.	53
Figure 34 : Potentiostat et galvanostat (PARSTAT 4000) du CDTA.	54
Figure 35 : Epaisseurs des couches ZrO ₂ déposée avec : a) 10 % b) 20 % c) 40 % d'oxygène.	57
Figure 36 : Morphologies des surfaces de la couche ZrO ₂ déposée avec : a) 10 % b) 20 % c) 40 % d'oxygène.	58
Figure 37 : Diffractogrammes des couches de ZrO ₂ en fonction du taux d'oxygène.	59
Figure 38 : Spectres Raman des couches de ZrO ₂ en fonction du taux d'oxygène.	61
Figure 39 : Spectre des couches ZrO ₂ déposées (noir) et le spectre de ZrO ₂ de la base de données (rouge).	62
Figure 40 : Courbes de pénétration de l'indenteur dans les couches minces à différents taux d'oxygène.	62
Figure 41 : Evolution de la dureté et du module d'Young des couches de ZrO ₂ en fonction du taux d'oxygène.	63
Figure 42 : Courbes des tests électrochimiques des couches ZrO ₂ dans la solution de HANKS pour différents taux d'oxygène.	65

LISTE DES ABRIVIATIONS

ASTM: Société Américaine de Tests et Matériaux (American Society of Testing and Material).

CVD: Dépôt Chimique en phase Vapeur.

CDTA : Centre de Développement Des Technologies Avancées.

DRX : Diffractométrie des Rayons X.

DC: Décharge Continue.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

PVD: .Dépôt physique en phase vapeur

R.F: Radiofréquence.

Introduction générale

La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de nouveaux matériaux. Leurs propriétés doivent satisfaire les ambitions technologiques et la réalisation de projets scientifiques très avancés avec exactitude. Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie.

C'est par sa surface que toute pièce interagit avec son environnement et qu'elle exerce sa fonction. Pour l'amélioration du comportement des matériaux en surface, la tendance est d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques d'élaboration de nouveaux matériaux et de traitements de surface. La protection des matériaux par des revêtements durs et anticorrosion est la solution la plus indiquée. L'élaboration de matériaux sous la forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'application très variés. Le revêtement des matériaux massifs par un film protecteur prévient leur dégradation, qu'elle soit d'origine chimique (corrosion) ou mécanique (usure). C'est le cas, à titre d'exemple, des applications dans l'aéronautique, les outils de coupe et les biomatériaux.

Durant les dernières décennies, les revêtements en couches minces déposées par les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur CVD ou de dépôt physique en phase vapeur PVD n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels. Les propriétés de ces revêtements peuvent varier très largement, permettant la conception et la réalisation de nouveaux matériaux ainsi que des applications innovantes. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles, on citera entre autres, les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères. Selon les techniques utilisées, l'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres.

L'objectif premier visé par notre présente étude est de mettre en évidence les propriétés mécaniques et électrochimiques des couches minces ZrO_2 déposées par pulvérisation magnétron. Le second objectif consiste à mettre en évidence l'influence de l'oxygène (O_2) à différents taux sur ces propriétés.

Notre mémoire s'articulera autour de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous aborderons quelques généralités sur les biomatériaux, les couches minces, plus particulièrement les couches ZrO_2 puis nous parlerons des dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Nous étudierons le mécanisme de formation des couches déposées par ce procédé, avantages et inconvénients et ses domaines d'application. Une attention particulière sera portée sur la méthode de pulvérisation magnétron car c'est celle utilisée lors de notre étude.
- Nous présenterons ensuite dans le deuxième, chapitre du protocole expérimental suivi, les techniques de caractérisation mécanique, structurale et électrochimique des couches minces que nous avons étudiées.

- Les résultats expérimentaux concernant les propriétés des couches minces de zirconium seront exposés et discutés dans le troisième et dernier chapitre.

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

Chapitre I : Synthèse

Bibliographique

I.1 Biomatériaux

I.1.1 Définition

Les biomatériaux représentent une des grandes avancées thérapeutiques de ces quarante dernières années. Définis comme des matériaux travaillant sous contrainte biologique, voués au remplacement d'une fonction ou d'un organe. Ils sont des matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques [1].

Le biomatériau doit respecter la condition de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer le moindre endommagement.

I.1.2 Les classes du biomatériau

I.1.2.1 Métallique :

Les métaux utilisés comme biomatériaux ont des limites d'élasticité et des résistances à la rupture élevées. Ils sont conçus pour résister à la corrosion. Leur usage est très répandu en orthopédie: articulations de remplacement au niveau de la hanche ou du genou (Figure 1) [1].

Les biomatériaux métalliques sont [2] : les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome, les alliages du nickel, les alliages du titane, les alliages titane-nickel, les alliages platine-iridium, le platine.



Figure 1 : Biomatériaux métalliques (prothèses de hanche et de genou) [1].

I.1.2.2 Polymères :

Les polymères sont bien adaptés aux applications biomédicales en raison de la grande diversité de leurs propriétés : ils peuvent être flexibles ou rigides, biodégradables ou permanents et peuvent avoir des formes très complexes. Mais ils ont des inconvénients par rapport aux métaux et céramiques : ils sont tout d'abord moins résistants que les métaux et les céramiques. Ils peuvent se déformer avec le temps et se détériorer lors de la stérilisation, ils peuvent se dégrader de manière catastrophique dans le corps ou produire des dérivés toxiques.

Parmi les biomatériaux polymères, on peut citer :

- Le caoutchouc silicone : pour l'articulation des doigts, la peau artificielle, les lentilles intraoculaires.
- Le nylon : pour les sutures chirurgicales, les segments gastro-intestinaux et les tubes trachéales.
- Le polyester : utilisé pour la fixation des fractures.
- PTFE : polytétrafluoroéthylène ou le Téflon : on le trouve dans les implants (ligaments artificiels, cœurs artificiels et soins des brûlures) ainsi que dans divers ustensiles (cathéters, tubes capillaires, seringues hypodermiques) [3].
- PET : Polytéréphtalate d'éthylène, ce matériau peut être utilisé sous forme de tube plastifié en tant que cathéter transdermique. Le PET est également très utilisé en chirurgie cardiovasculaire [4]
- PC : Polycarbonates
- PMMA : polyméthacrylate de méthyle pour les lentilles intraoculaires
- PE : en basse densité (LDPE) haute densité (HDPE) trouvés dans les tendons et les ligaments artificiels, greffons vasculaires synthétiques, les prothèses dentaires et les implants faciaux.

I.1.2.3 Céramiques :

Les avantages des céramiques sont leur biocompatibilité (en particulier avec l'os), le fait d'être inerte, résistante aux attaques microbiennes et aux contraintes de compression. Mais elles possèdent des inconvénients qui sont le fait d'être cassant et de pouvoir se désagréger de manière catastrophique ainsi que la difficulté de mise en œuvre.

Les biomatériaux en céramique sont nombreux :

- L'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 qui sont utilisés pour les implants de la hanche et dentaires
- Le phosphate de calcium : pour les substituts osseux.
- Les verres bioactifs à base de phosphore et de calcium.
- L'hydroxyapatite (HAP), utilisé pour les ciments orthopédiques et dentaires, pour des collagènes et l'industrie pharmaceutique [5]. Les HAP servent comme matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés [6]. Les HAP sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse [6].

I.1.2.4 Composites :

Les matériaux composites consistent en deux ou plusieurs parties distinctes. Bien qu'un matériau pur puisse être composé de sous-unités distinctes (grains ou molécules), le terme composite est réservé aux matériaux consistant en constituants distincts chimiquement, séparés par une interface.

Les composites sont spécialement adaptés aux biomatériaux qui nécessitent une combinaison de propriétés: remplacement complet d'articulations, plaques de renfort osseux, amalgame dentaire.

Parmi les points faibles des composites: risque de dispersion de la seconde phase ou faible interaction entre les deux phases (induisant une réduction des performances mécaniques).

Globalement, les matériaux composites gardent toutefois des performances réelles bien meilleures que les biomatériaux réalisés à partir d'un seul composant. C'est pourquoi ils sont de plus en plus utilisés dans les applications biomédicales.

I.2 Couches minces

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles des matériaux. Cette modification permet de coupler les propriétés du matériau de cœur et du matériau de surface. Nous pouvons subdiviser ces traitements en deux grandes catégories qui sont : les traitements superficiels qui s'opéreront superficiellement à une profondeur variable et les revêtements qui sont des couches minces formées sur la surface d'un substrat. Nous nous intéresserons aux couches minces.

I.2.1 Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau que l'on dépose sur un autre matériau appelé « substrat » dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres à quelques micromètres, dont le but est de donner des propriétés particulières à la surface de ce substrat tout en bénéficiant de ses propriétés massives [7].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince se sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus ces effets liés aux surfaces limites seront importants. En revanche lorsque l'épaisseur d'une couche mince franchira un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra négligeable et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Il existe deux types de revêtements en couches minces :

- **Les revêtements de protection** : ils ont un rôle de protection du substrat. Parmi eux, on rencontre les films résistant à la corrosion, à l'usure ou à l'oxydation et les couches minces décoratives.
- **Les revêtements fonctionnels** : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, microélectronique ou magnétique spécifique [7].

I.2.2 Domaines d'applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...). Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [8] :

- Microélectronique : elle a pu se développer à partir des années 60 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous formes de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflets dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats.
- Mécanique: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- Chimie: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- Thermique: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.2.3 Principe de formation des couches minces

Tous les procédés d'élaboration sous vide des couches minces se font en trois étapes à partir d'une phase vapeur [7]:

- Etape n°1 : production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- Etape n°2 : transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Etape n°3 : dépôt des espèces sur le substrat : la condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

I.2.4 Revêtements durs en couches minces

Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion car la quantité de matière déposée n'est pas très importante et ses propriétés sont excellentes.

Les métaux de transition les plus utilisés sont Ti, Cr, et Si. L'introduction de l'azote et du carbone permet l'obtention de nitrures et de carbures qui présentent des propriétés performantes. La durée de vie des pièces ainsi traitées peut être augmentée d'un facteur 2 à 10 [7].

I.2.5 Zirconium Zr

Le zirconium (Zr), de numéro atomique 40, est un métal de transition appartenant à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments, il est le voisin vertical du titane et du hafnium avec lesquelles il partage une grande affinité pour l'oxygène. Il existe deux phases cristallographiques du zirconium (Figure 2) [9] :

- la phase α_{Zr} stable en-dessous 864 °C, cette phase est hexagonale compacte de paramètres de maille à 20 °C sous pression atmosphérique $a = 3,231 \text{ \AA}$ et $c = 5,148 \text{ \AA}$,
- la phase β_{Zr} stable au-dessus de 864 °C est cubique centrée de paramètre $d = 3,610 \text{ \AA}$.

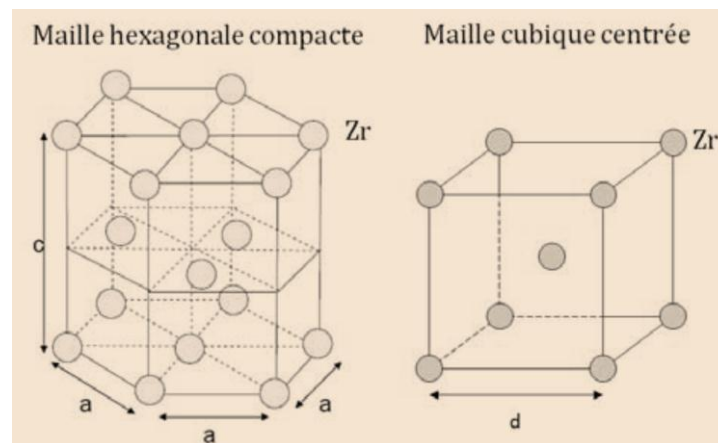


Figure 2 : Illustrations des mailles cristallines du zirconium [9].

I.2.6 Cristallographie de la zircone pure

En réagissant avec de l'oxygène, le zirconium s'oxyde selon l'équation : $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$, pour former de la zircone ZrO_2 . La zircone ou l'oxyde de zirconium a suscité un vif intérêt dès le début de son identification et de sa préparation. En effet, cet oxyde présente plusieurs variétés allotropiques suivant la température ; de plus la pression ou une contrainte mécanique peut agir sur la structure, ce qui en fait un matériau de choix pour étudier les transformations cristallographiques. Cet oxyde est une céramique à caractères réfractaire.

La zircone pure obtenue à partir du minerai possède une structure cristalline monoclinique (Figure 3) à température ambiante. Le zirconium est alors coordonné par sept oxygènes. La zircone monoclinique présente une masse volumique égale à 5830 kg/m^3 avec les paramètres de maille suivants [10] :

$$a = 0,5156 \text{ nm}, b = 0,5191 \text{ nm}, c = 0,5304 \text{ nm}, \beta = 98,9^\circ$$

La structure de la zirconne pure est en fait dérivée de la structure fluorine CaF_2 , qui est une structure cubique dans laquelle les ions Ca^{2+} sont coordonnés par 8 ions F^- . Cependant, la faible valeur du rapport du rayon atomique des ions Zr^{4+} sur celui des ions O^{2-} , fait que la structure fluorine est déformée pour pouvoir être stable à température ambiante [10].

Ceci explique pourquoi les valeurs des paramètres cristallins a , b et c de la zirconne monoclinique sont relativement proche les unes des autres.

La zirconne monoclinique devient quadratique à partir de 1100°C environ. La phase quadratique est plus dense que la phase monoclinique (masse volumique = 6100 kg/m^3) se rapprochant ainsi de la structure fluorine CaF_2 [10].

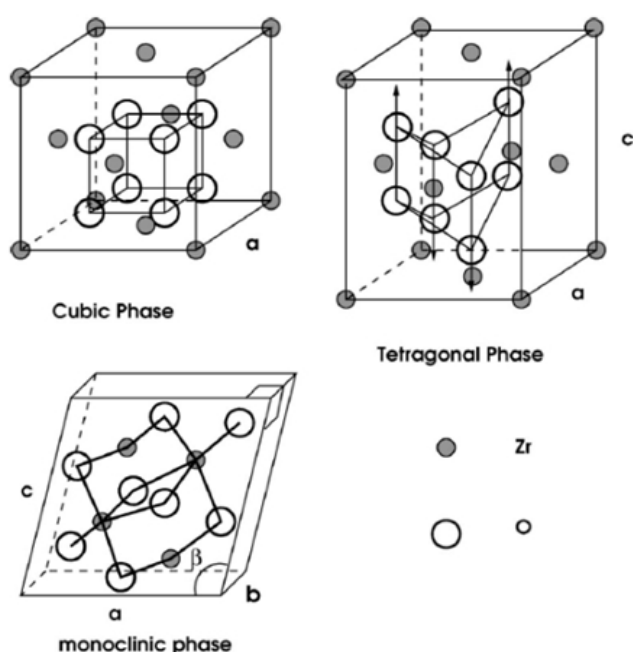


Figure 3 : Illustrations des mailles cristallines de la zirconne [9].

Les paramètres de maille pour la zirconne quadratique sont :

$$a = 0,5094 \text{ nm}, c = 0,5177 \text{ nm}$$

Le tableau 1 résume toutes les températures de transitions par différentes méthodes :

Tableau 1: Températures de transition pour les transformations entre zircone monoclinique et quadratique [10].

Méthodes	Température de transformation (°C)			
	monoclinique → quadratique (chauffage)		quadratique → monoclinique (refroidissement)	
	Début	Fin	Début	Fin
ATD	1135	1205	1037	925
DRX	1130	1200	1025	950
Dilatometre	1180	1210	1060	925

ATD : analyse thermique différentielle
DRX : diffraction des rayons X

A partir de 2350 °C, une nouvelle transition de phase intervient entre la forme quadratique et une forme cubique de paramètre de maille $a = 0,5124$ nm. Cette structure cubique est cette fois une structure fluorine CaF_2 , sa masse volumique = 6090 kg/m^3 [10].

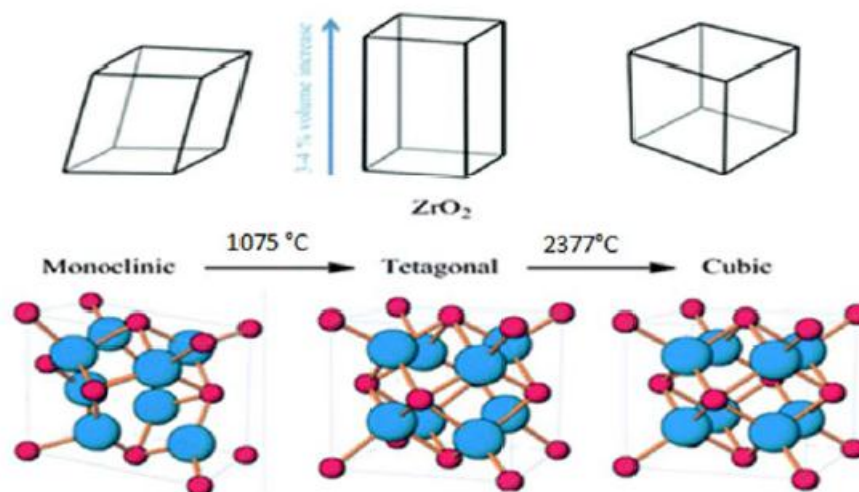


Figure 4: Structures cristallines des phases de la zircone [11].

En ce qui concerne la transition entre la phase monoclinique et la phase quadratique haute température, il a été observé que la présence de lacune anionique permet d'abaisser la

Les solutions solides α -Zr(O) et β -Zr(O)

Le diagramme de phase du système zirconium - oxygène (Figure 7) montre que l'oxygène est alphagène et que la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium est élevée : la phase α -Zr peut dissoudre jusqu'à 31 at.% d'oxygène. La dissolution de l'oxygène se fait aux joints de grain du métal (en dessous de 500 °C) ou, de manière aléatoire, en volume au niveau des sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact de la phase α (au-dessus de 700 °C) [9]. Une solution solide d'oxygène dans le zirconium α -Zr(O) est ainsi formée. A faible température (en dessous de 400 °C), les atomes d'oxygène dissous forment des structures ordonnées ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) pour des rapports O/Zr élevés ($0,1 < O/Zr < 0,41$). Ces structures ordonnées se transforment en structure totalement désordonnée (α) ou partiellement ordonnée (α') à des températures situées entre 327 °C et 527 °C. La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cristallographique β (au-dessus de 863 °C) est inférieure à celle de la phase α et atteint 10 at.% d'oxygène à 1970 °C [13].

Le zirconium a la particularité de pouvoir accepter une grande quantité d'oxygène dans ses phases cristallographiques. La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α_{Zr} est de 30% atomique, celle de la phase β_{Zr} est de 7% atomique. L'oxygène occupe les sites interstitiels octaédriques [9].

I.2.8 Propriétés de la zircone

La zircone est d'un intérêt considérable en raison de son utilisation dans divers secteurs industriels, et ceci en raison de ses bonnes propriétés chimiques, thermiques, mécaniques et électriques [11].

Les principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de la zircone ZrO₂ [11].

Masse molaire	123.218 g/mol
Couleur	Blanc
Densité	5.68 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	2715 °C
Température d'ébullition	4300 °C
Solubilité	Soluble dans HF et à chaud dans H ₂ SO ₄
Indice de réfraction	2,13
S^0_{298}	50.3 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
ΔH^0_f	-1080 kJ.mol ⁻¹
Résistivité électrique	1011 ohm cm
Dureté	9,2 GPa
Module d'Young	zircone monoclinique : 150 -200 GPa

I.2.9 Applications industrielles

Compte tenu des propriétés physiques particulières et remarquables de la zircone sur le plan thermique, électrique, mécanique et chimique, les applications sont variées et nombreuses.

Le dioxyde de zirconium est utilisé dans une large gamme d'applications, telles que le robinet à bille de précision, soupapes et roues, joints de pompe, capteurs d'oxygène, milieux de meulage à haute densité, membranes de piles à combustible, guides de fil, prothèses médicales, lames de coupe, engrenages, formage de métal, composants de métrologie, roulements.

Les céramiques à base de zircone sont utilisées dans de nombreuses autres applications. Par exemple, ils peuvent être utilisés comme auxiliaires dans les procédés de soudage,

outils pour le formage des fils, des cellules de mesure de l'oxygène ou des anneaux isolants dans les procédés thermiques.

Dans le domaine biomédical, on retrouve la zircone dans la production des cadres dentaires. D'autres applications pour la zircone concernant la fabrication des têtes fémorales, ainsi que des prothèses de genoux [11].

I.3 Techniques de dépôt en couches minces

Le dépôt sous vide est aujourd'hui une technologie clé de multiples applications industrielles. Ce dépôt doit être réalisé sous vide, afin de prévenir de toute **contamination** ou d'une éventuelle **oxydation**. Ces dépôts de couches minces sont utilisés pour des domaines aussi variés que l'optique, l'ophtalmologie, les disques compacts, les conducteurs, le biomédical, la décoration, l'agroalimentaire, le spatial, l'aéronautique ...

Il existe deux grandes familles de procédés sous vide : le procédé de dépôt chimique en phase vapeur et celui de dépôt physique en phase vapeur (figure 7).

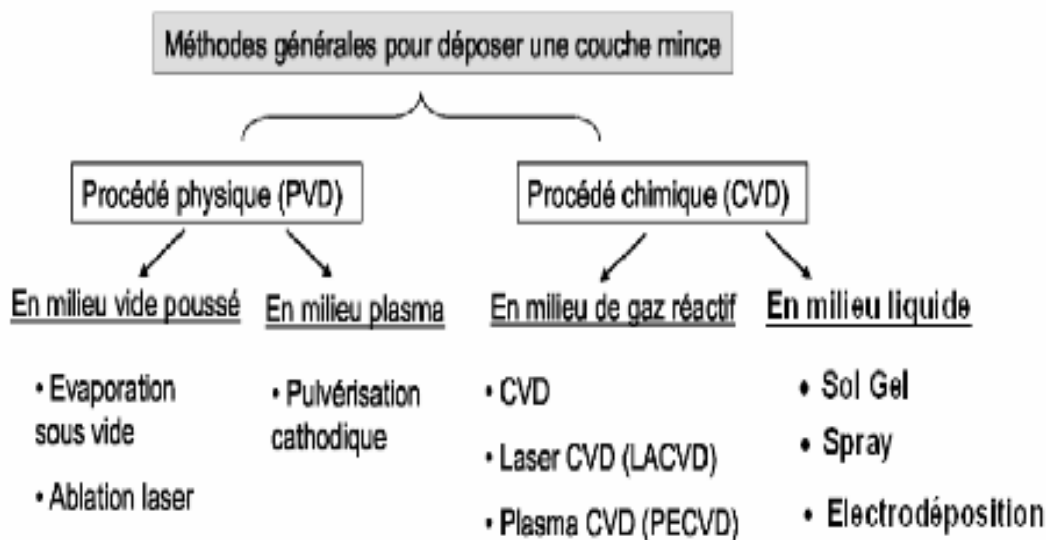


Figure 7: Classification des procédés de dépôts en couches minces [7].

I.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

A la fin des années 60, la technique CVD a permis d'obtenir les premiers revêtements dans l'industrie du métal. Ces revêtements étaient tous à base de titane. Leur élaboration nécessite l'utilisation de hautes températures (900-1000°C).

I.3.1.1 Principe

Mise au point en 1968, la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à réaliser un dépôt à partir d'une atmosphère réactive qui se décompose à la surface de la pièce en formant le composé devant la revêtir. Cela provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Ce procédé fait partie des méthodes chimiques de dépôt, car il fait intervenir une réaction chimique pour déposer le matériau, cette réaction est activée par la température, avec un apport énergétique suffisant.

Les atmosphères utilisées sont composées de chlorure, fluorures, bromures, iodures, carbonyles, composés organométalliques, hydrures et hydrocarbures. A ces composés on ajoute de l'hydrogène qui sert d'agent réducteur.

Ce procédé permet de déposer :

- Des métaux (Fe, Al, Cr, Ti ...)
- Des carbures (SiC, ThC, MoC ...)
- Des borures (WB, NbB, FeB ...)
- Des siliciures de Ti, Zr, Mn ...
- Des oxydes (Al₂O₃, BeO, SiO₂ ...) [7].

I.3.1.2 Etape du procédé CVD

Les étapes du procédé CVD sont indiquées sur la figure 8, et résumées dans les séquences de dépôt suivantes :

- 1- Transport des réactifs à proximité du substrat.
- 2- Diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
- 3- Adsorption des réactifs sur la surface.
- 4- Réaction chimique sur la surface.
- 5- Migration sur la surface pour former des germes stables.
- 6- Désorption des produits de réaction.
- 7- Diffusion des produits volatils loin de la surface.
- 8- Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.

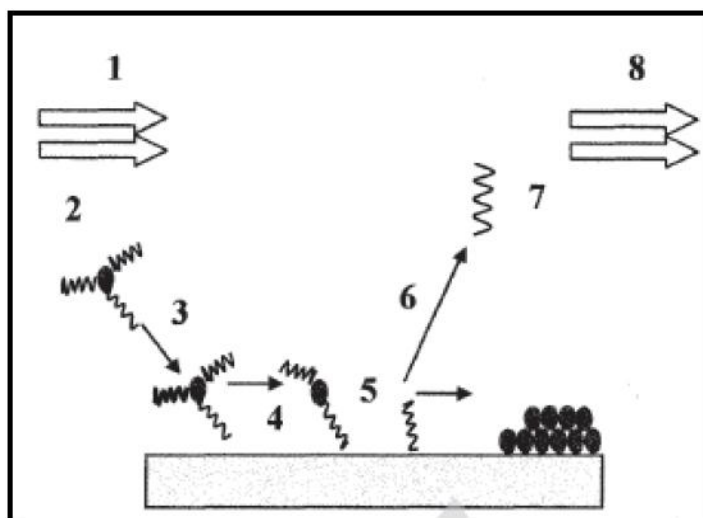


Figure 8 : Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [7].

I.3.1.3 Structure des couches CVD

La structure des dépôts réalisés en CVD est généralement constituée par des grains équiaxes de l'ordre du micromètre. Les structures du type colonnaire (présence de pores le long des joints de grains du dépôt) doivent être évitées dans le cas où les pièces travaillent en milieu corrosif [7].

I.3.1.4 Applications industrielles

La technique CVD est particulièrement utilisée pour les "revêtements durs" de pièces et outillages en acier ou carbure, pour augmenter la résistance à l'usure abrasive et adhésive, en réduisant le coefficient de frottement.

Les dépôts CVD les plus utilisés dans le domaine de la mécanique sont TiN, TiC, TiN+TiC et l' Al_2O_3 . Le dépôt de TiN est le plus utilisé car il possède un bon compromis dureté-ductilité et a un bon coefficient de frottement [7].

I.3.1.5 Avantage – Inconvénients

Le procédé CVD présente certains avantages par la simplicité de son équipement et la possibilité de réaliser différents dépôts uniformes d'épaisseurs assez importante (5-30 μm). Cependant, ses inconvénients sont non-négligeables car il peut parfois présenter des couches poreuses et biphasées en plus des traitements à haute température qui sont mal adaptés aux pièces qui nécessitent une grande précision. Par ailleurs, un dépôt CVD peut provoquer l'augmentation de la rugosité et la décarburation du substrat [7].

I.3.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» (Physical Vapor Deposition) est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma ou gaz réactif) [14]. Les variations dimensionnelles au cours du traitement sont faibles et pratiquement limitées aux variations de cote dues à l'épaisseur du dépôt. On peut donc par ces procédés revêtir des pièces mécaniques ayant des tolérances dimensionnelles faibles [7]. La figure 9 illustre le principe de ce procédé.

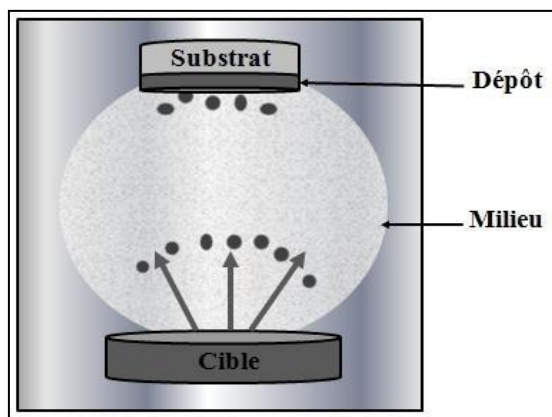


Figure 9 : Principe du procédé PVD [14].

Cette technique étant celle utilisée dans notre projet, elle sera étudiée plus en détails.

I.4 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

I.4.1 Introduction

La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique d'une couche mince sont fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat lors de l'élaboration de cette dernière. C'est donc dans le but de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du dépôt que la partie suivante a été réalisée. Nous décrirons les méthodes d'élaboration des dépôts PVD, ainsi que les mécanismes physico-chimiques de formation de ces dépôts. Nous nous pencherons ensuite vers les avantages qu'offrent ces techniques ainsi que leurs domaines d'application. Une attention particulière sera portée à la méthode de pulvérisation magnétron car c'est celle que l'on a utilisée lors de notre étude.

I.4.2 Notions de vide et de plasma

Le procédé PVD est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat et recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif) [14]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène et éviter la formation d'oxydes.

I.4.2.1 Production du vide

La production du vide consiste à faire baisser le nombre de molécules contenues dans un volume clos et étanche. Selon la pression nous pouvons répartir le vide en 3 domaines représentés dans la figure 10.

On trouve dans la technique du vide plusieurs unités de pression comme : le pascal ($1\text{Pa}=1\text{N/m}^2$), le Torr ($1\text{Torr}=1\text{mmHg}=133,33\text{Pa}$), le bar ...

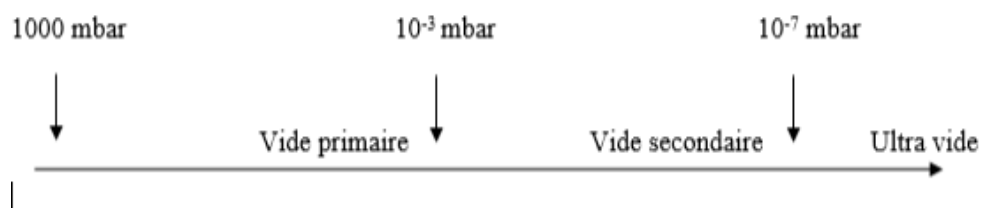


Figure 10 : Les domaines du vide.

Le vide est obtenu à l'aide de pompes à vide choisies en fonction de différents paramètres : le volume à pomper, les matériaux composants la chambre à vide, le type de gaz à pomper, mais aussi en fonction du domaine du vide que l'on veut obtenir [7].

I.4.2.2 Types de pompes à vide

On distingue deux catégories de pompes :

- **Pompes primaires** : Ce sont des pompes appelées volumétriques et qui pompent depuis la pression atmosphérique jusqu'à environ 10^{-3} mbar.
- **Pompes secondaires** : Chronologiquement, une fois que les pompes primaires ont effectué leur travail, les pompes secondaires peuvent aller de 10^{-2} à 10^{-7} ou même jusqu'à 10^{-11} mbar.

I.4.2.3 Mesure de vide

La mesure du vide se fait à l'aide de deux types de manomètres :

- **Les manomètres mécaniques** : une différence de pression pouvant entraîner une déformation mécanique, le plus souvent destinés à la mesure du vide primaire.
- **Les jauges électriques (Pirani, Penning, ...)** : utilisent les propriétés de conductibilité thermique ou électrique des gaz sous faible pression et, de ce fait, ne peuvent fonctionner à la pression atmosphérique. Elles sont destinées à la mesure des vides secondaires et l'ultravide.

I.4.2.4 Plasma

Un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité, il est considéré comme un isolant parfait car il ne contient aucune particule chargée libre. Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique de forte intensité, les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître (ionisation). En continuant à augmenter l'ionisation du gaz, le nombre d'électrons par unité de volume devient comparable à celui des molécules neutres, le gaz passe de l'isolation à la conductivité. Le gaz ainsi ionisé sous l'influence du champ électrique présente un milieu extrêmement complexe. Ce système, qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière dit «plasma».

Il existe deux sortes de plasma :

- **Des plasmas froids** : Un plasma froid est obtenu en créant une décharge électrique dans un gaz à basse pression. Ce plasma est un gaz froid (température un peu supérieure à la température ambiante) rempli d'électrons chauds (1000 à 10 000 K). Il est très faiblement ionisé (10^{-7} à 10^{-2} ions par espèce neutre) et donc constitué essentiellement d'atomes et de molécules neutres chargées, sous l'effet des forces d'interaction coulombiennes.
- **Des plasmas chauds** : demandant plus d'énergie pour leur création, les ions sont chauds, ils sont moins utilisés car ils sont plus coûteux [7].

I.4.3 Etape du dépôt PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur se déroulent en quatre étapes [7]:

I.4.3.1 Évaporation

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

I.4.3.2 Transport

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

I.4.3.3 Réaction

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

I.4.3.4 Dépôt

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

I.4.4 Classification des dépôts par PVD

La figure 11 résume les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur :

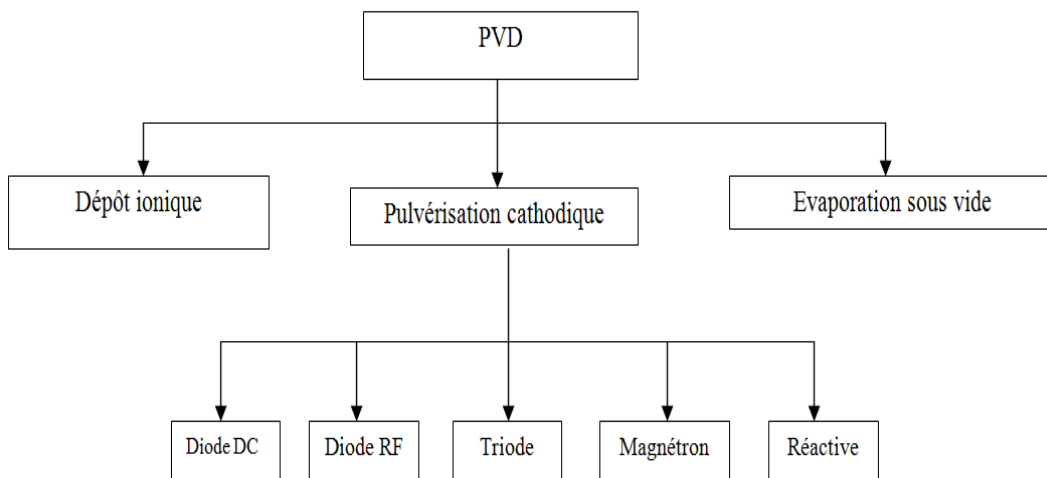


Figure 11 : Classification des dépôts par PVD [7].

I.4.4.1 Evaporation sous vide

Ce procédé est l'un des mécanismes les plus simples et les plus anciens de dépôt. Le procédé consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [7]. Il existe plusieurs méthodes pour évaporer la cible, nous citons :

- **Effet de Joule** : un creuset chauffé par effet de Joule limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température.
- **Canon à électrons** : à réflexion électromagnétique permettant l'évaporation de tout matériau (même réfractaire) sans risque de pollution par le support. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de la cible à évaporer [14].

La vitesse de dépôt dépend de la température, de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure 12 [14].

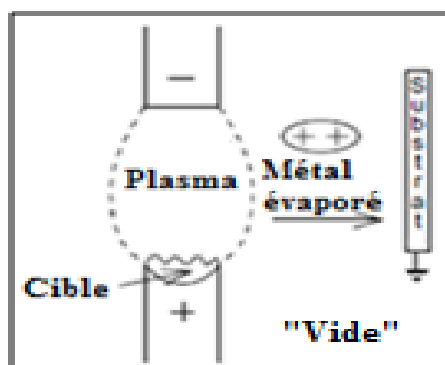


Figure 12 : Principe de l'évaporation sous vide (Sources d'évaporation à arc) [14].

I.4.4.2 Dépôt ionique

Le terme dépôt ionique regroupe différentes techniques dans lesquelles le matériau à déposer est mis en phase vapeur en présence d'un plasma, le substrat étant polarisé négativement. Le métal est évaporé au moyen d'un canon à électrons comme montré sur la figure 13. La pièce à revêtir est située à la cathode, portée à un potentiel négatif compris entre 1kV et 3kV, l'enceinte étant reliée à la masse. La pression dans l'enceinte est comprise entre 1 et 10 Pa. Dans ces conditions de tensions et de pression il s'amorce une décharge électrique entre la cathode et l'anode. Le gaz injecté dans l'enceinte peut être inerte chimiquement (argon) ou réactif vis-à-vis du métal de la source (O₂) [7].

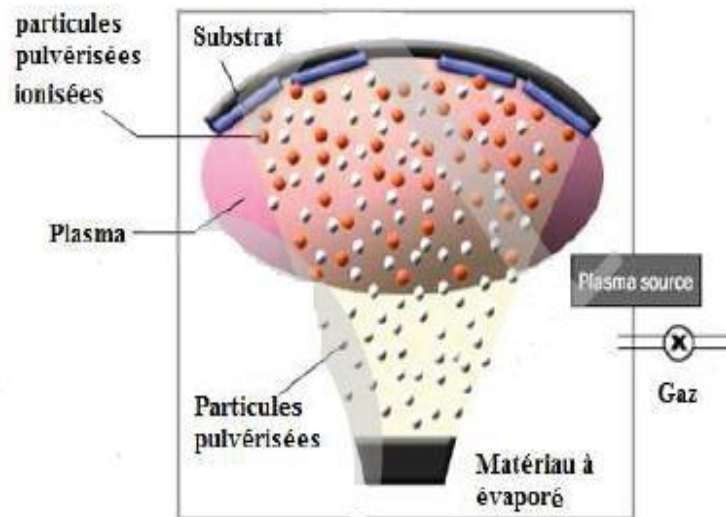


Figure 13 : Principe du dépôt ionique [7].

I.4.4.3 Pulvérisation cathodique

Ce n'est qu'en 1852 que Grove, et plus tard Plucker, montre que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression résiduelle de gaz inerte, entraîne l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des films minces [15].

Principe : Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure 14) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt.

On distingue en particulier le procédé **triode**, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr), le procédé **magnétron**, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé **radiofréquence**, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables.

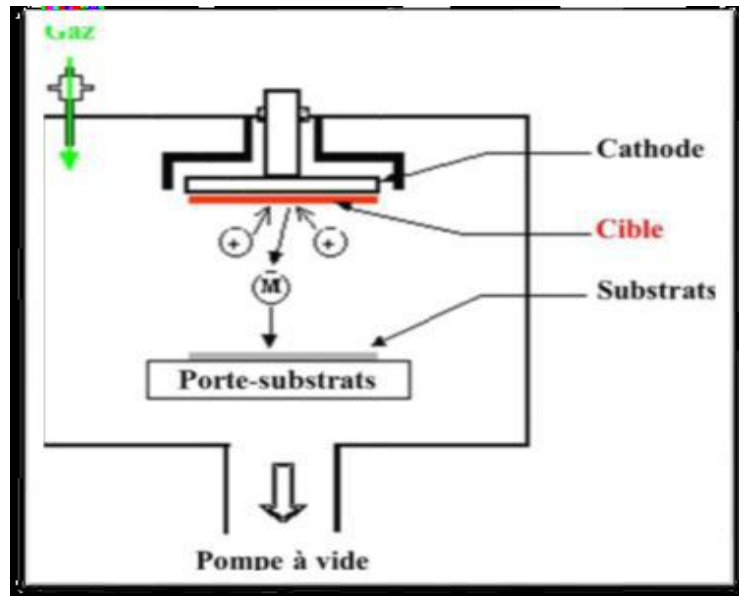


Figure 14 : Principe de la pulvérisation cathodique [15].

I.4.4.3.1 La pulvérisation cathodique en décharge continue (DC)

Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est la formation d'impuretés au niveau des couches déposées même à pression élevée vu qu'il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma (contamination des couches par le milieu). Dans le cas de pulvérisation d'un matériau conducteur, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Par conséquent, elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma. Ce qui réduit considérablement l'efficacité de la pulvérisation de ce type de matériau [11].

I.4.4.3.2 La pulvérisation en radio fréquence R.F

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à **haute fréquence** remplace le champ électrique (figure 15). La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des ions pulvérisant ou des électrons qui neutralisent les charges apportés par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, pour ne pas s'y accumuler.

On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Ce procédé mène à des revêtements plus denses avec une surface plus lisse que le procédé D.C tout en éliminant la croissance colonnaire des couches [11].

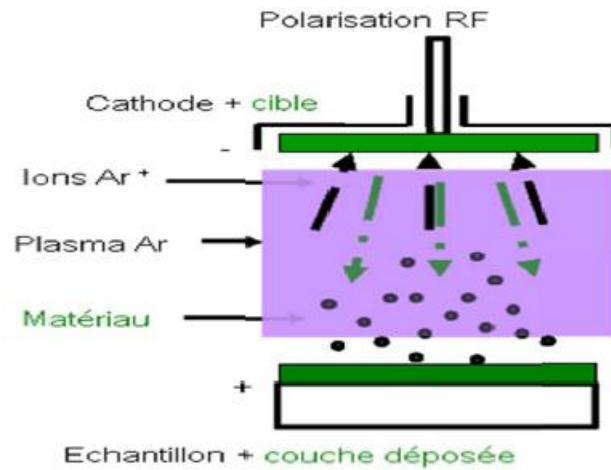


Figure 15 : Procédé diode RF [11].

I.4.4.3 Pulvérisation magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Originellement, la pulvérisation cathodique était surtout utilisée pour la microélectronique, mais grâce à l'apport du procédé magnétron, cette technique est maintenant aussi utilisée pour des applications mécaniques ou électriques. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode) est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode (figure 16). Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Un schéma du dispositif est présenté dans la figure suivante [14]:

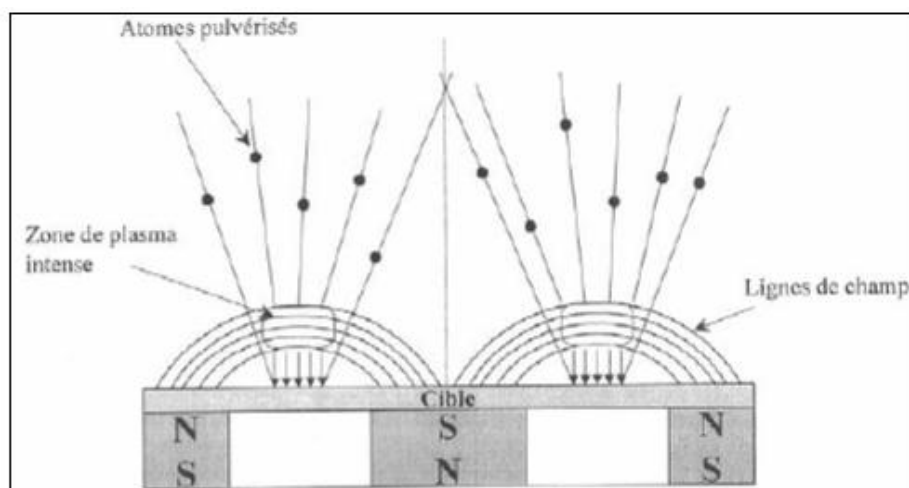


Figure 16 : Principe de la pulvérisation magnétron [14].

Son avantage : L'avantage principal de cette technique est qu'un plasma dense peut être formé près de la cathode à basse pression ($< 0,7$ Pa). Les ions peuvent alors être accélérés du plasma à la cathode avec des pertes d'énergie moindres. De plus, cette technique présente l'avantage de reproduire pratiquement à l'identique en couche mince la composition initiale de la cible. Elle offre aussi la possibilité de pouvoir déposer des films dont la composition, la structure, l'adhérence, l'épaisseur ou encore l'homogénéité sont contrôlables, du moins sur substrats plans. Par contre, le fait de déposer des films ultra minces homogènes sur substrats cylindriques demande une adaptation des systèmes internes du réacteur [17].

Le tableau 3 compare entre le procédé magnétron et diode :

Tableau 3 : Comparaison des principales caractéristiques typiques des décharges diode et magnétron [16].

Type de décharge	Diode	Magnétron
Pression	1 à 100 Pa	0,1 à 10 Pa
Libre parcours moyen	< 1 cm	> 1 cm
Courant ionique sur la cible	1 mA.cm^{-2}	$> 10 \text{ mA.cm}^{-2}$
Tension de cible	1,5 à 3 kV	< 1 kV
Vitesse de dépôt	5 à 50 nm.min^{-1}	qq $\mu\text{m. min}^{-1}$

I.4.5 Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S est défini comme le rapport du nombre d'atomes pulvérisés de la cible à celui du nombre d'ions incidents. Il est fonction de :

- L'énergie des ions incidents (celle-ci est proportionnelle à la tension appliquée à la cible).
- La nature (chimique et cristallographique) de la cible.
- L'angle d'incidence des ions par rapport à la cible.
- La nature du gaz.
- L'état physico-chimique de la surface de la cible (contamination) [18].

Pour des ions d'énergie inférieure à 1 keV, pour un matériau donné et à incidence normale, S peut s'écrire :

$$S(E) = 4 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{E}{U_0}$$

Avec :

- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses $\frac{m_1}{m_2}$.
- m_1 : masse de l'ion incident.
- m_2 : masse de l'atome pulvérisé.
- E : énergie de l'ion incident.
- U_0 : énergie de liaison des atomes à la surface de la cible.

I.4.6 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince déposée par PVD

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la figure 17.

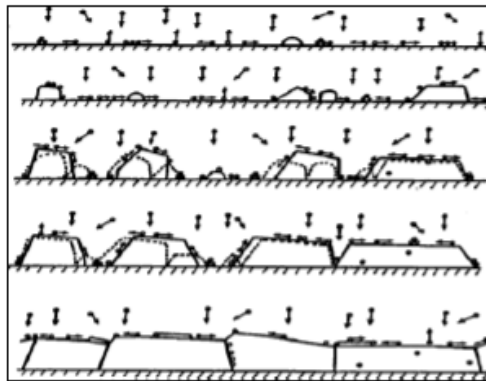


Figure 17 : Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles [14].

Dans les dépôts PVD, et quelle que soit la technique utilisée, la croissance du film se fait selon un processus qui peut être résumé dans le tableau 4.

Tableau 4 : Etapes de formation d'une couche mince [19].

Etapes	Processus	Epaisseur
Nucléation (germination)	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'atomes.	< 5nm
Croissance (agrégation)	Croissance des îles isolées : Formation d'un réseau macroscopique continu. Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.	10-14 nm
Coalescence	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.	> 20 nm

I.4.7 Structure des dépôts PVD

La structure des dépôts peut être décrite par le modèle de Movchan et Demshishin, modifié par Thornton. Ce modèle décrit les structures des dépôts que l'on peut obtenir par les différents procédés PVD en fonction de la température du substrat, exprimé par le rapport température absolue du substrat (T)/température absolue de fusion du dépôt (T_f) et la pression d'argon dans l'enceinte de déposition [7]. Ce diagramme comprend 4 zones comme montré dans la figure 18:

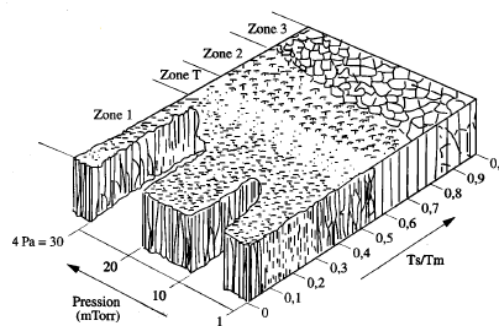


Figure 18: Modèle de Movchan et Denshishin modifié par Thomton [14].

Zone 1 : De faibles rapports T/TF et pour des pressions de travail élevées : Cristaux coniques aux sommets arrondis, porosité au niveau des joints de grains, rugosité de surface du substrat.

Zone T : Zone de transition mise en évidence par Thornton, qui est assez prononcée dans les dépôts de composés réfractaires. Structure colonnaire très fine qui apparaît fibreuse, dépôts denses et bonnes propriétés mécaniques.

Zone 2 : Structure à grains colonnaires séparés par des joints de grains denses. La taille des grains augmente avec T/TF.

Zone 3 : Structure à grains équiaxes pour des températures de déposition supérieures à 0,45 TF pour les métaux et les oxydes [14].

I.4.8 Défauts des dépôts PVD

- Gouttelettes éjectées par la source et qui atteignent le substrat et sont ensuite incorporées dans le dépôt. La liaison entre la gouttelette et le dépôt étant faible ce défaut peut favoriser des amorces de corrosion ou de fissures de fatigue.
- Structure fibreuse : cette structure est favorable à la corrosion inter granulaire à haute température et doit être évitée dans ce type de dépôt.
- Défauts coniques favorisés par une rugosité élevée, (rayures, stries d'usinage) ou par des particules étrangères [7].

I.4.9 Avantages et inconvénients

Les couches minces élaborées par dépôts physiques en phase vapeur présentent beaucoup d'avantages mais aussi des inconvénients résumés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Avantages - Inconvénients des différents dépôts par PVD [7].

Procédé	Avantage	Inconvénients
Evaporation sous vide	-Vitesse de dépôt élevée -Matériel simple -Prix des équipements faibles -Température du substrat faible (dépôt sur matière plastique)	-Mal adapté pour dépôt réfractaire -difficultés pour déposer les alliages (coévaporation) -Faible adhérence des dépôts -Dépôts non uniformes en épaisseur
Dépôt ionique	-Vitesse de dépôt élevée -Bonne adhérence des dépôts -Faible température de déposition -Bon pouvoir de recouvrement	-Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseur
Pulvérisation cathodique	-Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -Bonne adhérence des dépôts -Bon pouvoir de recouvrement	-Faible vitesse de déposition -Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseurs

I.5 Conclusion

Après la réalisation d'une étude bibliographique sur les biomatériaux, les couches minces et leur différentes techniques de dépôts physiques en phase vapeur et particulièrement PVD, on conclue :

- la diversité des biomatériaux du métallique jusqu'au polymère
- l'utilité des couches minces et leurs améliorations des propriétés mécaniques et électrochimiques
- la nécessité de contrôler soigneusement les conditions d'élaboration des revêtements (pression de dépôt, température du substrat, etc.) qui constituent les paramètres clés à conditionner les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques de la pièce revêtue.

Chapitre II :
Matériaux et techniques
expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter le protocole expérimental auquel nous avons eu recours lors de notre présente étude, c'est-à-dire le dispositif expérimental d'élaboration des couches minces, les matériaux utilisés à cet effet (substrats, cible) et les méthodes de caractérisation de ces couches (caractérisation structurale, mécanique).

II.1 Elaboration des couches minces ZrO₂

II.1.1 Dispositif expérimental

Les couches minces de ZrO₂ ont été déposées à l'aide d'un bâti de pulvérisation magnétron (Figure 19, figure 20 et tableau 6) réalisé par l'équipe Plasma de la Division des « Milieux Ionisés et Lasers » du Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA. Le dispositif expérimental est présenté sur les (Figures 19) et (Figure 20). Ce dispositif est constitué de trois parties principales :

- **une enceinte à vide** : Elle est réalisée en acier inoxydable. La partie du haut supporte une cathode magnétron et celle du bas elle comporte le porte-substrat qui fait face à la cible de zirconium (diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm). La distance entre le porte-substrats et la cible est environ 30 mm.
- **un système de pompage** : composé de deux pompes à vide (primaire et secondaire) montées en cascades : Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes de « LEYBOLD heraeus D40B » (débit: 40m³/h) qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10⁻³mTorr. Le vide secondaire est assuré, quant à lui, par une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 720m³/h) qui peut atteindre un vide résiduel de 10⁻⁶mTorr. Deux jauges munies de deux contrôleurs sont utilisées pour mesurer la pression primaire et secondaire.
- **une armoire électrique** : composée de deux générateurs électriques : le générateur radiofréquence 13,56 MHz (RF), SAIREM (ARF 601), qui alimentera la cible à pulvériser et le générateur continu DC Hewlett-Packard (Harrison 6443) qui polarisera le substrat. Les parois de l'enceinte sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode.
- L'installation comprend aussi deux bouteilles de gaz comprimés, argon et oxygène, connectées à l'enceinte à vide. La régulation de leur débit est assurée en amont par un contrôleur de débit massique (MKS1259C), tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques (MKS247C).

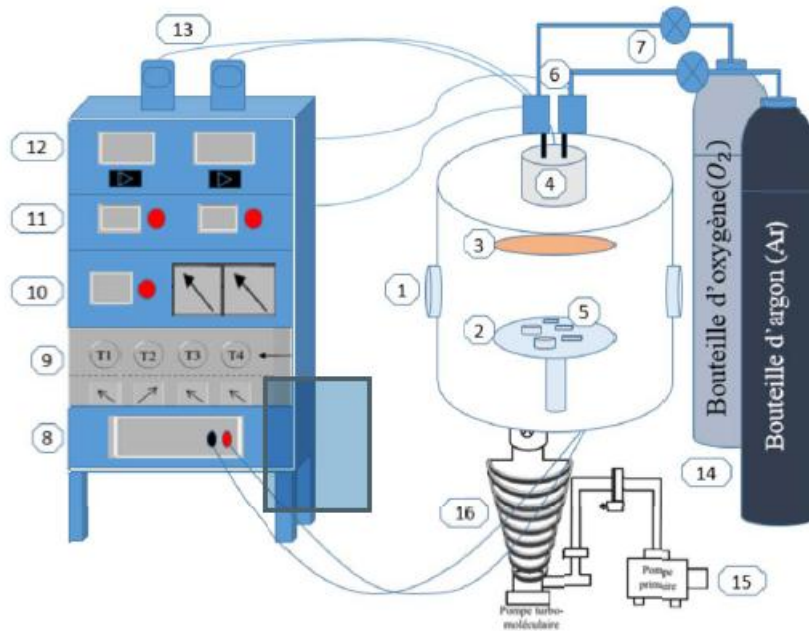


Figure 19 : Montage expérimental de pulvérisation magnétron.

Tableau 6 : Montage expérimental de pulvérisation.

1	Enceinte de dépôt	9	Générateurs RF
2	Porte substrat	10	Adaptateurs d'impédance
3	La cible (Zirconium)	11	Multimètres
4	Magnétron	12	Contrôleur de débit
5	Les substrats	13	Coffret de jauge
6	Capteurs pression	14	Bouteilles de gaz d'Ar et O ₂
7	Baromètres	15	Système de pompage primaire
8	Alimentations stabilisées DC	16	Système de pompage secondaire



Figure 20 : Bâti de pulvérisation magnétron (CDTA).

II.1.2 Choix du substrat

Pour cette étude, l'acier inoxydable 316L a été sélectionné car il est très utilisé, dans le domaine biomédical, pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.) et d'implants temporaires, notamment en chirurgies orthopédique et cardiaque. Ceci en raison de son prix réduit et sa facilité de fabrication [11].

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique faces centrées et sont non magnétiques. L'acier utilisé dans ce travail a été fourni par la Société « Produits Industriels Métallurgiques d'Algérie » (PIMA). Le Tableau 7 donne sa composition.

Il faut noter pour ce travail, que ZrO_2 a été déposée également sur du silicium pour une meilleure caractérisation des couches minces.

Tableau 7 : Composition chimique de l'acier inox 316L.

Composition	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
%	0,029	0,63	1.7	0,025	< 0,01	17,3	13,7	2.68

II.1.3 Préparation des substrats

Avant toute opération de dépôt, la préparation des substrats est une procédure très importante car la qualité de la surface des substrats influe directement sur la qualité des couches déposées.

Etape 1 : Découpage

Nous avons commencé par le découpage des substrats (Acier 316L et silicium). Les substrats de verre ont été découpés à l'aide d'un stylo à pointe diamantée sous forme rectangulaire (25 mm de longueur et 10 mm de largeur).

Quant à l'acier 316L, il a été découpé en pastilles de 10 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur à l'aide d'une micro-tronçonneuse à l'atelier mécanique du CDTA.

Etape 2 : Polissage mécanique

Le polissage a été réalisé à l'aide d'une polisseuse semi-automatique de type MECAPOL P230 pour différents papiers abrasifs (Figure 21).

Nous avons commencé par le dégrossissage qui consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers abrasifs d'une granulométrie de 600 à 1200 en rotation et en présence de l'eau pour éviter l'échauffement du substrat.

Après avoir supprimé tout défaut de surface, la finition consiste à achever cette étape de polissage en polissant la surface sur des papiers de feutre en rotation en présence d'une solution diluée d'alumine. Un exemple de l'état de surface après polissage est donné sur la figure 22 :



Figure 21 : Polisseuse MECAPOL P230 semi automatique.

Etape 3 : nettoyage chimique :

Quelque soient les substrats utilisés, leur nettoyage est indispensable. Aussi, une succession de bains de solvant permet d'éliminer les impuretés organiques (résines, graisses, hydrocarbures, ...) ou bien solides (poussière, morceaux de silicium, métaux...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film [7].

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Immersion dans l'acétone pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons (Figure 23).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans l'éthanol pendant 5 minutes dans un bain ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée.

A la fin de chaque étape, les substrats sont conservés à l'abri de l'air.



Figure 22 : Les échantillons après le polissage et le nettoyage chimique.



Figure 23 : Bain à ultrasons.

II.1.4 Procédure du dépôt

Après avoir franchi l'étape de préparation et nettoyage, les substrats sont alors introduits dans l'enceinte à vide qui est mise sous vide. Lorsque le vide souhaité est atteint i.e. 10^{-6} Torr, l'argon est alors injecté pour procéder à la pulvérisation (Puissance : 250W, Pression : 20 mTorr, débit d'argon 16 ml/min, Polarisation du substrat : 0Volt, cette étape consiste à ioniser l'argon et créer donc un plasma. Le plasma se crée selon cette réaction $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$. Les ions ainsi produits vont bombarder la cible pour pulvériser des atomes de zirconium qui vont se déposer sur les substrats comme couche d'accrochage. Ensuite après 10 min, suivra l'injection du gaz réactif d'oxygène (O_2) à des conditions opératoires ajustés (tableau 8) pour entamer la procédure de dépôt ZrO_2 . Une fois le temps de dépôt fixé écoulé, et l'arrêt de l'opération de dépôt, un temps de refroidissement (minimum 30min) des échantillons est nécessaire avant leur retrait de l'enceinte à vide.



Figure 24 : Chambre de dépôt.

Tableau 8: Condition de dépôt.

Cible	Zirconium pur (99.99%)
Distance cible-substrat	40 mm
Pression de base	1.0×10^{-6} Torr
Gaz de pulvérisation (Ar)	15 sccm
Fraction de gaz réactif (O₂)	10, 20 et 40%
Pression de gaz de travail	20 mTorr
Puissance de pulvérisation	250 W
Temps de dépôt	60 min
Polarisation du substrat	0 V
Température du substrat	Non chauffé

II.2 Caractérisation des couches minces de ZrO₂

Pour étudier les échantillons élaborés ZrO₂/Inox316L, différentes techniques expérimentales de caractérisation et d'analyse ont été utilisées.

II.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui est très utilisée pour l'observation de la morphologie des couches minces. Pour cela nous avons utilisé JEOL JSM 6360LV (figure 25). Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés. Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles (Figure 26).



Figure 25 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM 6360LV (CDTA).

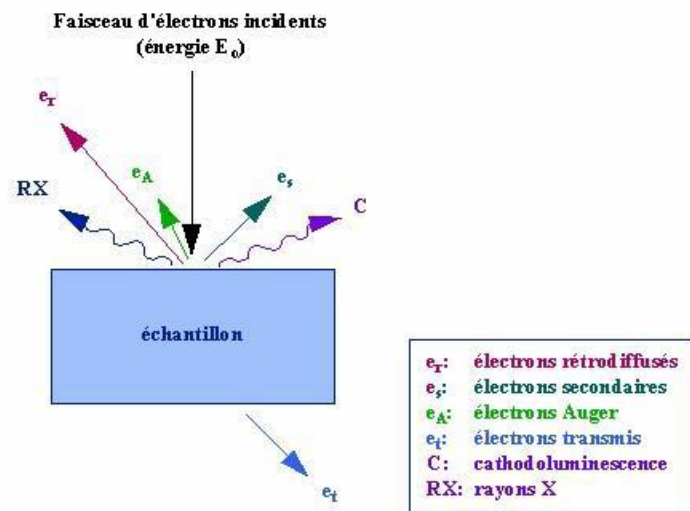


Figure 26 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [7].

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure 27).

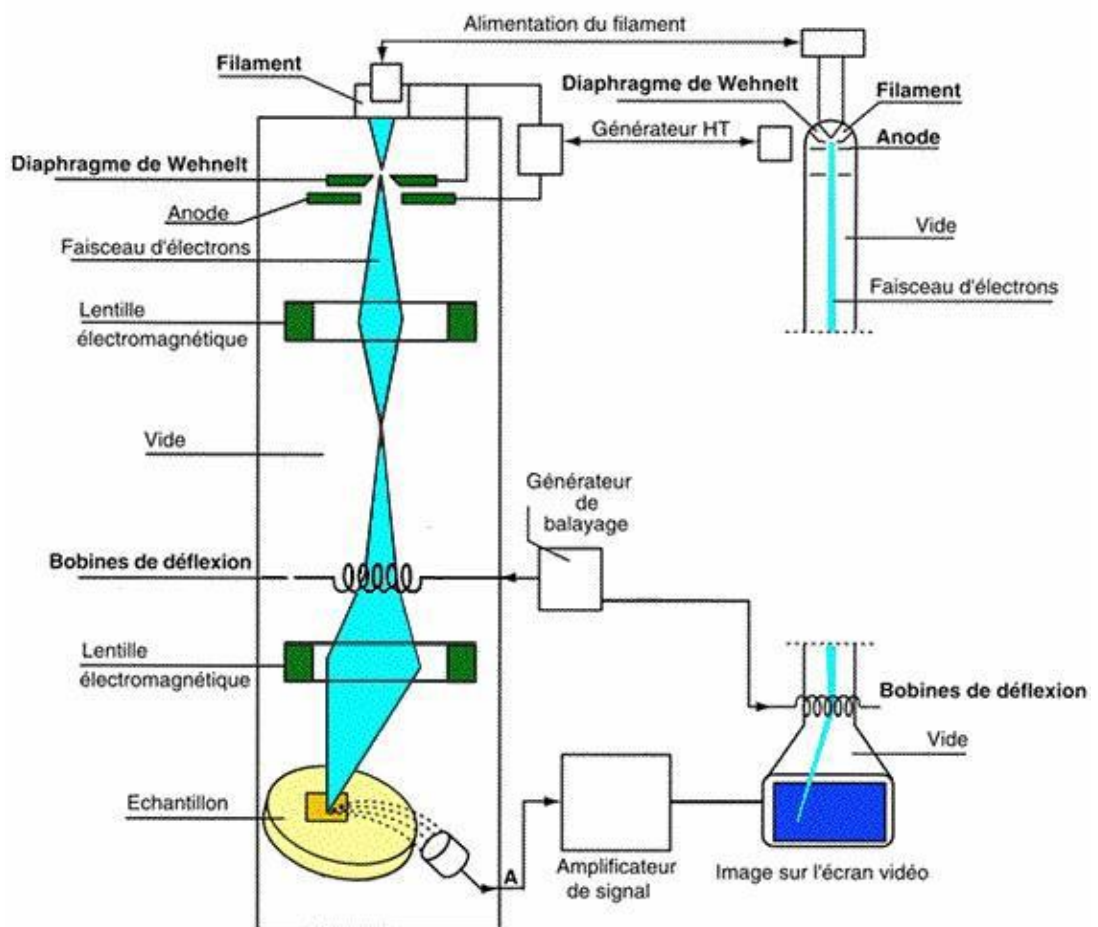


Figure 27 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB[7].

II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. La diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

Principe : La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer leurs intensités selon l'orientation dans l'espace. Les rayons-x diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ».

On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau par rapport au faisceau incident et la courbe obtenue s'appelle « diffractogramme » [7].

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre au CDTA, de marque BRUKER AXED8 ADVANCE ($K\gamma = 1,5406 \text{ \AA}$) fonction sous une puissance de 2200 W. La plage d'acquisition du diffractomètre est située entre 20° et 80° avec une précision de pas allant jusqu'à $0,01^\circ$ et son angle d'incidence minimale est de $0,1$.

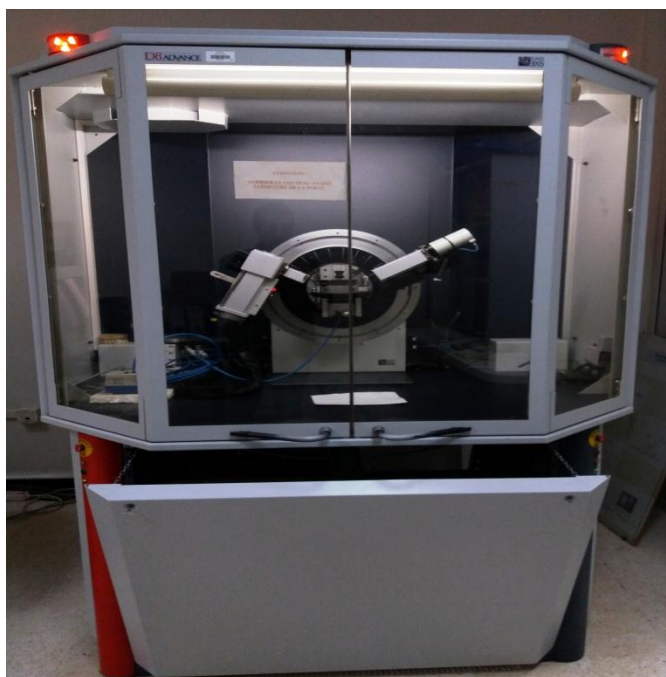


Figure 28 : Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 – CDTA.

Un faisceau des rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires quand la loi de Bragg est vérifiée (figure 29) :

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

où :

- d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l .
- θ : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl).
- n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

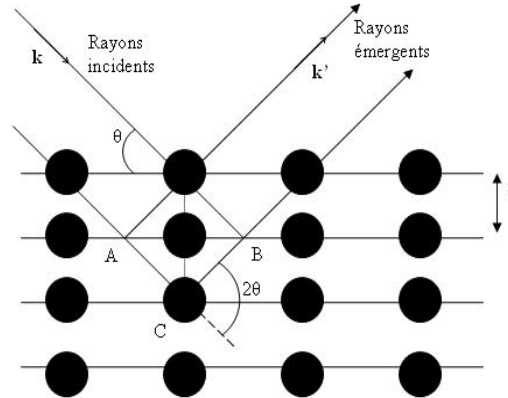


Figure 29 : Principe de la diffraction des rayons X.

II.2.3 Spectroscopie Raman

Cette méthode non-destructive, basée sur le processus de diffusion inélastique de la lumière, étudie les transitions entre niveaux énergétiques vibrationnels du réseau moléculaire ou cristallin afin de caractériser les liaisons atomiques d'un échantillon. Elle consiste à focaliser une lumière monochromatique (un laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. En effet, lors de l'interaction d'un photon avec une molécule, celui-ci est généralement transmis, mais il peut également être diffusé (émission d'un autre photon par le matériau, avec changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). Si le photon est diffusé de manière élastique par la molécule, c'est-à-dire si la longueur d'onde du photon émis est similaire à celle du photon incident, on parle de diffusion Rayleigh. En revanche si la diffusion est inélastique, l'énergie du photon émis est différente de celle du photon incident, et ce phénomène est appelé diffusion Raman. Comme ces processus sont intrinsèquement très faibles, des sources de lumière intenses telles que des lasers sont nécessaires. L'énergie émise lors de la diffusion Raman, en fonction de l'énergie incidente, est caractéristique des niveaux vibrationnels quantifiés de l'échantillon étudié, et la comparaison avec des spectres connus permet alors de caractériser les liaisons chimiques de celui-ci [16].

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareillage de spectroscopie Raman LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific, à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (laser à He - Cd), le dispositif étant équipé d'un filtre coupe-bande (filtre de notch) afin de supprimer la contribution de la diffusion Rayleigh. Un microscope optique, équipé d'un objectif x10, x 40 et x100, a été employé pour le positionnement précis des échantillons et la focalisation du spot laser sur leur surface. Les conditions expérimentales, à savoir une puissance laser de 32 mW et un réseau simple de 2400 traits/mm.



Figure 30 : Spectromètre Raman (HORIBA LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific) du CDTA.

II.2.4 La nano indentation

La nano indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces.

Lors d'un essai d'indentation, la déformation plastique s'étend bien au-delà de la profondeur de pénétration. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'une couche mince, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser environ 10% de l'épaisseur de la couche, car au-delà, l'influence du substrat n'est plus négligeable.

L'essai de la dureté repose sur l'application d'un pénétrateur à la surface de la couche à tester. Le pénétrateur ou l'indenteur peut se présenter sous différentes formes géométriques simples, sphères ou pyramides. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastiques et plastiques dans la zone de contact (figure 31)

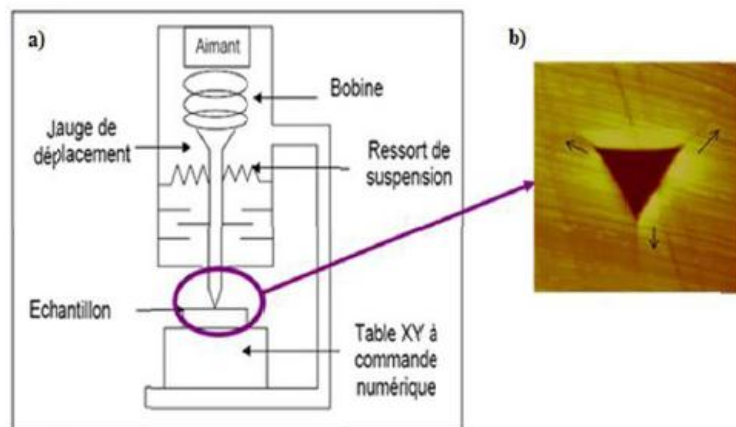


Figure 31 : a) Schéma du système de nano indentation, b) Empreinte d'indenteur Berkovich.



Figure 32 : Equipement de nano indentation (CSM) au CDTA.

Les deux principales propriétés mesurées sont le **module élastique (E)** et la **dureté (H)**. Le modèle le plus utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celui développé par Oliver et Pharr.

L'aire de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon est définie pour la mesure de la dureté et du module élastique par la relation :

$$A_c = 24,56 \cdot h_c$$

et

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{F_{max}}{S}$$

On détermine la dureté par :

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

et le module d'Young par :

$$S = \frac{dF}{dH} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c}$$

et

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

Avec :

E_r : Module réduit

E_i : Module de l'indenteur

E : module de l'échantillon

ν : coefficient de poisson

II.2.5 Caractérisation électrochimique

La corrosion est une réaction électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène de nature électrochimique. Les tests électrochimiques effectués sur l'acier 316L revêtu et non revêtu ont été réalisés au moyen d'un POTENTIOSTAT GALVANOSTAT de type PARSTAT 4000 (figure 34). Les résultats sont analysés à l'aide de VERSA STUDIO

Pour étudier le comportement électrochimique des couches déposées, les échantillons sont introduits dans une cellule électrochimique **en verre pyrex** à trois électrodes :

- une électrode de travail sur laquelle l'échantillon à étudier est fixé.
- une électrode de référence, elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail.
- une contre électrode constituée d'une tige pour permettre la circulation du courant.



Figure 33 : Montage électrochimique.



Figure 34 : Potentiostat et galvanostat (PARSTAT 4000) du CDTA.

Ces trois électrodes sont immergées dans une solution d'électrolyte contenant des substances oxydantes ou ioniques. Pour cette étude, l'électrolyte est la solution de **HANKS**, une solution qui va simuler un milieu physiologique : la salive. La composition chimique de la solution de HANKS est comme suit (tableau 9) :

Tableau 9 : Composition chimique de la solution de HANKS [11].

Composition	Quantité (g/l)
NaCl	8
KCl	0,4
CaCl ₂	0,18
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06
Na ₂ HPO ₄	0,06
KH ₂ PO ₄	0,06
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,1
NaHCO ₃	0,35
D-glucose	1

Chapitre III :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus de l'élaboration des couches minces ZrO_2 à différents taux d'oxygène O_2 . Nous exposerons les résultats des différentes caractérisations que nous avons effectuées, notamment :

- La microscopie électronique à Balayage (MEB)
- L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)
- La nano indentation
- La microscopie Raman
- La caractérisation électrochimique

Ceci nous permettra de formuler des recommandations desquelles peuvent découler des solutions et perspectives.

Rappelons que les dépôts de ZrO_2 sont effectués en plusieurs essais sur des substrats d'aciers et de silicium. Le paramètre que nous avons fait varier pour chaque essai est le taux d'oxygène.

III.1 Etude morphologie des couches minces ZrO_2

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Surtout que les propriétés physiques d'une couche mince sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

Nous avons donc utilisé les micrographies en coupes transversales des couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette façon de faire nous permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 10 nm, pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm.

Les micrographies de la figure 35 montrent les couches déposées en coupes transversales déposées en fonction du taux d'oxygène.

Les résultats du MEB obtenus après examen des échantillons de silicium revêtus par une couche de ZrO_2 en utilisant un capteur d'électrons secondaires (SEI) avec une énergie de 30 kV révèlent la présence de la couche ZrO_2 .

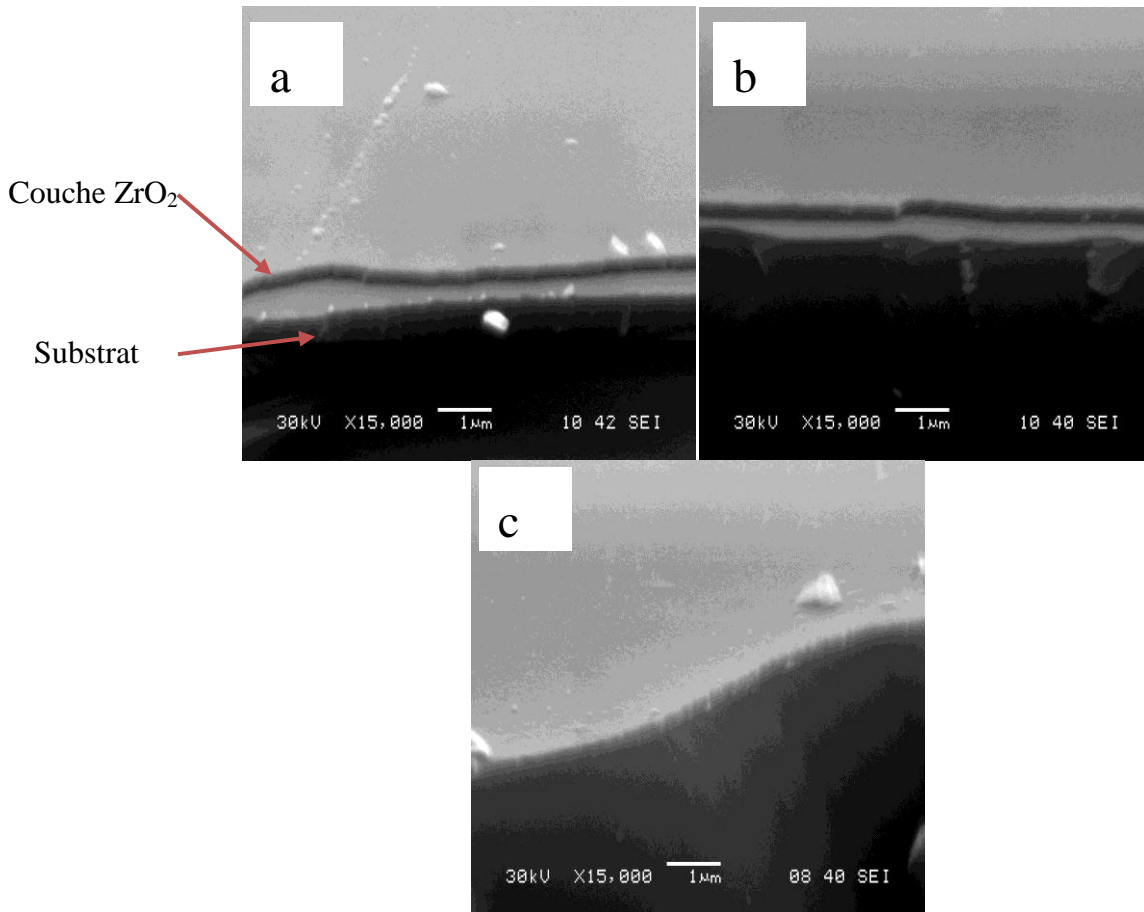


Figure 35 : Epaisseurs des couches ZrO_2 déposée avec : a) 10 % b) 20 % c) 40 % d'oxygène.

Les observations obtenues nous ont permis de déterminer l'épaisseur de différentes couches minces déposées à l'aide d'un logiciel « Visiomètre ». Ces épaisseurs sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Epaisseurs des couches ZrO_2 pour chaque taux d'oxygène.

Taux d'oxygène	Epaisseur
10 %	190 nm
20 %	220 nm
40 %	260 nm

On constate d'après les résultats obtenus par la mesure des épaisseurs que le taux d'oxygène a une influence sur cette dernière. L'augmentation du taux d'oxygène entrainait l'accroissement des épaisseurs.

Ensuite et afin d'étudier l'influence du taux d'oxygène sur la morphologie des couches minces de ZrO_2 déposées, nous avons eu recours à l'observation des couches par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons avec une énergie de 30 kV. Ces observations sont représentées sur la figure 36.

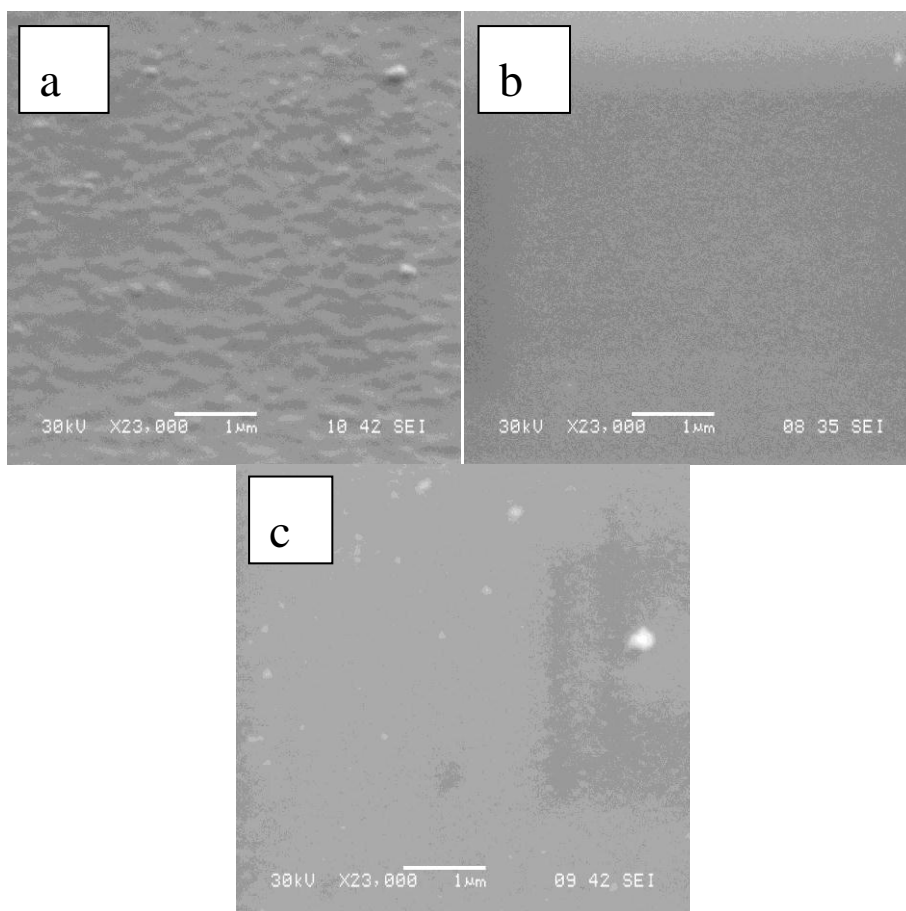


Figure 36 : Morphologies des surfaces de la couche ZrO_2 déposée avec : a) 10 % b) 20 % c) 40 % d'oxygène.

Les résultats des micrographies (Figure 35 et 36) pour les trois surfaces obtenues par le MEB montrent que les couches déposées sont uniformes et compactes.

- Une structure grossière pour 10 % d'oxygène, elle est colonnaire et granulaire avec présence des précipités. La couche mince ne présente aucune forme de porosité et aucun défaut de surface.
- Une structure fine pour 20 % d'oxygène. La surface est plus lisse avec une structure granulaire et colonnaire. La couche mince ne présente aucune forme de porosité et aucun défaut de surface.
- Une structure moins fine pour 40 % que celle de 20 % d'oxygène. La surface est colonnaire et granulaire avec présence des précipité. On constate qu'il y a présence des défauts de surface.

III.2 Etude structurale des couches de ZrO₂

III.2.1 Par diffraction des rayons X (DRX)

Les couches minces ZrO₂ déposées par pulvérisation magnétron, ont été analysées par la technique GIXRD (diffraction des rayons X en incidence rasante), sur un domaine angulaire 20°- 80°. Cette analyse a pour but d'étudier la structure cristallographique des couches et de mesurer la taille des cristallites. La Figure 37 représente les diffractogrammes enregistrés pour les couches de ZrO₂ déposées sous une pression de travail de 25 mTorr, une puissance de 250 W et la polarisation du substrat est de 0 V. Ces diffractogrammes montrent bien la cristallinité des couches déposées. Les phases présentes dans ces couches ont été identifiées en comparant les pics de diffractions avec ceux des fiches ASTM (normes publiés par l'American Society for Testing and Materials). Les pics du diffraction ont été identifiés à l'aide de logiciel « HIGH SCORE+ ».

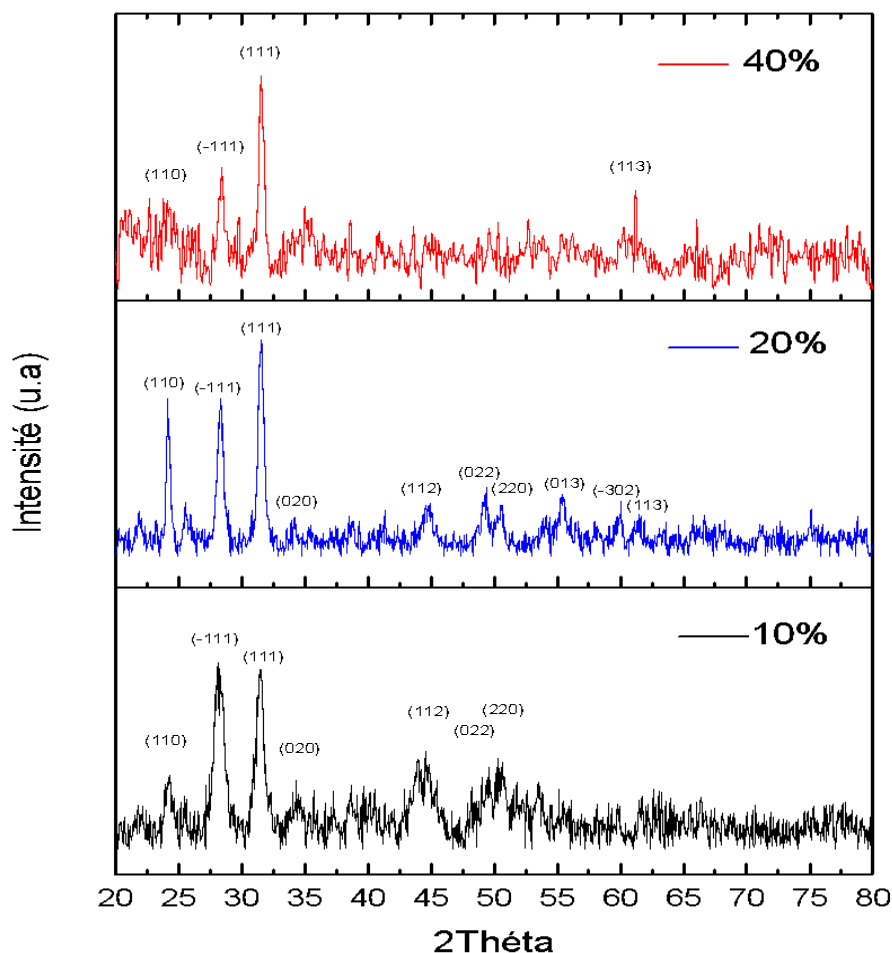


Figure 37 : Diffractogrammes des couches de ZrO₂ en fonction du taux d'oxygène.

Les résultats montrent que la cristallisation des couches ZrO_2 se fait sous la forme de la phase monoclinique. La présence de plusieurs pics de diffraction bien définis montre la bonne cristallisation des couches de m- ZrO_2 .

Les paramètres cristallographiques de la couche de zirconne sont présentés dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Paramètres cristallographiques de la couche ZrO_2 déposée.

a (Å)	5,1505
b (Å)	5,2077
c (Å)	5,3164
α (°)	90
β (°)	99,2230
γ (°)	90
Densité calculée (g/cm ³)	5,81
Volume de la maille (10 ⁶ pm ³)	140,75
Multiplicité Z	4

Pour les trois taux d'oxygène, il n'y a que le ZrO_2 en phase monoclinique. Ce qui change est l'orientation.

- Pour 10 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (-1 1 1) et (1 1 1)
- Pour 20 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (1 1 1)
- Pour 40 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (1 1 1).

III.2.2 Par spectroscopie Raman

Dans ce travail, nous avons également enregistré des spectres Raman des différentes couches déposées de ZrO_2 . Ces spectres ont principalement été utilisés pour affirmer les résultats obtenus par l'analyse DRX.

La figure 38 représente les spectres Raman enregistrés pour les trois couches de ZrO_2 déposées par pulvérisation magnétron. Ces spectres montrent qu'ils sont équivalents pour les trois conditions de dépôt sauf que l'intensité diffère.

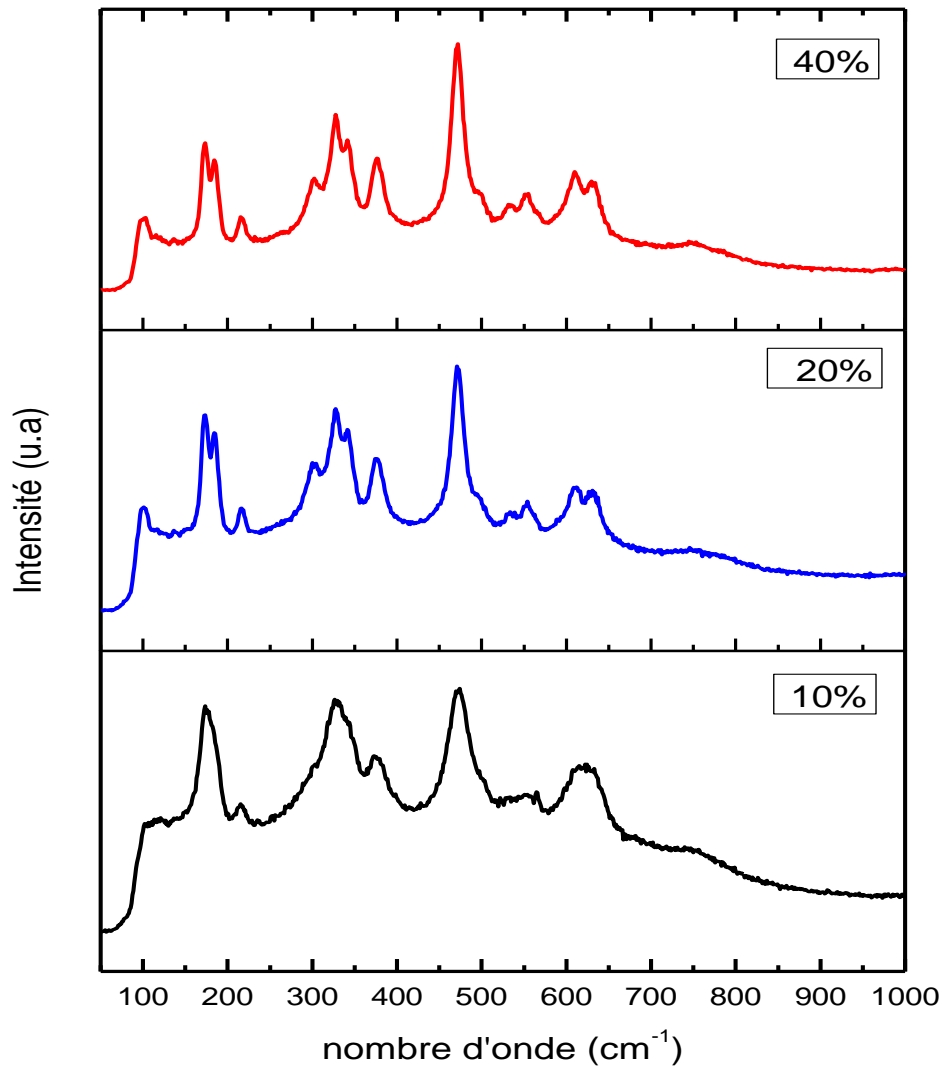


Figure 38 : Spectres Raman des couches de ZrO_2 en fonction du taux d'oxygène.

Ensuite, nous les avons comparés à la base de données du spectromètre Raman que nous avons utilisé. Un exemple de cette comparaison avec le spectre « RHX #308; Zirconium oxide » qui correspond à la phase monoclinique de ZrO_2 est donné sur la figure 39. Cette comparaison confirme la présence de la phase monoclinique de ZrO_2 . Mais révèle la présence de la phase tétragonale de ZrO_2 .

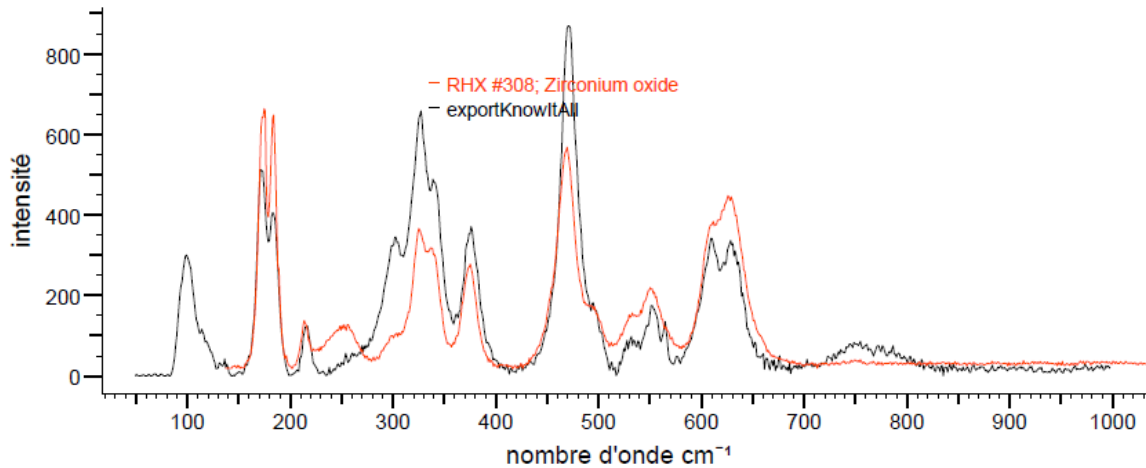


Figure 39 : Spectre des couches ZrO₂ déposées (noir) et le spectre de ZrO₂ de la base de données (rouge).

III.3 Propriétés mécaniques

Les essais de nano indentation ont été effectués sur les substrats d'acier inox 316L après dépôt de ZrO₂ à différents taux d'oxygène. Une charge progressive de **1 à 10 mN** à été appliquée dans différentes régions du substrat. Afin de mesurer la dureté de la couche mince sans l'influence des propriétés du substrat, il est important de prendre en considération les résultats obtenus à une profondeur de 10% de l'épaisseur de la couche.

La figure 40 illustre l'évolution de la pénétration en fonction de la force appliquée au cours d'un cycle de charge et décharge. Sur cette figure 40, nous constatons qu'effectivement la plus grande profondeur enregistrée était d'environ 100 nm pour la couche déposée avec un taux de 20% d'O₂. La profondeur la plus faible de 34 nm a été obtenue pour la couche déposée avec un taux de 10 %.

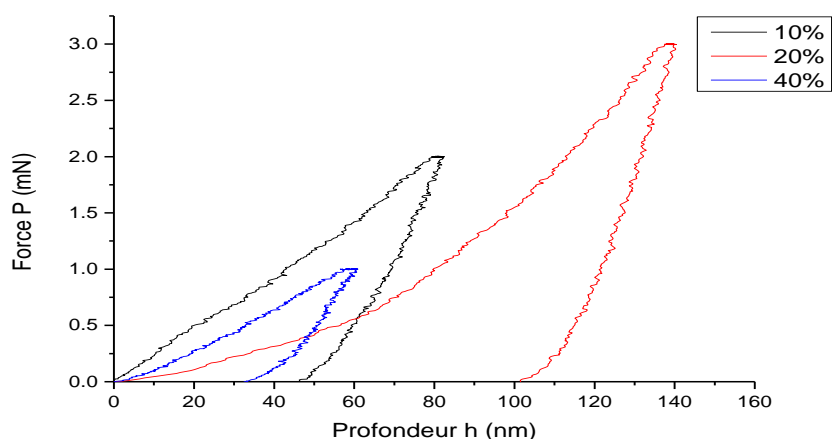


Figure 40 : Courbes de pénétration de l'indenteur dans les couches minces à différents taux d'oxygène.

Pendant l'essai, la courbe effort-pénétration obtenue présente une boucle d'hystérésis composée de deux phases consécutives : une montée correspond au chargement et une descente liée au déchargement. La mesure de la force en fonction de la pénétration permet de déterminer la dureté et le module d'élasticité du matériau. Les deux caractéristiques mécaniques qui sont la dureté et le module de Young des couches minces de ZrO_2 ont été déterminées par un nano-indenteur de marque CSM sous une charge de 1 mN avec une vitesse de décharge de 2 mn/min, un taux d'acquisition de 10Hz et coefficient de poisson de 0,3. La figure 41 représente l'effet du taux d'oxygène lors du dépôt sur la dureté et le module de Young des couches de ZrO_2 .

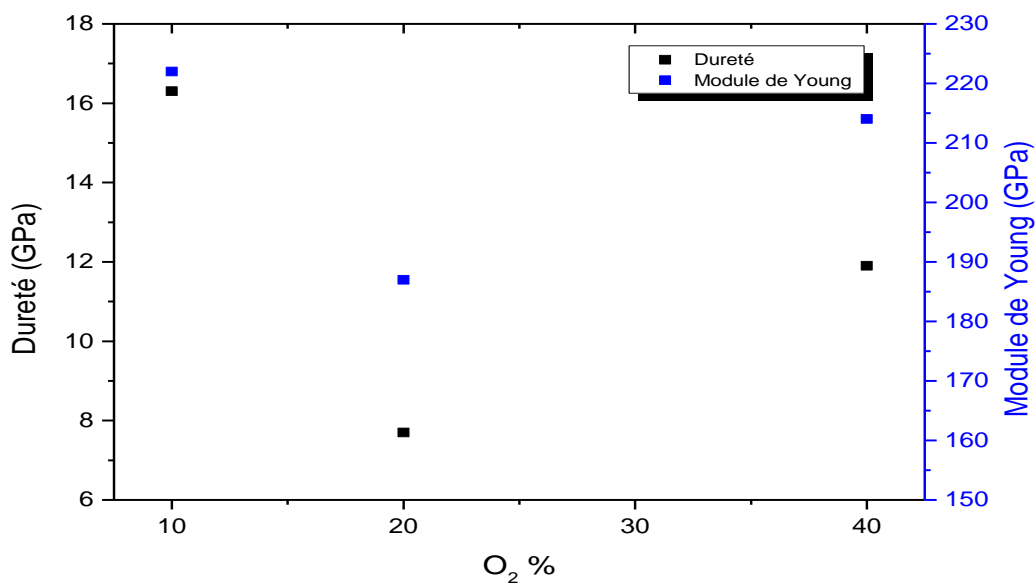


Figure 41 : Evolution de la dureté et du module d'Young des couches de ZrO_2 en fonction du taux d'oxygène.

Nous constatons que la dureté est maximale à 10 % d'oxygène, 16,3 GPa, puis elle diminue jusqu'à 7,7 GPa pour 20 % d'oxygène et enfin elle augmente jusqu'à 11,9 GPa pour 40 % d'oxygène. Le résultat le plus important est que dans les trois cas, la dureté est plus importante que celle du substrat sans dépôt à savoir l'acier inoxydable 304L non revêtu (3.2 GPa).

Le même comportement est observé pour l'évolution des valeurs du module de Young. La valeur du module de Young est maximale pour 10 % d'oxygène, 222 GPa puis elle diminue jusqu'à 187 GPa et remonte à 214 GPa.

Ces valeurs de dureté et de module d'Young que nous avons obtenu sont équivalentes à celles obtenues par d'autres équipes de recherches que nous avons présentées sur le Tableau 12. Notons que nos valeurs de dureté sont plus importantes que celles obtenues par l'équipe de Zalnezhad [21].

Tableau 12 : Dureté et module d' Young Module de ZrO₂.

	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)
Présent travail	7,7-11,9	187-214
Zalnezhad [21]	2.87-6.34	108-218
Vlček et al.[22]	9-16	125-166
Zhang et al.[35]	10	219
Goedicke et al.[36]	12.3	173

Il est bien connu que l'usure ne dépendait pas que de la dureté des matériaux, mais que le rapport dureté/ module d'Young était l'indice de plasticité qui décrirait mieux le comportement d'usure d'une couche. Aussi, la résistance à la déformation plastique est une propriété mécanique intéressante pour le matériau déposé exprimée par le rapport H^3/E^2 . Ce rapport représente la capacité du matériau à résister à la pénétration sous une charge et à répartir la charge appliquée dans le volume de la couche. Il permet de retarder la déformation plastique si la valeur de ce rapport est importante [25]

Dans ce travail, nous avons donc déduit les rapports H/E et H^3/E^2 des couches minces de ZrO₂ en fonction du taux d'oxygène que nous avons regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : H³/E² et H/E en fonction du taux d'oxygène.

Taux d'oxygène	H³/E²(GPa)	H/E
10	0.07	0.09
20	0.04	0.01
40	0.06	0.04

Nous notons aussi que les valeurs obtenues pour H^3/E^2 dans ce travail, sont proches des valeurs habituellement obtenues pour les matériaux covalents durs comme le WC, TiC, CrN, ZrC, B₄C ($0.02 \leq H^3/E^2 \leq 0.33$; 0.91 GPa étant la valeur la plus importante pour le diamant). [26].

III.4 Etude électrochimique

Afin d'étudier le comportement électrochimique corrosif des couches minces ZrO₂ déposées sur l'acier inoxydable 316L, on a effectué des tests électrochimiques dans une

solution physiologique simulée à la salive (solution HANKS) à 37 °C. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes potentiodynamique $E = \log(i)$ dans un repère semi logarithmique (figure 42).

Les paramètres électrochimiques ont été obtenus par extrapolation des droites de Tafel pour chaque courbe de la figure 42 .Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion I_{corr} représentent le point d'intersection de la pente cathodique (β_c) et la pente anodique (β_a).

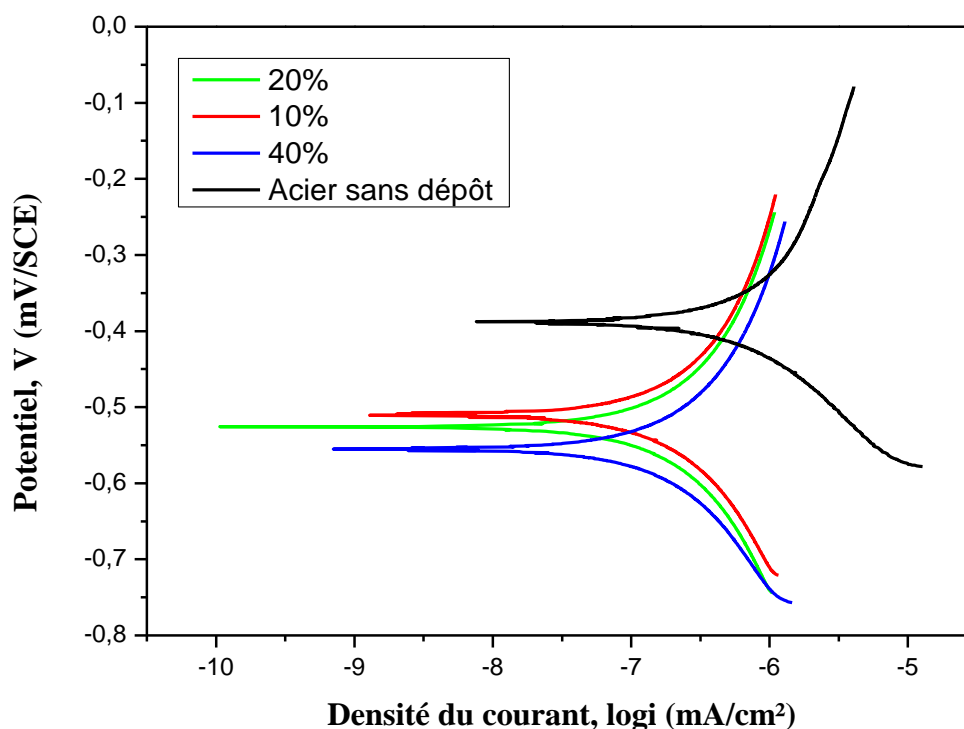


Figure 42 : Courbes des tests électrochimiques des couches ZrO_2 dans la solution de HANKS pour différents taux d'oxygène.

Les différents taux d'oxygène ont permis la diminution des courants corrosifs I_{corr} . La valeur la plus petite est, selon les résultats présentés au tableau 14, celle de $86.565 \text{ nA.cm}^{-2}$ pour 20 % d'oxygène. Notons que les valeurs obtenues sont **trois fois** plus petites de celle de l'échantillon non revêtu.

Une densité de courant plus faible s'explique par la diminution du taux de corrosion des échantillons revêtus en ZrO_2 . Cette diminution du taux de corrosion est due à la structure cristalline des couches obtenues.

Tableau 14 : Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons étudiés dans la solution HANKS.

Echantillon	(O ₂ /O ₂ +Ar)*100	E _{corr} (mV)	I _{corr} (nA.cm ⁻²)	Pe (%)
Réf (316L)	-	-550.884	275.757	-
Ech1	10	-516.407	92.09	66.6
Ech2	20	-494.069	86.565	68.6
Ech3	40	-533.006	89.429	67.5

Notons que *Pe* est l'efficacité protectrice donnée par [20]:

$$Pe (\%) = 100 (1 - i_{corr} / i^{\circ}_{corr})$$

i_{corr} et *i^o_{corr}* indiquent la densité du courant de corrosion par la présence et l'absence du film respectivement.

Même si le courant de corrosion est plus faible dans tous les cas par rapport à celui du substrat sans traitement, nous noterons que l'efficacité protectrice est autour d'une valeur moyenne de 67%.

Ces résultats montrent aussi la relation entre la structure observée et la résistance à la corrosion. La structure obtenue avec un taux de 20 % lors du dépôt avait une structure très fine et homogène et c'est pour ça elle est la plus résistante à la corrosion.

Par contre Les deux autres structures (celle de 10 % et 40 %) avaient des précipités qui ont influencé sur la résistance à la corrosion

Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude a été entrepris avec un double objectif : l'optimisation du réacteur plasma de pulvérisation réalisé au CDTA pour l'augmentation des performances et de la fiabilité des couches minces déposées pour des applications biomédicales. Les exigences croissantes en la matière imposent des efforts de recherche et de développement axés sur la mise au point et la qualification des couches (inertie) dans un milieu biologique.

Pour l'élaboration de ces couches de ZrO_2 sur de l'acier, nous avons utilisé une cible de zirconium et un mélange gazeux d'argon et d'oxygène. Nous avons fixé la distance inter électrode à 40 mm, la puissance à 250W, la pression de travail à 25mTorr, un temps de dépôt de 60 minutes, et la polarisation du substrat de 0 V.

Après leur élaboration, les couches ont subi une série de caractérisation structurale, morphologique, mécanique et électrochimiques en utilisant respectivement la diffraction X, la microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman, la nano-indentation et enfin par polarisation électrochimique dans un milieu biologique simulé: « Solution HANKS».

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont :

- Les observations au MEB des surfaces des dépôts montrent une structure colonnaire et granulaire, la surfaces est plus fine à 20 % d'oxygène. Les épaisseurs des couches de ZrO_2 obtenues sont comprises entre 190 et 260 nm.
- L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) des couches étudiées a révélé que les couches obtenues étaient toutes cristallines de phase monoclinique. Nous avons remarqué que l'orientation préférentielle varie en fonction du taux d'oxygène :
 - Pour 10 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (-1 1 1) et (1 1 1)
 - Pour 20 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (1 1 0), (-1 1 1) et (1 1 1)
 - Pour 40 % d'oxygène, l'orientation préférentielle est selon (1 1 1).
- La spectroscopie Raman a confirmé la présence de la phase monoclinique mais a révélé aussi une autre phase de ZrO_2 ; la phase tétragonale.
- L'étude des propriétés mécaniques a montré que les couches à 10 % et 40 % sont plus dures et ont les modules d'Young les plus importants. Les valeurs du module d'Young sont comprises entre 187 et 222 GPa, quant aux valeurs de la dureté, elles sont comprises entre 7,7 et 16,3 GPa.
- Enfin l'étude électrochimique des dépôts de ZrO_2 , a indiqué que le comportement de protection dépendait fortement des conditions de dépôt. La meilleure résistance a été plus intéressante pour les couches déposées avec un taux d'oxygène de 20 %.

En conclusion, ces résultats démontrent de façon claire les performances (mécaniques et électrochimiques) des couches ZrO_2 déposées par pulvérisation magnétron et confirment aussi la validité de notre approche dans l'utilisation du ZrO_2 comme couche barrière.

Nous estimons aujourd'hui, et grâce au développement des sciences et de la technologie, que la majorité des patients pourraient avoir des implants biomédicaux, pour une longue durée à un prix raisonnable.

Il est à noter aussi que cette étude utilisant ZrO_2 n'est que le début de recherche dans ce domaine. Il reste encore des choses à entreprendre comme l'influence de la puissance, la pression, le temps de dépôt sur les propriétés des couches de ZrO_2 .

En termes de perspectives, il reste néanmoins à étudier le comportement biologique de ces couches in vivo et in vitro.

Bibliographie

- [1] M. Allal et A. Boutous, *Structures et propriétés des biomatériaux* . 2015.
- [2] R. Schmidt, *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques : applications en médecine et biotechnologie*, 1ère édition, vol. 7. Suisse: PPUR presses polytechniques, 1999.
- [3] H. Teng, *Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry*, *Appl. Sci.*, vol. 2, n° 2, p. 496-512, mai 2012.
- [4] G. Mayer, *Evaluations physico-chimiques et biologiques de polyéthylène téréphtalate (PET) après traitement de surface par irradiations LASER en vue d'applications biomédicales*, Doctorat, Université du Droit et de la Santé - Lille II, 2007.
- [5] Poudre Hydroxyapatite, HYDROXYAPATITE, Hydroxyapatite powder, Hydroxyapatite plasma spray, Hydroxyapatite bone substitute, HAP powder, coating hydroxyapatite, HAP coating, HA coating, HA powder, ISO 13779. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.s-a-i.net/fr/hydroxyapatite>. [Consulté le: 31-mai-2018].
- [6] S. D. Garcia, *Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse: vers l'identification des sites actifs*, doctorat, 2012, l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE.
- [7] M. A. Gueboukha et F. Boucharif, *Propriétés tribo-mécaniques et optiques des couches minces Al-Si* , ingéniorat, École Nationale Polytechnique, 2016.
- [8] *Les matériaux absorbeurs pour photopiles solaires en couches minces*, p. 11.
- [9] B. Mazeres, *Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium*, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2013.
- [10] G. Moulin, J. Favergeon, et G. Beranger, *Zircone Céramique fonctionnelle, Technique de l'ingénieur*, vol. Base documentaire : TIB606DUO. Paris, France, p. 13, 10-oct-2008.
- [11] S. Bedja et F. Boullaras, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZrO₂ déposées par pulvérisation magnétron*, master, USTHB, 2017.
- [12] H. Hiroaki, M. Schlesinger, et M. Erik, Éd. *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*, vol. 3. ASM International, 2016.

- [13] M. Lasserre, *Modélisation des phénomènes de corrosion du Zircaloy-4 sous mélanges oxygène-azote à haute température*, doctorat, Ecole Nationale supérieure des mines Saint-Etienne, 2013.
- [14] Chapitre I. Généralités sur les revêtements PVD. [en ligne] (<http://www.institut-numerique.org/chapitre-i-generalites-sur-les-revetements-pvd-519f4d0084f4f>).
- [15] Y. Benlatreche, *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe*, doctorat, Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [16] J. Tranchant, *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post ionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone*, doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [17] A. Morilhat, *Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif*, doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [18] T. Ayguavives, *Dépôt de films minces ferroélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ par pulvérisation cathodique RF magnétron*, doctorat, Université de Paris sud, 1999.
- [19] A. Tabet, *Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*, magistère, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [20] F. Mahmoudi, *Etude et synthèse des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation magnétron*, master, USTHB, 2017.
- [21] E. Zalnezhad, *Effect of structural evolution on mechanical properties of ZrO₂ coated Ti-6Al-7Nb-biomedical application*. Applied Surface Science 2016; 370:32-9.
- [22] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, J. Kohout. *Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films*. Vacuum 2015; 114:131-41.
- [23] J. Zhang, Oganov AR, X. Li, H. Dong, Q. Zeng. *Novel compounds in the Zr-O system, their crystal structures and mechanical properties*. Physical Chemistry Chemical Physics 2015;17:17301-10.7
- [24] K. Goedicke, J-S Liebig, O Zywitzki, H. Sahm. *Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO₂ coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS)*. Thin Solid Films 2000;377:37-420

[25] S.-R. Jian, I.-J.Teng, P.-F.Yang, Y.-S.Lai, J.-M.Lu, J.-G.Chang, S.-P.Ju, *Surface Morphological and Nanomechanical Properties of PLD-Derived ZnO Thin Films*, *Nanoscale Research Letters*, 3 (2008) 186.

[26] I. Rahil, *Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron*, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ParisTech - Centre de Cluny, ENSAM, (2013).